

蒽醌法过氧化氢生产新工艺的工业应用

杨贻平

柳州化工股份有限公司鹿寨分公司 广西 柳州 545600

摘要: 过氧化氢是一种绿色氧化剂, 广泛使用在化工领域之内, 目前在工业生产过程中进行过氧化氢生产的方式主要是蒽醌法, 这种生产工艺是将载体和溶剂按照一定的比例组成工作液, 使用蒽醌来混合成为载体, 与重芳烃、磷酸三辛酯以及醋酸邻甲基环己酯等混合成为溶剂, 工业上按照氢化、氧化以及萃取的处理顺序进行循环而产生双氧水。在氢化工序中工作液在催化剂的作用下产生反应而得到液体; 氧化程序和氧气反应得到氧化液。文章的主要讨论蒽醌法在过氧化氢生产中的工业使用, 论述在该生产中存在的缺陷和不足, 提出解决措施。

关键词: 过氧化氢; 蒽醌法; 生产新工艺; 应用

Industrial application of a new process for hydrogen peroxide production by anthraquinone process

Yang Yiping

Luzhai Branch of Liuzhou Chemical Industry Co., LTD., Liuzhou, Guangxi 545600

Abstract: Hydrogen peroxide is a kind of green oxidants, widely used in the field of chemical industry, at present in the industrial production of hydrogen peroxide production way is mainly anthraquinone method, the production process is the carrier and solvent according to certain proportion of working liquid, using anthraquinone to blend into the carrier, with heavy aromatics, three trioctyl phosphate and adjacent cyclohexyl methyl acetate as solvent, mixed In industry, hydrogen peroxide is produced by recycling in the order of hydrogenation, oxidation and extraction. In the hydrogenation process, the working liquid reacts under the action of catalyst to obtain liquid; The oxidation process reacts with oxygen to produce an oxidizing solution. This paper mainly discusses the industrial application of anthraquinone method in hydrogen peroxide production, discusses the defects and deficiencies in this process, and puts forward the solutions.

原本的蒽醌法过氧化氢生产装置存在产能低的情况, 因此在工作液当中添加一部分化学物质, 选择新型高活性和高选择性催化剂改造相关的设备能够显著提高产能, 这也是新时期人们在关注这一技术运用之后提出来的解决措施。作为工业生产和现实生活中运用的常见技术, 在生产中涉及各种循环流程, 需要使用各种工序, 而作业中的影响因素也比较多, 如溶液、萃取后的液体残留等等, 这些都需要在作业中高度关注。

1 传统的蒽醌法过氧化氢生产过程

在生产过氧化氢的时候, 选用蒽醌法工艺, 将载体以及溶剂按照比例组成工作液, 使用 2-乙基蒽醌、戊基蒽醌以及重芳烃、磷酸三辛酯等混合, 按照氢化氧化、萃取的处理顺序进行循环。萃取后还要进行后处理工序, 萃取后剩余的液体经过脱水、除过氧化氢以及降解物, 之后再进入到工作液储槽当中, 实现一次生产循环。在生产中萃取之后的工作液中会残留过多的过氧化剂, 这会影响到氢化催化剂的活性。而且过氧化氢有很容易被分解的特征, 因此分解出来的氧气

会在塔内聚集, 存在安全隐患。水分也会对氢化反应产生负面影响, 主要是影响到钨催化剂活性。当工作液循环次数不断增加, 蒽醌类物质会形成各种各样的降解物, 导致工作液产生变化而影响到系统的稳定与可靠^[1]。所以在工业生产过程中进行萃取后的工作液处理十分重要。目前蒽醌法过氧化氢工艺处理的一般可以使用聚集分离、碱液处理等等, 也可以将两种以上的工艺结合起来生产。碱液处理中使用碳酸钾和氢氧化钠这一类碱性物质来作为处理剂, 浓碱液会自上而下进入到充满碱性物质的填料层, 进入后实现过氧化氢的分解脱水以及再生。从碱性塔顶部进入的液体会随着沉降器分离的碱液进入到装填有活性氧化铝的白土床, 实现进一步的净化。随着操作工艺不断循环, 浓碱液被稀释, 稀释后的碱液会被定期放出, 如果碱液是碳酸钾水溶液的时候可以经过蒸发器循环处理再次使用, 如果是氢氧化钠水溶液则直接排出系统, 在生产中需要根据碱液的实际消耗情况来对塔中补充新鲜的碱液。目前工业上的碱类主要是填料塔, 这一类的操作也明显的不足, 比如碱塔和碱沉降器的体积庞大, 所以处理单元会停留大量的工作液, 这一类液体当中有很多的碱, 而沉

降器不能将其完全分离,所以在白土床的处理工序中活性氧化铝的消耗量增多,存在十分明显的安全隐患。工作液在碱液当中难以充分混合,导致工作液和碱液之间的接触不充分,也就影响到生产过氧化氢的脱水 and 降解工艺^[2]。使用传统手段增强工作液与碱液之间的接触,会让两者产生乳化现象难以分离,会给后续的碱沉降带来困难。在这种情况下人们纷纷展开对这一个方面的研究。在 2021 年,我国研制出一种带碱液分配器的干燥塔,该技术采取液体喷射的方式促进碱液和工作液之间的接触,提高了处理量,但是对塔本身体积的降低并不明显。随后人们进行研究,研制出一种蒽醌法制双氧水工艺的碱液分离设备,使用正反交错叠罗的博文填料来满足碱液的聚集,但是关于这一个方面的研究并没有取得理想的成绩,具体研究还将在今后持续深入展开^[3]。

2 蒽醌法过氧化氢生产工艺的技术进步

从 20 世纪 80 年代初期我国就开始过氧化氢的批量生产,开发出蒽醌法工艺,投入生产之后在短短的二十多年时间之内,国内的过氧化氢生产能力得到大幅度的提升。尤其是蒽醌法生产新工艺和新技术的不断研发和创新,让我国的过氧化氢的行业综合技术水平整体上实现突飞猛进。技术上的进步主要体现在几个方面:第一,开发出反应器,这是基于对大量 Pd/Al₂O₃ 催化剂的制备和研究,并且不断淘汰单套设备生产能力小的设备,结合需要建设配套的催化剂配置工序,整个流程生产复杂,操作性和安全性能强大,这让大规模的过氧化氢生产装置的建设以及发展成为可能。并且随着时代的变化而进行不断的优化。第二,改进工作液配置,在生产中工作溶液是在制作釜中分批配置,用芳烃泵将重芳烃槽内蒸馏过的芳烃松紧釜内,测定体积量,磷酸三辛酯、四丁基脲通过泵送进入到配置釜之内,将这些工作液也按照比例加入到工作液配置釜之内,将计量的 2-乙基蒽醌由配置釜加入,进行搅拌,在夹套和盘管内通入蒸汽,加热,从而加速 2-乙基蒽醌的溶解。第三,综合的生产工艺和管理水平显著提升,在具体的生产中随之出现了自动化控制、安全控制和环境保护等诸多产品控制体系,并且在不断的发展中引进先进的技术理念,整体上提高了我国过氧化氢的生产和管理水平。但是随着时代不断发展国内涌现出很重的重大工艺技术改造,虽然在近年的发展中国过氧化氢行业发展几乎遇到瓶颈,建设规模不断扩大,但是在整体工艺技术上的突破和创新十分有限,在这种情况下需要重视新技术的研究使用^[4]。

3 蒽醌法过氧化氢生产新工艺的工业应用

某化工集团有限公司在原本蒽醌法过氧化氢生产基础

上改造设备,将原本的生产装置扩产,并且进行催化剂装填、氮气置换和气密实验,之后进行投产运行,效益良好稳定性好,各种消耗指标均达到了设计的要求。该装置最显著的特征是在工作液当中添加 2-甲基环己基醋酸酯来提高反应载体的溶解度,采取新型氧化塔技术和选择比较高活性的催化剂,选择新型的氧化塔让加氢反映在温和的状态下进行,在氧化塔内部填装高效的气液填料提高氧化吸收率,改进结构设计让萃取效率提高到 30%以上,工作液后处理选择符合工艺来降低液体中的含水量。

3.1 蒽醌法过氧化氢生产新工艺中的工作液后处理工艺

结合现阶段最新研究来看,蒽醌法生产过氧化氢的工作液后处理涉及多个设备,分别是纤维膜碱塔、碱沉降器与蒸发器、碱液与工作液贮槽、白土床。萃取工序后想工作液来到碱贮槽中,经过碱塔之后进行充分的反应,反应后的工作液与稀碱液从塔中进入到沉降器之内并且实现快速分离的,最后稀碱液进入到沉降器后进入蒸发器,最后脱除水分形成浓碱液,浓碱液再次进行生产的循环。而这里使用的纤维膜碱塔能够促进工作液和碱液之间的传质,处理后的水分和过氧化氢溶液效益良好,降解再生的作用十分明显。纤维膜碱塔具备十分显著的优势,降低传质的阻力,工作液当中水分脱除和过氧化氢的分解都可以取得有效的作用,避免工作液和碱液之间产生反应并且乳化,两者分离速度很快。创新的关键在于人们考虑到在油水两相的接触位置装填纤维丝促进两相的接触和传质,但是也要保证两相为非弥散态传质,方便两者的分离^[5]。

3.2 蒽醌法过氧化氢生产新工艺中的再生工艺

在以往生产中,进行蒽醌法生产的操作方式是使用固定床反应器,在内部填充 Pd/Al₂O₃ 催化剂,工作液以及氢气从反应器的顶部加入其中,并且进行连续加氢,蒽醌工作液周期加入。这种方式和连续进料操作相比提高了工作液的转化效率,降低了降解率。但是工作液比较先进,在工业上要确保长期的运转比较困难,与后续的氧化、萃取和后处理工艺结合起来十分困难,再生产能力很低。新时期工业不断发展,对双氧水需求量不断提升,所以人们通过改进固定床加氢反应工艺来提高双氧水装置的生产效率,改进工作液质量水平以及优化固定床反应器,从而延长催化剂的使用寿命。基于这一方面的考虑,人们研究出一种蒽醌法生产双氧水工艺中工作液的再生流程,使用溶胶凝胶法制备多孔中空纳米微球,将其进行浸渍沉积,得到 MgOCaO/γ-Al₂O₃ 纳米微球,表面上掺杂了 MnO₂ 的 SiO₂ 包覆,再选择硅烷偶联剂

进行改性处理,与有机胺中的氢键进行改性处理,之后,与田菁粉、氧化钠、水均匀混合之后制备成条状,等待其干燥,干燥之后的速物质平铺在再生床上面。在蒽醌法制备生产作业的时候,将工作液再次通过再生床,同时抽负压,进行循环再生^[6]。

3.3 蒽醌法过氧化氢生产触媒再生循环

化工领域内的再生循环系统包含再生冷却器,入液口通过管道联通塔,让再生冷却器的出液口连接到再生计量槽,槽口的出口部分分成两路,一路连接到配置釜,另一路的联通再生循环泵的入液口,出液口联通到配置釜、再生过滤器、管道和再生过滤器的管路汇合,最终进入到氢化塔。蒽醌法双氧水生产触媒再生循环系统的研究是进行氢化塔中的触媒再生,这种特征是再生循环系统主要是再生冷却器,这种冷却器入液口通过控制阀的管道联通的氢化塔,再生冷却器的出液口连接到再生计量槽,这些计量槽的出口为两路。这种发明主要是克服技术中的不足,在研究方面通过增加再生冷却器、再生计量槽以及循环泵、再生过滤器等等,组成循环系统,使用热的芳烃来进行触媒的循环浸泡,将触媒吸附的氢蒽醌和蒽醌降解物进行有效的溶解以及分离。使用热的脱盐水来进行循环浸泡,将触媒中吸附的碱液溶解分离出来,配合再生过滤器并且去除氧化铝粉、破碎的触媒粉以及

瓷球等等,尽可能减少触媒的损伤,提高再生触媒的活性,能够延长触媒的使用寿命。

3.4 新工艺改造要点

新时期立足现状来看,过氧化氢装置需要积极进行改造和创新,在实际运行当中的,重视对工作液的处理。考虑到催化剂的消耗,尽可能使用各种先进技术研制出新型催化剂,采用浸渍法制备催化剂,催化剂在使用之前尽量进行活化处理。另外,重视对关键设备的改造,改造氢化塔,使用现代化的技术加以改造和创新,使用气液分离段的氧化塔,这种技术能够进行改善、完善,除此以外重视进行萃取设备的改造,并且进行复合工艺的研发和处理。

参考文献:

- [1]孙丹宇,柴春玲,沈冲,等.蒽醌法过氧化氢生产工艺中氢效分析偏差影响因素探讨[J].化学推进剂与高分子材料,2022,20(5):5-5.
- [2]陈拥军,王庆忠,张三华,等.蒽醌法制双氧水加氢催化剂EK-III的研制及工业应用[J].石油炼制与化工,2021,52(6):5-5.
- [3]黄娟娟,黄瑞,井文杰,等.蒽醌法过氧化氢生产工艺中氧化尾气回收处理技术研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2021(006):019-019.