

蒽醌法制过氧化氢用氢化反应器的研究进展

刘国柱¹ 王 莅¹ 米镇涛¹ 陈四海² 凌太平²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国石化股份有限公司巴陵分公司, 湖南 岳阳 414003)

摘要:综述了近年来蒽醌法生产过氧化氢用悬浮氢化反应器和固定床氢化反应器的研究进展。着重介绍了管式和鼓泡床悬浮氢化反应器的改进和泡沫固定床三相反应器用于蒽醌氢化过程可显著提高反应时空收率和选择性的优势。指出泡沫固定床是蒽醌氢化反应器研究开发中的新思路,也是气-液-固三相反应器研究的新方向。

关键词:蒽醌法;过氧化氢;氢化反应器;泡沫固定床反应器

中图分类号:TQ123.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)02-0019-04

Hydrogenation reactors in hydrogen peroxide production by anthraquinone process

LIU Guo-zhu¹, WANG Li¹, MI Zhen-tao¹, CHEN Si-hai², LING Tai-ping²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Baling Subcompany, SINOPEC, Yueyang 414003, China)

Abstract: Progress in suspended hydrogenation reactors and packed-bed hydrogenation reactors utilized in the hydrogen peroxide production by anthraquinone process to improve space-time yield and reaction selectivity is reviewed. Latest improvements on suspended hydrogenation reactor are introduced. More attentions were paid to discussing the advantages of foam-bed three-phase reactor, which is a unique means to improve the space-time yield and reaction selectivity at the same time. Finally, it is pointed out that the foaming packed-bed reactor is a new development trend of hydrogenation reactors for anthraquinone process, and also a new research direction for gas-liquid-solid three-phase reactors.

Key words: anthraquinone process; hydrogen peroxide; hydrogenation reactor; foaming packed-bed reactor

作为一种理想的绿色氧化剂——过氧化氢^[1],在化学合成、环保、医药、国防、电子等行业有着广泛的用途,其生产技术一直倍受各国研发人员的关注。目前过氧化氢的生产途径有:仲醇氧化法、蒽醌法、氢氧直接合成法等^[2]。仲醇氧化法的大规模生产受副产物需求市场的制约;氢氧直接合成法目前仍处于实验室开发阶段^[3-4];蒽醌法是目前工业生产过氧化氢的主要方法。因此,在今后很长一段时期内过氧化氢生产仍将以蒽醌法为主流^[5]。

蒽醌法,又称蒽醌衍生物自动氧化法,主要包含蒽醌工作液的氢化、氢化工作液的氧化以及过氧化氢的萃取等 3 个过程。蒽醌工作液的氢化是蒽醌法整个工艺的核心^[6],该过程伴有过度氢化等副反应。研究表明^[7-8],在氢化反应中外扩散为控制步骤,影响反应选择性的因素多为过程的操作因素,比如反

应器内的温度、压力、催化剂和流体流速等。蒽醌氢化属于气液固三相催化反应的范畴。气液固三相反应器类型较为繁杂^[9],反应器的选型直接影响反应的选择性和工艺的时空收率。目前蒽醌氢化用反应器可分为悬浮床和固定床两类,其中工业上滴流床(TBR)和鼓泡床(SBR)的应用比较广泛。然而,TBR存在催化剂利用效率低的问题,SBR存在液固分离难的问题,并且两者的选择性低,工作载体(烷基蒽醌)降解严重。围绕提高反应器时空收率,提高加氢选择性,研究者先后对不同类型的反应器进行了改进,提出了一些好的研究方向。

1 悬浮氢化反应器

悬浮氢化反应器是近年来蒽醌氢化反应器开发的热点,世界各大著名过氧化氢制造商,如 Degussa

收稿日期:2002-10-18;修回日期:2002-11-10

基金项目:国家重点基础研究计划资助项目(G2000048005);国家自然科学基金资助项目(C20106011)

作者简介:刘国柱(1979-),男,博士生;米镇涛(1941-),男,教授,博导,主要从事绿色化学工艺和高技术化学品的合成、性能研究,通讯联系人,022-27402604, zhtmi@tju.edu.cn。

Huls、BASF 等,也在这一领域进行了大量的技术开发,有的成果已经在工业上应用。悬浮氢化是利用粉末或精细微粒催化剂,使其与固液两相以浆态混合,达到较高的三相接触面积,从而提高反应器的单程氢化效率和选择性的技术。通常可用于悬浮氢化的反应器主要有管式反应器和鼓泡床反应器两种。

1.1 管式氢化反应器

管式氢化反应器是较早的应用于蒽醌法生产过氧化氢的反应器之一。1984 年 Degussa Huls 公司^[10]提出了一种可用于蒽醌悬浮氢化的多回路的管式反应器。该反应器通过工作液的循环来提高时空收率和实现连续操作。然而,这种氢化反应器存在催化剂与工作液用量大、能耗大等不足。

该公司进一步采用若干反应管串联制成列管反应器,并对反应管的内部结构进行改进^[11]。其中,每一反应管由上、下两部分组成,上部分是若干换热板组成的狭缝通道,下部分为若干普通隔板隔开。上下板的狭缝通道面在空间上相互垂直,且内管径与狭缝宽之比为 10~50,从而降低了使流体湍流的能耗。工作液和氢气经文丘里喷嘴混合后进入反应器。改进后,降低了反应器的容积、床层压降,减少了工作液和催化剂用量,同时提高了时空收率。

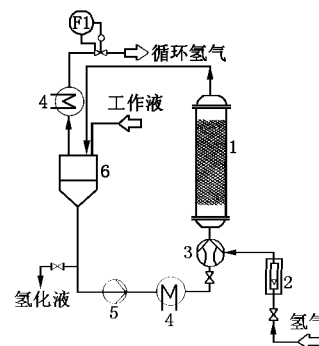
Smith, Gambrell & Russell 公司^[12]对 Degussa 公司的装置作了改进。其工作主要是让工作液和氢气在进入反应器前进行预混合,即将氢气的进料口移至循环工作液与循环催化剂的进口之前,并将列管的第一列作为混合器使用。其工业级规模实验结果表明,这一改进可以显著降低床层压降。若不增加工作液的循环量则可以节约 40% 的能耗,若不增加床层体积、泵的转速,则可以提高 30% 的循环量和 15% 的时空收率。

1.2 鼓泡床氢化反应器

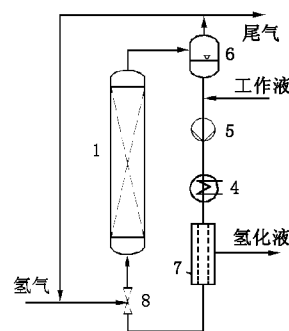
鼓泡床反应器是一种常用的蒽醌氢化反应器。通常固液两相成浆态,气体在填料表面与固液相接触^[13]。BASF 公司^[14]提出了 3 种鼓泡床应用于蒽醌悬浮氢化的方案。图 1 是其中两种的工艺流程示意图,图 1(a)用于间歇操作,图 1(b)用于连续操作。另外,为增强传质效果,反应器内分别放置拉西环类填料与丝网填料。第 3 种方案与图 1(b)的区别仅在于反应器的换热方式不同,前者是内置列管式,后者是外置式。

鼓泡床工艺除能实现间歇、连续两种操作外,还有氢化效率高、时空收率稳定等优点。但是,该工艺在一定程度上降低了催化剂的寿命,且工作载体的

损失率较高。这可能是由于催化剂周围的滞液量过大的缘故。此外,床层压降较大,收率不够理想。



(a) 间歇操作



(b) 连续操作

1—鼓泡床反应器;2—流量计;3—液混合器;4—换热器;
5—压缩机;6—气液分离器;7—过滤器;8—文丘里管

图 1 鼓泡床氢化反应器的两种类型

悬浮氢化反应器,因其相接触良好、氢化效率高而倍受研究人员的关注。然而,在悬浮氢化过程中,不可避免地对催化剂产生磨损,并给后续阶段的液固分离带来困难。再者,由于固体粒子的密度远大于液相密度,故而反应器内的返混现象比较严重。此外,悬浮氢化反应器的结构一般比较复杂,设备投资费用高。因此,开发新型的、机械强度高的催化剂、减少反应器内的返混以及降低反应器的设备费用是悬浮氢化反应器开发的 3 个方向。

2 固定床氢化反应器

按照催化剂固定方式的不同,Biardi 等^[15]将固定床反应器分为传统型与非传统型两种。所谓传统型固定床是指催化剂以粒子形式进行堆积,所谓非传统型固定床是指将催化剂以某种形态负载或固定于某种结构填料上,通常使用 Monolith 催化剂^[16]和 Katapak - Sandwich 催化剂等^[17]。

2.1 传统型固定床

用于蒽醌氢化的传统固定床是滴流床^[18]。近

年来, Solvay 公司^[19-20]致力于由传统滴流床向泡沫床的改进工作, 这是葱醌氢化工艺中最引人关注的研究成果。泡沫床反应器(FBR)是指在发泡体系在泡沫流域进行操作的滴流床。泡沫床反应器进行气-液两相、气-液-固三相的氢化、氧化是近年来多相反应器研究和开发中的一个新领域^[21]。

2.1.1 并流下行泡沫床(CDFR)

文献^[19]认为当气、液相并流下行时, 如果同时成倍地提高工作液和氢气的流量, 可以从滴流床过渡到泡沫床。因为泡沫床的气液接触面积较滴流床有了明显的提高, 所以气液相间的传质作用明显增强。并且, 这种改进不需增加辅助设备就可以方便地实现。同时, 为了解决快速反应和加压条件下泡沫的淬灭、聚并, 以及由此引起的床层压降波动较大、进料难以控制的问题, 该专利采用惰性气体(最好是氮气)来稀释氢气, 并给出了氮氢最优比。这样, 不仅可以稳定床层压降, 而且可以提高催化剂的选择性。

文献^[19]还比较了同一反应器分别在滴流和泡沫流条件下操作时的时空收率, 发现泡沫床反应器的时空收率约为滴流床的 5~6 倍。在给定条件下, 按每小时内 1 kg 催化剂所生产过氧化氢量进行比较, 发现对滴流床是 34 g/(h·kg), 对 CDFR 是 198 g/(h·kg); 而生产 1 kg 过氧化氢的有效葱醌损失量, 对滴流床是 15 g/kg, 而 CDFR 远小于 1 g/kg。对于这一结果, 他们并未给出解释。笔者认为, 可能是因为并流下行泡沫床外扩散速率较高, 使反应产物迅速移出; 也可能因为并流下行泡沫床中的液相流量较大, 使得氢化效率低, 从而有效避免了过度氢化。

以上表明, 在泡沫流区内进行葱醌的氢化, 不仅可以增强过程的传质能力、提高时空收率, 而且可以获得很高的氢化选择性, 从而避免葱醌的过度氢化。

2.1.2 并流上行泡沫床(CUFR)

Solvay 公司^[20]采用高 1.4 m、直径 18 mm 的反应器, 使用不同粒径的球形 Pd/SiO₂ 催化剂, 让气液由反应器的底部进料, 并流上行, 通过调整气液流量比使其达到泡沫状态。并认为并流上行泡沫床优于并流下行泡沫床, 对加氢过程更为有利。其一, 与 CDFR 相比, CUFR 的床层压降更小、床层的稳定性更好; 其二, CUFR 的气液相流速低, 甚至可以和液相以化学计量比进料, 就可以获取较高的单程加氢效率。这种方法的缺点是催化剂周围的滞液量较大, 加速了催化剂的失活。

Kumar 等^[21-22]最早提出气液两相泡沫床、泡沫

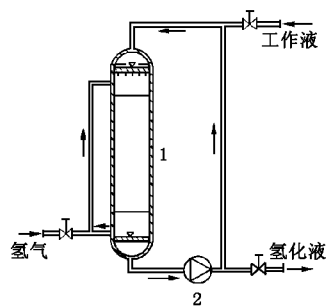
淤浆三相床的气液相间传质及其数学模型, 并且做了大量开创性工作。而对固定床内发泡体系的泡沫流的行为, 以及由 TBR 向 FBR 过渡的研究, 尚没有详细的文献报道。泡沫固定床一方面解决了滴流床气液相间传质、催化剂利用率的问题, 另一方面有效地解决了鼓泡床固液分离难的问题。尽管目前对它的研究还不深入, 但泡沫床以其无可比拟的性能必将在工业生产中得到广泛的应用。

2.2 非传统型固定床

2.2.1 Monolith 固定床反应器

Monolith 固定床反应器^[23]是通过利用平行孔道内载催化剂为固定床, 从而达到提高三相接触效率和固定床时空收率, 降低床层压降的目的。

当氢气经分布器后形成的气泡直径通常比 Monolith 固定床的孔道要小。根据气液流速的变化, 两相流的流型有 4 种^[24], 即鼓泡流、Taylor 流、环状流和弹状流。Eka Nobel 公司^[25]建议采用图 2 所示的工艺流程使 Monolith 孔道内的流型处于 Taylor 流, 此时对反应最为有利。液相葱醌工作液从反应器的顶部进料, 氢气从反应器的底部进料与液相反应, 未反应的部分经外循环去塔顶继续参与反应。从而可以保持床层压降几乎为零, 反应器内的压力接近常数, 这对于提高反应的选择性有着重要的作用。



1—反应器; 2—压缩机

图 2 葱醌氢化用 Monolith 固定床工艺流程

实验证实^[25-27], 与传统工艺相比, 该工艺的放大效果很好, 工业规模对实验室规模的放大效应远远小于传统的工艺。目前, 该工艺已经被 Eka Nobel 公司应用到工业生产过氧化氢中^[28], 成为了 Monolith 固定床反应器工业化的经典范例。

2.2.2 Katapak 催化反应器

Katapak 是一种用于催化精馏过程的结构填料^[29-30]。Piironen 等^[31]率先在葱醌的加氢过程中应用 Katapak 填料催化剂。在这种反应器内气液并流下行进料, 与滴流床不同的是液相为连续相, 气相

为分散相。无论在流道间还是催化剂层,气液间的有效传质明显增强。他们指出,在催化剂层的轴向返混现象比较严重,但由于反应效率较高,并不影响反应器总的性能。而 Frank 等^[17]建议最好采用并流上行的操作方式。

3 结语

目前蒽醌氢化反应器开发中,关于悬浮氢化反应器的报道层出不穷,研究工作大多集中于高机械强度催化剂的研制、抑制返混和降低反应器成本等 3 个方向。需要指出,无论从技术还是经济性的角度,泡沫固定床是蒽醌氢化反应器开发中的一个新思路,同时也为提高固定床反应器反应效率、催化剂的选择性提出了一个好的途径。尽管目前这项技术仍处于实验开发阶段,对泡沫固定床及其相关问题的研究还不深入,许多重要的基础理论问题,如:由滴流向泡沫流过渡判据、床层的稳定性及其解决方案、催化剂选择性提高的机理等有待进一步突破,但它无疑是一个极具工业化前途的研发方向,进行相关的研究很有意义。同时,以 Monolith 反应器为代表的非传统型固定床反应器的开发,也是一项值得我们关注的研究方向。

参考文献

- [1] Strkul G. Catalytic oxidation with hydrogen peroxide as oxidant [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [2] 胡长诚. 化工百科全书(卷 6) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 641 - 659.
- [3] 胡长诚. [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002, (1): 1 - 7.
- [4] 闵恩泽, 李成岳, 米镇涛, 等. 绿色石化技术的科学与工程基础 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [5] 胡长诚. [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002, (1): 14 - 17.
- [6] 陈群来. [J]. 无机盐工业, 2001, 33(2): 20 - 22.
- [7] Drelinkiewicz Alicja. [J]. Bull Pol Acad Sci Chem, 1991, 39: 163 - 172.
- [8] Santacesaria E, DiSerio M, Russo A. [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54: 2799 - 2806.
- [9] 李绍芬. 化学与催化反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 424 - 457.
- [10] Degussa Aktiengesellschaft. Continuous process for the production of hydrogen peroxide according to the anthraquinone process [P]. US 4428923, 1984 - 01 - 31.
- [11] Degussa. Method for carrying out gas-liquid reaction and corresponding flow reactor [P]. WO 0015550, 2000 - 03 - 23.
- [12] Smith, Gambrell & Russell, LLP. Continuous hydrogenation process [P]. US 0052532A1, 2002 - 05 - 02.
- [13] Iain S, Brokder D, Sommerfeld M. [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4913 - 4920.
- [14] BASF AG. Verfahren zur Suspensionshydrierung einer Anthrachinone-Verbindung in einem speziellen reaktor zur herstellung von wasserstoffperoxide [P]. DE 19808385, 1999 - 09 - 02.
- [15] Biardi G, Baldi G. [J]. Catalysis Today, 1999, 52: 223 - 234.
- [16] Crynes I L, Cerro R L, Abraham M A. [J]. AIChE J, 1995, 41: 337 - 342.
- [17] Frank M J W, Kuipers J A M, Versteeg G F. [J]. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, 1999, 77 (Part A): 567 - 582.
- [18] Ng K M, Chu C E. [J]. Chem Eng Prog, 1987, 83(11): 55 - 63.
- [19] Solvay. Making hydrogen peroxide by the anthraquinone process [P]. GB 2334028A, 1999 - 08 - 11.
- [20] ソルヴェイ (Solvay). 过酸化水素の製造方法 [P]. JP 特开 2000 - 143216, 2000 - 05 - 23.
- [21] Biswas J, Kumar R. [J]. Chem Eng Sci, 1981, 36: 1547 - 1556.
- [22] Bhaskarwar A N, Kumar R. [J]. Chem Eng Sci, 1995, 131: 115 - 124.
- [23] Kreutzer M T, Du P, Heiszwolf J J, et al. [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 6015 - 6023.
- [24] David Azbel. Two-phase flows in chemical engineering [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1981.
- [25] EKA NOBEL AB. Process in the production of hydrogen peroxide [P]. EP 0384905, 1990 - 08 - 29.
- [26] Irandoust S, Andersson B, Bengtsson E, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28: 1489 - 1493.
- [27] EKA AB. Method in the production of hydrogen peroxide [P]. US 4552748, 1985 - 11 - 12.
- [28] Edvinsson Albers R, Nyström M. [J]. Catalysis Today, 2001, 69: 247 - 252.
- [29] Moritz P, Hasse H. [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54: 1367 - 1374.
- [30] 刘家祺. 分离过程与技术 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2001.
- [31] Piironen M, Haario H, Turunen I. [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 859 - 864.
- [32] Bayer Aktiengesellschaft. Polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions containing allophanate groups [P]. US 6197874, 2001 - 03 - 06.
- [33] Witco Corporation. Aqueous polyurethane-polyolefin compositions [P]. US 4644030, 1987 - 02 - 17.
- [34] Air Products and Chemicals, Inc. Aqueous polyurethane-vinyl polymer dispersions for coating applications [P]. US 5173526, 1992 - 12 - 22.
- [35] Herberts GmbH. Aqueous polymer/polyurethane resin binder vehicle dispersion and the production thereof, and coating media and the use thereof [P]. US 6001924, 1999 - 12 - 14.

(上接第 18 页)

- [4] 张洪涛, 尹朝辉, 林柳兰. [J]. 化学建材, 2000, (3): 20 - 22.
- [5] Hirose M, Zhou J, Nagai K. [J]. Pro Org Coat, 2000, 38: 27 - 34.
- [6] Air Products and Chemicals, Inc. Low temperature self-crosslinking aqueous dispersions of urethane-vinyl polymers for coating applications [P]. US 5977215, 1999 - 11 - 02.
- [7] Bayer Aktiengesellschaft. Self crosslinkable polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions [P]. US 6063861, 2000 - 05 - 16.
- [8] PPG Industries, Inc. Aqueous urethane/acrylic resins with branched chain extension and coating compositions made therefrom [P]. US