

过氧化氢生产中氧化工序的优化

张忠明

(江苏新苑集团公司, 锡山 214187)

摘要:国内双氧水生产中普遍存在氢化效率高, 氧化效率偏低, 导致氧化收率较低的问题。探讨了问题产生的原因, 介绍了对氧化工序的优化、对氧化塔结构的改造过程以及改造后的运行效果。

关键词:过氧化氢; 氧化; 降解; 氧化收率

中图分类号: TQ123.6

文献标识码: A

Optimization plans for oxidization process of hydrogen peroxide production

ZHANG Zhong-ming

(Jiangsu Xinyuan Group Co., Xishan 214187, China)

Abstract: The hydrogen peroxide production mainly contains hydrogenation, oxidization, extraction, and final treatment processes with some problems existing in each process. Some optimization suggestions for oxidization process, air distribution, etc, are given on the basis of the operational conditions of the hydrogen peroxide production unit in the plant.

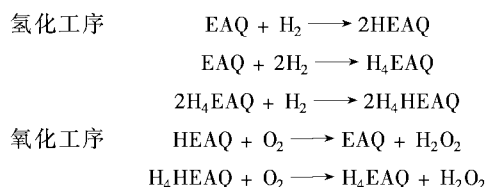
Key words: hydrogen peroxide; oxidization; EAQ-declination; oxidization-hydrogenation ratio

过氧化氢俗称双氧水, 是一种重要的化工产品中间体。它广泛应用于造纸、纺织、化工、环保及医药卫生等行业。其中“蒽醌法”双氧水是以 H_2 为原料, 2-乙基蒽醌为载体, 在芳烃及磷酸三辛酯的溶剂中, 在触媒的催化作用下, 经氢化反应、氧化反应而成。它包括氢化工序、氧化工序、萃取工序、后处理工序等。根据实际运行情况, 江苏新苑集团公司氮肥厂优化了氧化工序的设计。改进后的工艺不仅减少了氧化过程的副反应, 提高了氧化收率, 更使氧化塔的有效空间得到了充分利用, 使双氧水的产量明显提高, 取得了可观的经济效益。

1 装置概况

江苏新苑集团公司是 1965 年建立的小氮肥厂, 近几年来, 化肥行业起伏不定, 为使企业能持续、健康、稳定地发展, 公司在调整产品结构, 加强挖潜改造上狠下功夫。其中以合成氨弛放气中的 H_2 为原料, 先后建成了 3 套双氧水装置, 形成了 4 万 t/a 双氧水生产能力, 通过在实践中不断摸索与总结, 使双氧水的生产工艺日趋完善。其中“蒽醌法”双氧水的

原理如下:



其中 EAQ 为蒽醌; HEAQ 为氢蒽醌; H_4 EAQ 为四氢蒽醌; H_4 HEAQ 为四氢氢蒽醌。

2 氧化工序的优化

国内双氧水生产厂普遍存在着一个问题, 即氢化效率较高, 氧化效率相对偏低, 导致氧化收率较低 (经常低于 95%)。因双氧水生产工艺为工作液 (EAQ 与 H_4 EAQ 等混合物) 的闭合循环, 长期氧化收率偏低, 将产生大量副反应。该厂第一套 5 000 t/a 双氧水装置就出现过这个问题, 运行几年来, 虽然氢化效率较高, 但氧化收率偏低 (92% 左右), 以致于产生许多降解反应, 导致工作液组分不平衡, 严重时系统曾一度恶化, 无法正常循环运行。其原因是氧化塔内空气与氢化液没有充分有效接触, 氧化温度局部偏高及氧化塔内氧化液 pH 值没有控制好等。因

此,在后来2套双氧水氧化工序的设计上,该公司氮肥厂与天津大学塔设计研究所合作,针对双氧水的生产工艺,在氧化塔的结构上作了较大的修改,具体改动如下。

2.1 工艺流程的优化

氧化工序原流程如图1所示。

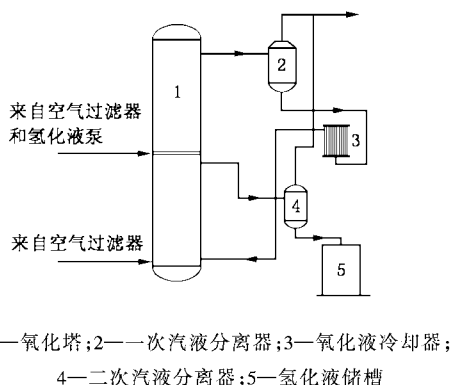


图1 氧化工序原流程

氧化塔分为上塔与下塔,工作液与空气同时进入上塔,在上塔混合反应后进入一次汽液分离器,气相则走上部进入冷却器,液相经冷凝器冷凝后进入下塔,与下塔空气混合后再进一步发生氧化反应,其混合物由下塔顶部进入二次汽液分离器。

优化流程如图2所示。

氧化塔分为上、中、下三节。即原上塔不变,而下塔一分为二。工作液与空气同时进入上塔,在上塔混合反应后进入一次气液分离器,气相由上部进入冷却器,液相则经冷凝器冷凝后进入中塔,与二次气液分离器来的空气混合反应后,由中塔顶出,经冷凝器冷却后进入下塔,与下塔新鲜空气混合反应后,由下塔顶出,经二次气液分离器后,液相进入氧化液储槽。

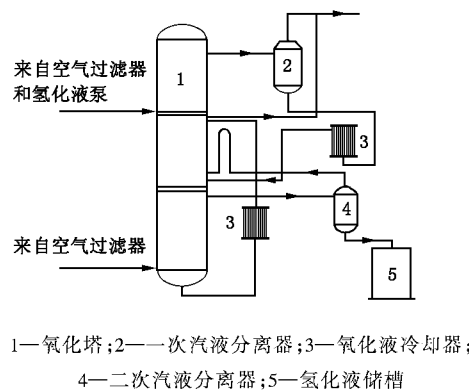


图2 氧化工序的优化流程

比较两套流程,新鲜空气均分两路进入氧化塔,且氧化塔高度相同;它们的根本区别在于:流程1氧化塔为上、下两节,而流程2为上、中、下三节,且流程2中一次气液分离器出料(液相)经冷却器冷却后进入氧化塔中节,与二次气液分离器来的气体在中节混合反应后,再进入下塔。

优化后的流程与原流程比较有以下优点:

(1)下塔一分为二,使下塔的上部空间得到有效利用(原工艺由于化学反应的平衡原理,上部仅起缓冲作用),相对延长了氢化液在氧化塔中的停留时间,使氧化反应更完全。

(2)因中塔空气为二次气液分离器出口气体,其氧气含量比新鲜空气低一些,故中塔反应较平稳。同时,再经冷却器冷却后进入下塔反应,使下塔反应温度较均匀,且反应温度能基本稳定在50℃以下,大大减少了环氧蒽醌等降解物的产生。

(3)下塔一分为二,下塔空气经中、下节的氧化反应,不仅与氧化液充分接触,更使空气中的有效氧得到了充分的利用,氧化尾气中的氧气含量也明显降低。

(上接第39页)

⑨硫酸钾(K_2O 质量分数 $\geq 45\%$):1 650元/t

⑩氯化铵(N质量分数 $\geq 22\%$):359.6元/t(市场价620元/t)

⑨~⑩收入合计:2 009.6元/t

利润(含税金)=2009.6-1635=374.6元/t

由上可知,利用己内酰胺副产硫酸铵,建设一条5 000 t/a硫酸钾生产装置(同时副产氯化铵2 900 t),可实现总产值1 004.8万元,实现利税187.3万元。而该项目固定资产(不计厂房)投资约需180万

元^[5],一年可收回投资,效益较好。

参考文献

- [1] 艾尔伯恩工业矿物公司.生产硫酸钾的方法[P].CN,1299337A.2001-06-13
- [2] 华东理工大学.一种硫酸钾的无水制取方法[P].CN,1322675A.2001-11-21
- [3] 曹尔勋,程荫东,李军.硫酸钾综合评述[J].无机盐工业,1999,31(3):17~19
- [4] 汪家铭.硫酸钾的生产与市场[J].现代化工,1995,15(5):38~40
- [5] 王建国,高念洋.硫酸铵转化法生产硫酸钾的应用研究[J].无机盐工业,1998,30(2):31~32

2.2 空气分布器的优化

空气与氧化液的反应主要与空气的流速有关,流速过高(形成射流)或流速过低(形成鼓泡),均不利于氧化反应的进行。故氧化塔中空气分散管的孔径大小及分布角度相当重要。

原空气分布器如图 3 所示,空气经环形管导向,经 3 根粉末冶金管分布后进入氧化塔反应。

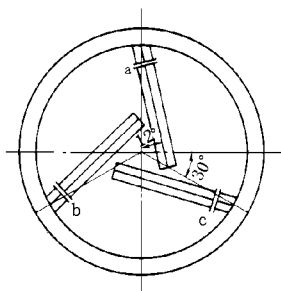


图 3 原空气分布器

现空气分布器如图 4 所示,空气经 1 根横向总管导向,分散管呈平行排列,其中每根分散管开孔均呈 120° 分布,管底仅开一排 $\Phi 0.6$ 小孔,以便清除管内结晶物。

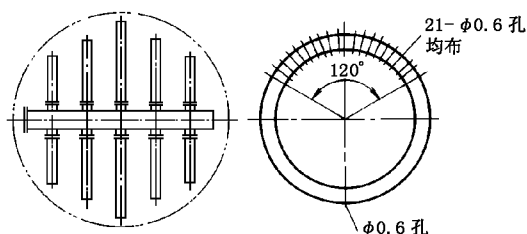


图 4 优化后空气分布器

优化后的分布器与原空气分布器比较,有以下优点:

- (1) 优化后分布器的空气总管在塔内,故停车检修时,总管内氧化液不易冷却结晶,不易堵塞气孔。
- (2) 原分布器分散管采用粉末冶金管,优化后分

布器分散管采用 $\Phi 6$ 孔,一方面不易堵塞气孔,另一方面降低了空气流速,避免了射流现象的产生,使空气与氧化液能更好接触反应。

(3) 优化后的分布器气孔均在上面,呈 120° 分布,使空气得到了充分有效的利用,且不易相互干扰,氧化效果较好。

(4) 优化后分布器分散管平行排列,分布面广且气流均匀,有利于氧化反应的进行。

3 运行效果

江苏新苑集团公司氮肥厂双氧水装置经技改后,基本解决了氧化收率偏低的难题,不仅系统运行正常,工作液组分稳定,而且在原空气总量不变的情况下,双氧水产量明显提高。据测定,该项目技改投入约 60 万元,年增产双氧水(质量分数 27.5%)约 2 000 t,增加销售收入 170 万元左右,经济效益可观。2001 年度该项目被集团公司评为科技进步二等奖。改造前后数据见表 1。

表 1 江苏新苑集团公司氮肥厂双氧水装置
技改前后比较

参数	改造前	改造后
工作液流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	38	44
氢化效率/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	7.46	7.65
氧化效率/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	6.90	7.47
氧化收率/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	92.4	97.6
空气流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	1200	1200
双氧水产量(27.5%)/ $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	22.19	27.8

氧化工序作为“葱醒法”双氧水中的主要环节,其氧化反应的完全与否直接影响到氧化收率的高低及工作液组分的稳定。因此,在实际生产中,应确保空气与氧化液的充分接触,并严格控制氧化温度,以确保系统能稳定地循环运行。■

《中国化工产品目录》2001~2002 年第 10 版

该书是由中国化工信息中心、中化信富邦信息技术有限公司主编的大型化工工具书,第 10 次出版,经过每年的更新充实,积累了丰富翔实的信息,可满足不同读者的要求。

上册(产品):十九大类 24 000 余种(类)产品。

下册(企业):全国 18 000 余家企业。

附录:石油化工上市企业简介、化工进出口贸易公司名录、化工社团机构名录、化工企业网址名录、石油科研院所及设计院名录、化工产品中英文名称索引及 CA 登记号

索引。

订价:350 元/套(含邮资)

中化信富邦信息技术有限公司

网上书店:www.cheminfo.gov.cn

地址:北京安外小关街 53 号 (100029)

联系人:马立红

电话:010-6444193 传真:010-6443717

开户行:北京农行亚运村支行

帐号:230101040004176