

蒽醌法酸碱交替固定床过氧化氢 生产工艺改造方向

远亚群*, 周欢, 仝育婷, 秦飞
(中国化学品安全协会, 北京 100029)

摘要: 蒽醌法酸碱交替固定床过氧化氢生产工艺被列为落后淘汰工艺, 而我国又是过氧化氢生产大国, 80%以上的现有生产装置采用该工艺。面对我国过氧化氢生产装置大面积的改造提升, 探索了蒽醌法酸碱交替固定床过氧化氢生产工艺的改造方案, 通过对比不同工艺的投资成本、生产成本、工艺指标、设备布置、安全水平等方面的优劣及改造方案的可行性, 得出蒽醌法全酸性固定床过氧化氢生产工艺将是未来改造的主流方向。

关键词: 蒽醌法; 酸碱交替; 全酸性; 固定床; 流化床; 过氧化氢; 生产工艺

中图分类号: TQ123.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0247-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.042

Renovation direction for anthraquinone-route hydrogen peroxide production process using an acid-base alternating fixed bed

YUAN Ya-qun*, ZHOU Huan, TONG Yu-ting, QIN Fei
(China Chemical Safety Association, Beijing 100029, China)

Abstract: The anthraquinone-route acid-base alternation fixed bed hydrogen peroxide production process is listed as an outdated elimination process in China, while China is a big hydrogen peroxide production country in the world. More than 80% of the existing production plants in China use this process. In view of China's most existed hydrogen peroxide production plants that need to be renovated, a renovation scheme is explored for anthraquinone-route acid-base alternation fixed bed hydrogen peroxide production process. Through comparing the advantages and disadvantages of different processes in terms of investment cost, production cost, process index, equipment layout and safety level, and analyzing the feasibility of the renovation scheme, it is concluded that the anthraquinone-route full acid fixed bed hydrogen peroxide production process represents the mainstream direction for the renovation in the future.

Key words: anthraquinone-route; acid-base alternation; holoacidity; fixed bed; fluidized bed; hydrogen peroxide; production process

2024年3月8日, 应急管理部印发了《淘汰落后危险化学品安全生产工艺技术设备目录(第二批)》的通知^[1]。由于酸碱交替固定床工艺容易导致过氧化氢误入碱性环境导致急剧分解爆炸, 被列为淘汰工艺技术第一项。按照淘汰目录的要求, 新(扩)建项目禁止采用酸碱交替固定床生产工艺, 应优先采用流化床工艺。对于现有装置而言, 代替的技术为流化床、全酸性固定床或其他先进的过氧化氢生产工艺。2024年全国各地区过氧化氢价格持续下跌, 虽然各企业在原料来源、生产工艺控制、产品销售渠道有所不同, 但大部分企业的销售价格已趋近成本价格。面对终端销售价格低迷, 很多酸碱交替固定床工艺企业在选择提升改造的方案时, 会青睐投资额度小、改造周期短的全酸性固定床方案。

据不完全统计, 我国的酸碱交替固定床的过氧化氢生产装置超过了100余套、产能超过1500余万t, 约占总产能的60%以上。面对如此大规模的

提升改造, 必须有安全可靠的改造方案作为指引, 否则会影响我国过氧化氢产能结构分布的动荡, 或者改造技术方案不成熟导致安全事故发生。因此, 提升改造工作需严谨推进。

1 生产工艺对比

当前, 国内外95%以上的生产装置采用了蒽醌法过氧化氢生产工艺, 该工艺主要分为固定床和流化床2种。流化床生产工艺作为国外过氧化氢生产的主流工艺, 相较于国内主流的固定床生产工艺有着明显的优势。一是粉末状的钨催化剂使得相界面面积大幅提升, 显著提升催化效率的同时还使得反应传质传热更加均匀, 降低了蒽醌降解物产生的速率^[2]。二是塔径尺寸相同情况下, 流化床比固定床的喷淋密度更大, 高喷淋密度使得催化剂的利用率提升, 不容易形成工作液偏流, 降低了氢化副反应, 减少了降解物产生。三是流化床具有空速大、产能高、传热效率高的特点, 使得流化床反应器在操作过

收稿日期: 2024-09-11; 修回日期: 2025-04-08

作者简介: 远亚群(1986-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为工艺危险特性、装备及安全控制技术、催化剂制备技术, 通讯联系人, yuanyaqunccsa@

163.com。

程中能够更有效地利用催化剂,同时实现高生产效率和良好的温度控制,从而降低了催化剂的使用量。四是高氢化效率使得流化床能直接产出 50% 浓度的过氧化氢。

出于装置经济效益、安全水平考虑,国内各科研单位和企业不断创新,衍生出蒽醌法全酸性固定床过氧化氢生产工艺,在国内已有企业成功应用。国外主流拥有流化床工艺包的企业也并非均是全酸性体系,随着工艺研发进程的推进,为了提高产品质

量、降低生产成本,部分国外企业的流化床生产工艺的萃余液也存在少量(5%~10%)过碱的情况,如阿科玛、索尔维。

1.1 蒽醌法酸碱交替固定床生产工艺

蒽醌法酸碱交替固定床生产过氧化氢工艺按生产流程分为氢化工序、过氧化工序、萃取净化工序、工作液碱洗工序、工作液再生工序、工作液配制工序、尾气回收工序和浓缩工序等八个主要生产工序(图 1)。

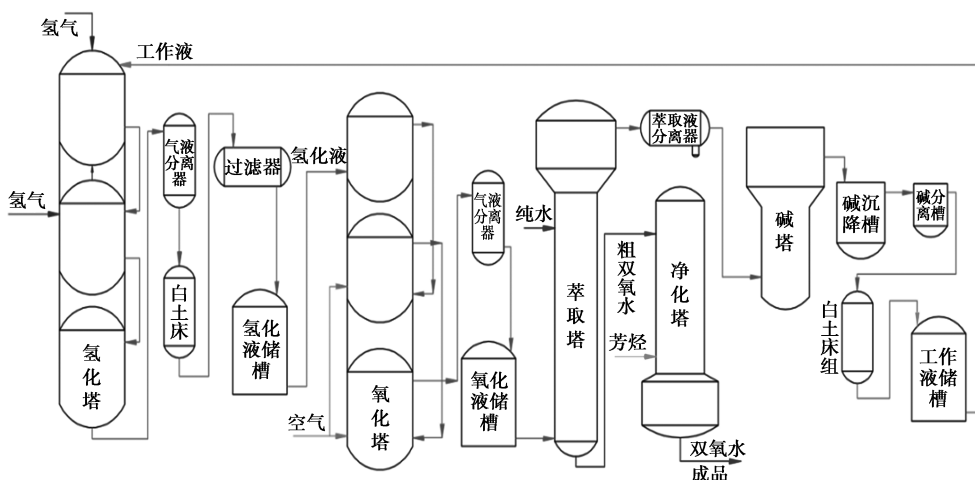


图 1 蒽醌法酸碱交替固定床工艺流程

核心工艺流程是以 2-乙基蒽醌、重芳烃、磷酸三辛酯制成基础工作液,将工作液与氢气一起通入装有催化剂的氢化塔生成氢蒽醌。再将含有氢蒽醌的氢化液与空气通入氧化塔生成过氧化氢及蒽醌。含有过氧化氢的氧化液经萃取塔与纯水逆流接触,萃取得到过氧化氢水溶液^[3]。萃余液则经过干燥塔、碱沉降器、碱分离器等工序将含有的过氧化氢分解并脱除溶解水,经过分解脱水的工作液再经过白土床将被降解的蒽醌(如蒽酮、羟基蒽酮、四氢蒽醌

等)还原,最后进入工作液储槽。

1.2 蒽醌法全酸性固定床生产工艺

蒽醌法全酸性固定床工艺(图 2)与酸碱交替工艺最大的区别在于取消了工作液经过碱洗工序,增加了聚结器及闪蒸脱除过氧化氢及溶解水的设备。同时,出于发挥装置效能及效益最大化的考虑,工作液体系、催化剂、氢化塔和氧化塔的塔盘及分布器等为了匹配各工序间的流量会有所改变^[4]。

主要变化一:取消干燥塔、碱沉降器、碱分离器、

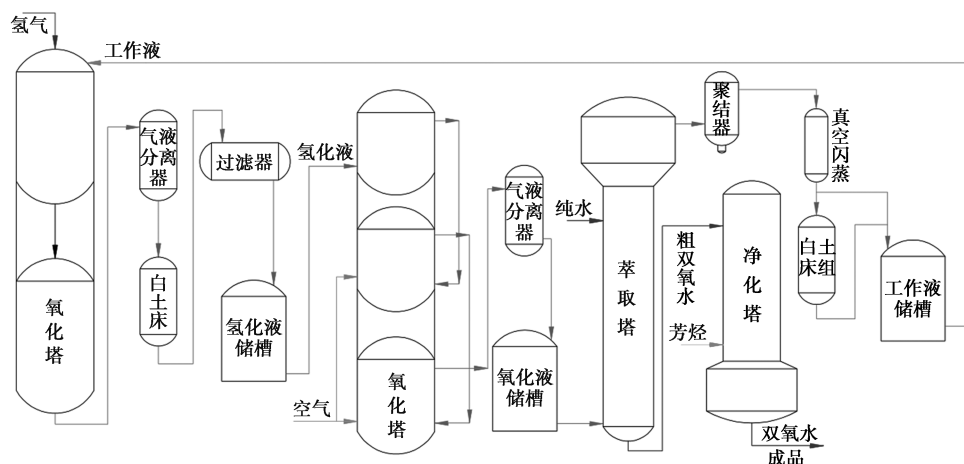


图 2 蒽醌法全酸性固定床工艺流程

碱蒸发器、浓、稀碱槽等设备,增加了聚结器和真空闪蒸等设备。各企业出于不同原因考虑所选取的主要设备组合方式各有不同,有两级真空闪蒸的方式,也有一级聚结器+一级真空闪蒸的组合方式。虽然各企业的萃余液脱水设备有所差异,但工艺原理却基本一致,利用聚结器的聚结介质和脱水介质除去萃余液中游离态的水和过氧化氢,然后进入真空闪蒸设备进一步脱除萃余液中的溶解态的水和过氧化氢。

主要变化二:全酸性固定床工艺工作液体系由重芳烃、2-乙基蒽醌、磷酸三辛酯或四丁基脲或2-甲基环己烷醋酸酯的一种或混合物组成。据了解,国内全酸性固定床工艺改造工作液方向主要分为2种:一是出于投资强度及产率需求考虑不改变工作液体系。二是出于考虑降低萃取液有机碳含

量、降低氢化工序的水解现象、提升工作液的稳定性,采用磷酸三辛酯、四丁基脲等混合溶剂配制工作液。

1.3 蒽醌法流化床生产工艺

流化床生产工艺(图3)与全酸性固定床生产工艺最大的区别是氢化塔为流化床。氢气与工作液从氢化塔底部并流向上,在粉末状钯催化剂的作用下生成了氢蒽醌,没有反应的氢气从塔顶分离后经过气液分离、冷凝、过滤和压缩再返回氢化塔底部与新鲜氢参与反应。氢化液在塔顶与氢气分离后经过多级过滤,滤出夹带的催化剂粉末,一部分去白土床再生氢化工序产生的降解蒽醌,一部分经过氢化液冷却器进入氢化液储槽。氢化液进入氧化塔前还需要经过一级过滤及保安过滤器,后续工序与全酸性固定床基本一致。

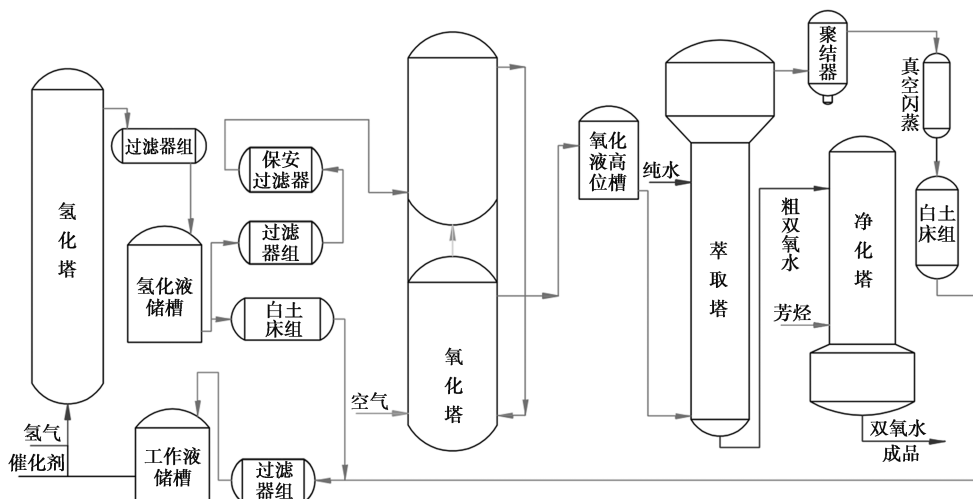


图3 蒽醌法流化床工艺流程

流化床工艺除了氢化塔结构上有本质上的区别外,还有3个方面的主要变化。一是增加了多级的氢化液过滤器组,从国内现有的流化床装置来看,主流装置是增加了两组过滤器。一级过滤器组主要功能是滤出粉末催化剂,并设置反冲洗过滤器操作。二级过滤器组的设置主要是出于安全的考虑,防止催化剂粉末随氢化液进入到氧化塔,引起过氧化氢的分解爆炸。二是钯催化剂的形状和有效活性组分含量的变化。首先是催化剂由固定床的固体状催化剂转变为流化床的粉末状催化剂。其次是催化剂的活性组分含量(Pd的质量分数)由固定床的0.3%左右降低到流化床的0.2%左右。三是工作液体系的变化,为了保障高的氢化效率,工作液中的有效蒽醌就需要足够多,继续沿用2-乙基蒽醌的话,2-乙基蒽醌及2-乙基氢蒽醌都很难在磷酸三辛酯等溶剂中达到理想的溶解度。因此,流化床所追求的高

效工作液体系以戊基蒽醌为载体溶质,并配合溶解能力更强的溶剂系统^[5]。

2 固定床、流化床生产工艺优劣对比

蒽醌法固定床生产工艺是生产多年,且国内通用的成熟稳定的工艺技术。而国外很多大型过氧化氢生产企业采用的是流化床工艺。但是采用流化床工艺比固定床工艺成本高2~3倍,技术成本较高,引进国外技术后续成本高。流化床的2个优点:一是氢效高、产量大,流化床宣传氢化效率能达到15 g/L以上,但目前国内使用情况均远未达到流化床工艺宣传效果。而国内单套固定床装置,采用专用高活性高选择性钯催化加氢,氢化效率也能达到9.5 g/L,生产能力也能够达到20万t以上;流化床另外一个优点是能够生产出浓度较高的(50%以上)过氧化氢,但是这种高浓度过氧化氢的有机杂

质较高,没有 27.5%~35% 经过浓缩后达到同样浓度的过氧化氢质量好。

2.1 固定床、流化床工艺对比

虽然流化床在国外运行情况优势明显,但通过

调研发现国内引进的流化床工艺生产装置运行效果普遍未达到预期。相比较固定床生产装置还存在工程投资高、运行成本高、操作难度高等缺点。详见表 1。

表 1 固定床、流化床工艺对比

项目	固定床	流化床
工艺技术	<ol style="list-style-type: none"> 1. 技术成熟,国内普遍采用 2. 单套装置生产能力较小,目前国内最大单套 20 万 t/a 左右 3. 生产效率较低:氢化效率 7~9 g/L。 4. 工艺安全:一是酸碱交替固定床生产过程存在过氧化氢误入碱性介质情况,危险性较高;二是全酸性固定床过程全酸性,生产过程本质安全水平高 5. 生产 27.5% 或 35% 的过氧化氢,经浓缩得到 50% 以上的过氧化氢产品质量较好 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 技术成熟,国外主要采用 2. 单套装置生产能力大 3. 生产效率高,氢化效率达 11~15 g/L 4. 工艺安全,生产过程全酸性条件,本质安全水平高 5. 投资高,技术引进成本较高 6. 可直接生产 50% 的过氧化氢,但杂质较高
工艺参数	<ol style="list-style-type: none"> 1. 氢化效率 7~9.5 g/L 2. 催化剂 0.3% 钨催化剂 3. 氧化收率 95%~98% 4. 氢化压力 0.2~0.4 MPa, 温度 55~65℃ 5. 氧化压力 0.2~0.25 MPa, 温度 50~55℃ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 氢化效率 11~15 g/L 2. 催化剂 0.3% 钨催化剂 3. 氧化收率 95%~98% 4. 氢化压力 0.2~0.4 MPa, 温度 55~65℃ 5. 氧化压力 0.2~0.25 MPa, 温度 50~55℃
工艺操作	工艺与流化床工艺相比,相对简单;操作自动化程度要求高	工艺与固定床相比较,增加了催化剂回收流程,相对较复杂
公用工程	相对于流化床较高	同等产能,电能减少约 15%,氧化铝消耗减少约 65%
自动控制	较高,独立的 DCS、SIS、GDS 等控制系统,具备中间在线分析和尾气等在线分析	较高,独立的 DCS、SIS、GDS 等控制系统,具备中间在线分析和尾气等在线分析

除此之外,流化床生产工艺还存在以下优点。一是工作液后处理采用真空脱水技术,不需要外用碱处理(除少部分过碱工艺),全系统工作液呈酸性,从根本上避免了安全事故,同时降低了污水的产生、白土床的消耗、工作液的损失等。二是氢化塔结构为流化床,避免了工作液在催化剂床层出现偏流、沟流等现象,使氢化反应平稳均匀,降低副反应,可提高氢化效率,降低原料蒽醌消耗。三是聚结器技术的应用,采用工作液聚结器分离出萃余液中的游离水,提升了白土床的使用寿命;利用萃

取液聚结器分离出过氧化氢中的有机碳,提升了产品质量^[6]。

2.2 工作液体系对比

目前,国内大部分的固定床工艺采用的是重芳烃和磷酸三辛酯 2 种组分的工作液,明显缺点是磷酸三辛酯对氢蒽醌的溶解能力差,氢化效率很难提高。而流化床采用重芳烃、磷酸三辛酯、四丁基脲或 2-二甲基环己基醋酸酯等组成的溶剂能更好地提高氢蒽醌溶解度,且大幅降低了蒽醌类物质的降解率,详见表 2。

表 2 2 种工作液对比

项目	2 组分	3 组分
工艺技术	<ol style="list-style-type: none"> 1. 成熟可靠,国内普遍采用 2. 氢化效率低:7~8.5 g/L 3. 氧化收率一般:95% 4. 同等产能,工作液循环量大 5. 产品纯度高 6. 催化剂:0.3% 钨催化剂 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 成熟可靠,国外普遍采用,国内目前正在陆续普及中 2. 氢化效率较高:8.5~9.5 g/L 3. 氧化收率高:98% 4. 工作液循环量小 5. 产品质量更高:极性溶剂性质稳定,不易挥发,与水易分离,过氧化氢中的有机碳含量更低 6. 产能更高:氢化效率高,同等大小装置产能至少提高 20% 7. 催化剂:0.3% 钨催化剂
工艺操作	工艺较复杂,自动化程度要求高	较 2 组分工作液操作难度增大
公用工程	相对于流化床较高	公用工程消耗低

3 国内蒽醌法酸碱交替固定床生产装置改造方向

通过对比固定床与流化床生产工艺,2 组分与 3

组分工作液的优劣,可以看出蒽醌法全酸性固定床生产工艺对我国过氧化氢生产装置改造提升有较好的适用性。不论是从产品质量、装置能耗物耗、装置运行稳定性、本质安全水平等均优于酸碱交替固定

床生产工艺。

3.1 改造方向

一是工作液体系的改变,由传统的工作液体系改变为由重芳烃、磷酸三辛酯、四丁基脲或2-甲基环己基醋酸酯组成的工作液体系。

二是催化剂的改变,将传统催化剂改变为选择性更高、活性更高的新一代催化剂。

三是取消碱洗系统,增加由聚结器或真空闪蒸系统组成的萃余液处理系统。

四是增加氢化液白土床和工作液白土床,并分别配备多级过滤器。

改造后的工作液结合高氢化活性、高选择性催化剂,氢化效率和氢化深度都能显著提高,且葱醌的降解少,以致对活性氧化铝的再生需求量也相应降低,其他物料单耗和能耗也将明显降低,节能降耗效果明显。

随着国内工作液研发技术、催化剂制备技术的突破,逐渐形成了固定床采用3组分溶剂的生产工艺方式,即固定床全酸性工艺。提升了装置经济效益的同时还有效避免了酸碱交替工艺带来的安全风险,确保装置能够安全稳定运行。目前该技术已经在中国石化长岭分公司15万t(50%)过氧化氢装置、内蒙古达康实业股份有限公司10万t/a(27.5%)过氧化氢装置、山东济宁江汇新材料科技有限公司18万t/a(27.5%)过氧化氢装置等多家企业成功应用。

3.2 改造带来的经济效益

酸碱交替固定床改造为全酸性固定床主要涉及的投资项目为增加的工作液后处理设备、工作液替换、催化剂更换等部分。从已改造的成功装置了解到,工作液多采取的是逐步替换的方式,一边消耗现有工作液一边补充新工作液,相较于一次性替换,改造一次性投资额度大幅降低。并且由于催化剂活性组分钨回收再利用,大部分企业在催化剂回收再制作高性能催化剂过程往往不需要额外的投资,仅需较低的回收和加工费用。部分企业由于装置采用较早的催化剂技术,导致催化剂的用量较大,活性组分钨的用量也较大,装置改造提升在催化剂回收再利用过程中节约了大量的钨金属,更换催化剂还可将固定资产变现。另外,由于装置产能的提升、产品质量的提升及能耗物耗的降低,综合生产成本降低带来的经济效益也是明显的。以某公司18万t/a过氧化氢(27.5%)生产装置主要改造成本计算及生产成本收益计算,见表3。

表3 改造前后主要生产成本计算

名称	改造前	改造后	成本降低	备注
工作液	950 m ³	600 m ³	600万元	以循环量计
催化剂	54 t	37 t	2000万元	以贵金属计
	(含钨3%)	(含钨2%)		
氧化铝/kg	4.7	3.5	约8.4元	以吨耗计
氢气/m ³	200	195	约10元	以吨耗计
磷酸/kg	0.49	0.2	约9.3元	以吨耗计
碳酸钾/kg	0.13	0	约10元	以吨耗计
公用工程	—	—	—	暂无统计

相比于引进流化床工艺包、重建全酸性流化床生产装置的方案,全酸性固定床方案具有改造成本远远低于新建成本的优势。相比于酸碱交替生产工艺,全酸性固定床方案又具有生产能力提高明显、产品质量提升、公用工程消耗低、吨耗成本降低等特点。因此,葱醌法全酸性固定床将是我国过氧化氢生产装置改造的主要方向。

4 结论

国家将葱醌法酸碱交替固定床工艺列入淘汰目录,目的是提升本质安全水平,虽然我国作为过氧化氢世界第一大产出国,但技术水平仍与国外有着不小的差距,尤其是在催化剂制备、高端设备材料研发、工艺开发方面,差距仍十分明显。对于过氧化氢生产行业来说,这是一次很好的提升工艺设计能力、提升本质安全水平、提升生产技术的契机。但面对短期内行业大面积的改造提升,落实国家要求的同时需要重点关注工艺的可行性、适用性,避免因大面积改造造成过氧化氢产能大幅波动,影响到民生经济。

参考文献

- [1] 应急管理部办公厅.关于印发《淘汰落后危险化学品安全生产工艺技术设备目录(第二批)》的通知:应急厅〔2024〕86号[EB/OL].(2024-3-12)[2024-3-13].http://www.mem.gov.cn/gk/zfxxgkpt/fdzdkgmr/202403/t20240312_481073.shtml.
- [2] 刘俊芳,刘元一.流化床与固定床生产过氧化氢的安全工艺技术分析[J].当代化工研究,2023,(17):144-145.
- [3] 远亚群,郭红宇.葱醌法生产过氧化氢工艺危险性分析[J].现代化工,2024,44(6):205-212.
- [4] 贺晓东.全新酸性条件下双氧水生产技术、应用及策略[J].当代化工研究,2023,(8):49-50.
- [5] 吴海峰.流化床与固定床生产过氧化氢的安全工艺技术[J].工艺与设备,2021,(5):129-130.
- [6] 郑淑君.过氧化氢生产技术的最新研究进展:“中国无机盐协会过氧化物分会2014年会”论文集[C]西安:中国无机盐工业协会,2014:56-68.■