

双氧水纯化工序残液再生回收节本增效的探究

Research on cost saving and efficiency

increasing of regeneration and recovery of residual liquid in hydrogen peroxide purification process

宋望一 张 帅 张燕丽 康永清 刘 伟

(山东华鲁恒升化工股份有限公司, 山东 德州 253000)

Song Wangyi Zhang Shuai Zhang Yanli Kang Yongqing Liu Wei

(Shandong Hualu-Hengsheng Chemical Co., Ltd ,Shandong Dezhou 253000)

摘 要: 公司年产 30 万 t/a 蒽醌法生产双氧水装置中, 隔油池内工作液量较多, 多数是由纯化工序中甲醇精馏塔釜排的残液。本着节本增效的目的, 针对此残液回收再利用问题, 对精馏塔釜有机相进行成分分析, 认为有机物中含有部分甲醇和不可再生降解物, 若回收会影响氢化工序中催化剂的氢化效率, 且降解物长时间在系统内积累造成原料消耗量增加, 单位体积工作液生产双氧水的能力下降。

关键词: 降解物; 甲醇; 工作液再生; 气相色谱

Abstract: In the company's hydrogen peroxide process with an annual output of 300000 tons, there was a large amount of working liquid in the oil separator, most of which was the residual liquid discharged from the bottom of the methanol rectification tower in the purification process. With the purpose of saving cost and increasing efficiency, aiming at the problem of recovery and reutilization of this residue, the author analyzed its composition. The residue contains some methanol and non renewable degradation products. If recovered, it will affect the hydrogenation efficiency of the catalyst in the hydrogenation process. The degradation products accumulated in the system for a long time, resulting in the increase of raw material consumption and the decline of the ability of producing hydrogen peroxide per unit volume of working fluid.

Key words: degradation products; methanol; working fluid regeneration; gas chromatography

1 双氧水 (H_2O_2) 重要应用价值

双氧水 (H_2O_2) 作为非常重要的氧化剂, 在漂白^[1]、废水处理^[2]、杀菌^[3]和燃料电池^[4]等方面有着广泛的应用价值, 市场前景广阔。 H_2O_2 是一种高效、多功能、清洁的氧化剂, 水是唯一的副产品。此外, H_2O_2 是水溶性的, 稀释后其腐蚀性大大降低, 这使得大规模或小型便携式容器中储存 H_2O_2 水溶液既方便又安全。工业中生产过氧化氢最先进的技术是蒽醌氧化 (AO) 工艺^[5], 整个生产过程中包括蒽醌催化加氢、蒽醌氧化、 H_2O_2 萃取纯化

等多个步骤 (图 1)^[6]。

H_2O_2 作为一种重要的绿色环保化工产品, 是环己酮氨肟化法生产己内酰胺工艺中无法取代的原料之一。在环己酮氨肟化反应中, 采用 H_2O_2 、气氨和环己酮为原料, 一步反应直接生成环己酮肟。并且, H_2O_2 的质量好坏, 会对整个己内酰胺生产工艺的利润产生直接影响^[7]。例如, H_2O_2 的浓度越高, 有利于提高氨肟化反应中, 环己酮的转化率、选择性以及副反应的发生。并且可减少环己酮氨肟化工艺的萃取水洗工序中, 萃取剂甲苯的需求量和

废水的排放量^[8]，这在化工生产中可降低设备投资和能量的消耗。同时，己内酰胺生产工艺对 H_2O_2 中的有机杂质也有较严格的要求。

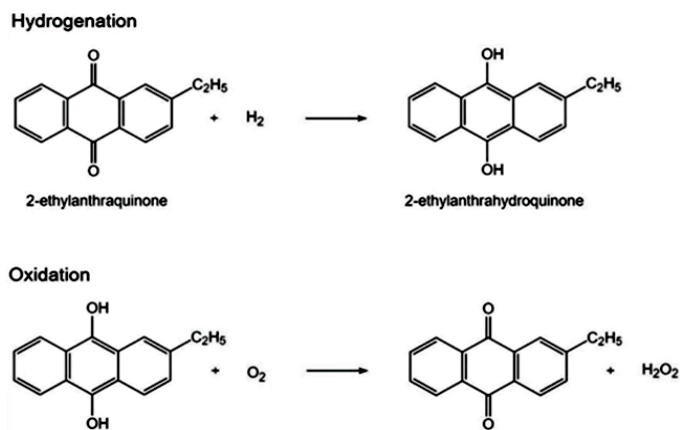


图1 AO法生产双氧水工艺反应过程

己内酰胺生产对 H_2O_2 中的有机杂质含量（以 TOC 表示）要求小于等于 50ppm，而净化塔中粗 H_2O_2 产品的 TOC 高达 3000ppm，所以粗 H_2O_2 产品需要经过纯化工序进一步脱除有机杂质。蒽醌法生产 H_2O_2 工艺中，粗 H_2O_2 进入树脂塔内，有机物被树脂吸附脱附。然而有机物杂质在树脂塔内长时间累计，导致树脂塔吸附脱附能力下降，需要利用甲醇对树脂塔进行再生处理^[9]，然后含有机物杂质的甲醇进入甲醇精馏塔将甲醇内的杂质去除，留在精馏塔塔釜的残液外排。精馏塔残液中含有大量的有效蒽醌和工作液成分，如果可以经过处理再回收利用，可以降低成本增加生产效率，避免经济损失；若是精馏塔残液中含有大量的有机副产物（降解物），降解物的存在会削弱催化剂在工作液中的催化性能，并且会导致工作液的密度、粘度增大，使得在 H_2O_2 萃取工序中工作液乳化形成泡沫，难以分离^[10]。

本文针对甲醇精馏塔残液进行成分分析，探究残液中有机工作液能否再回收利用，避免造成经济损失，达到节约成本提高生产效率的目的。

2 相关的基础研究工作

2.1 原料

甲醇（分析纯，天津光复精细化工有限公司）；芳烃（AR，工业品）；磷酸三辛酯（TOP，工业品）；2-甲基环己基醋酸酯（MCA，工业品）；甲醇（分析纯，天津光复精细化工有限公司）；循环工作液（工业品）；新鲜工作液（工业品）；精馏塔残液水相（工业品）；精馏塔残液有机相（工业品）。

2.2 实验过程及样品制备

将精馏塔残液的有机相在 60℃ 的水浴锅中水浴加热 30min 后，准确量取 50mL 残液并转移至 250mL 的分液漏斗中，然后向分液漏斗中以 1:1 的比例加入纯水，震荡 10s，对残液进行水洗。

将系统内取出的循环工作液、新鲜工作液、精馏塔残液水相和水洗前后精馏塔残液的有机相在 60℃ 的水浴锅中水浴加热 30min，防止在常温下有 2-乙基蒽醌或四氢-2-乙基蒽醌析出，影响分析结果。待水浴加热完成后，移取 0.5mL 四种样品分别至 50mL 容量瓶中，最后向其中加入甲醇并稀释至刻度线，完成后尽量在恒温条件下保存样品待测试。

2.3 分析仪器及条件

采用岛津公司生产的 Nexis GC-2030 型气相色谱仪分析。

色谱柱：HP-INNOWAX 毛细管柱；60m × 0.32mm × 1 μm。

色谱分析条件为：柱温：110℃，保持 6min，以 20℃/min 的速率升温至 230℃，维持 30min；分流比：10:1；氢火焰离子化检测器（FID）温度：270℃；进样器温度：240℃；进样量：0.2 μL。

3 得出结果与相关讨论

3.1 精馏塔釜残液与新配制工作液对比

对精馏塔釜残液水相、精馏塔釜残液有机相、循环工作液以及新鲜工作液进行气相色谱分析并对比，结果如图 2 所示。

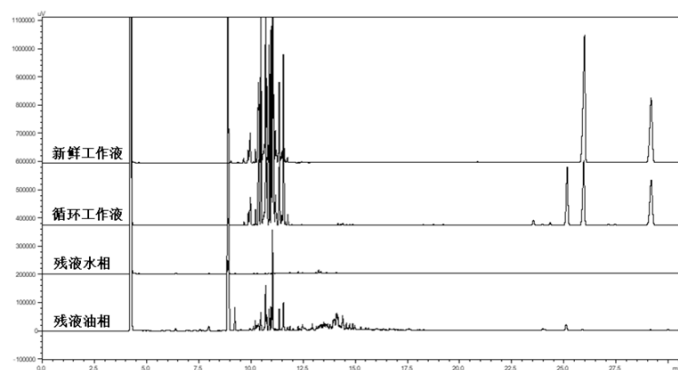


图2 精馏塔残液水相、

有机相、循环工作液和新鲜工作液谱图

从图 2 中可看出，原始工作液中，在 12.5–15min 之间没有出现吸收峰，但是在循环工作液、精馏塔残液有机相以及精馏塔残液水相中均出现了吸收峰，这说明 12.5–15min 处的吸收峰是在系统中长期运转下产生的降解物。

与此同时,该时间段出现的吸收峰在精馏塔残液有机相中富集。利用峰面积计算得出,循环工作液中 12.5–15min 的降解物面积约占总面积的 0.296%,精馏塔残液有机相中 12.5–15min 停留时间处的降解物面积约占总面积 8.39%。

由此推断 12.5–15min 处降解物是在氧化工序产生,并且在 H_2O_2 体系中有较强的亲和性。这些亲水性的有机杂质被 H_2O_2 夹带后经树脂塔被脱附,当利用甲醇对树脂塔再生时又被甲醇带至甲醇精馏塔,最后富集于精馏塔残液的有机相中。

3.2 精馏塔残液有机相水洗前后色谱分析

对精馏塔残液有机相进行水洗,并对其水洗前后进行气相色谱分析,如图 3 所示。

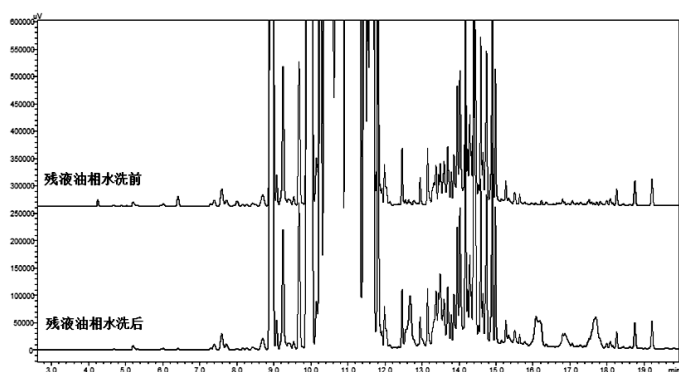


图 3 精馏塔残液有机相水洗前后谱图

图 3 所示为精馏塔残液有机相,经纯水洗涤前后的气相色谱图。由图 3 可知,在停留时间为 4.25min 时出现的吸收峰为甲醇的峰位,对精馏塔残液有机相进行水洗后虽然能去除大部分甲醇,但是停留时间在 12.5–15min 处的降解物含量和种类数量仍保持不变,并且进行多次水洗后依然没有产生变化。若将精馏塔残液有机相回收至系统内,降解物在系统中长期运转且不断的积累,其浓度将越来越高,会导致工作液中有效蒽醌的含量相对减少。在对降解物进行再生处理的时候,可能也会造成有效蒽醌同时向无效蒽醌的转变,这样造成了更多的蒽醌损失。系统内降解物的多少会直接影响到工作液的物理性质,比如粘度和密度,这同时也会对生产过程造成非常不利的因素。

4 节本增效成果分析

经对精馏塔残液有机相进行水洗,并且对比不同工作液和残液的气相色谱可知,在精馏塔残液有机相中存在着大量的不可再生降解物和少量甲醇,若将此部分有机相直接回收至系统中会严重的影响到工作液的正常成分,致使降解物在工作液中的

占比变大。同时,有效蒽醌的含量会减少。这不仅会对装置生产 H_2O_2 的能力造成影响,甚至可能会污染氢化反应中钨基催化剂的活性甚至导致催化剂失活。因此,就目前实验探究而言,将精馏塔残液有机相回收至系统的作用弊大于利。

精馏塔残液中含有的大量蒽醌和工作液,若直接回收,残液中含有的降解物在系统中长期运转且不断积累,会对 H_2O_2 生产造成不可逆转的影响;若直接排放会对环境造成污染,同时蒽醌和工作液的流失会造成经济损失,有悖于节本增效的初衷。因此,需要进行更多的探究,将残液中的降解物去除或转化为有效物质,再进行残液的回收利用,这样可以降低成本增加生产效率,避免经济损失。

参考文献:

- [1] Tang P, Ji B, Sun G. Whiteness improvement of citric acid crosslinked cotton fabrics: H_2O_2 bleaching under alkaline condition[J]. Carbohydr Polym, 2016; 139-145.
- [2] Balcioglu I A, Otker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ processes[J]. 2003, 50(1): 0-95.
- [3] discharge[J]. Journal of Electrostatics, 2002, 55(2): 173-187.
- [4] Fukuzumi, Shunichi, Yamada, et al. High and robust performance of H_2O_2 fuel cells in the presence of scandium ion[J]. Energy & environmental science: EES, 2015, 8(6): 1698-1701.
- [5] Chen Q. Development of an anthraquinone process for the production of hydrogen peroxide in a trickle bed reactor—From bench scale to industrial scale[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2008, 47(5): 787-792.
- [6] Hou H. Production of Hydrogen Peroxide by Photocatalytic Processes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(40).
- [7] 胡长诚. 国外过氧化氢制备工艺研究开发新进展[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 5.
- [8] 任文杰, 魏白, 贾会敏. 氨脒化法己内酰胺生产废水处理技术研究及应用现状[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(6): 4.
- [9] 陈群来. 蒽醌法生产过氧化氢中降解物的生成和再生[J]. 无机盐工业, 2002, 34(5): 16-18.
- [10] 汪洋. 双氧水生产原料的再生处理分析[J]. 云南化工, 2021, 48(01): 144-145+148.