

过氧化氢 生产技术

张国臣 编著

GUOYANGHUAQING
SHENGCHAN
JISHU



化学工业出版社

过氧化氢 生产技术

张国臣 编著

GUOYANGHUAQING
SHENGCHAN
JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是第一本全面介绍过氧化氢生产技术的图书，在介绍过氧化氢性质、应用的基础上，重点介绍了目前应用最广泛的蒽醌法过氧化氢生产技术。按照工艺流程，详细分析了氢化、氧化、萃取、工作液的纯化、浓缩、辅助工序等工序的生产原理和工艺控制，并且介绍了安全、环保方面的知识，对推进行业的技术水平和安全管理有积极作用。

本书既有生产的理论基础，又有实用的技术经验，体现了资料性、知识性和实践性的融合，可供从事过氧化氢生产、工程设计、技术开发、产品开发的技术人员、管理人员和生产岗位的操作工人阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

过氧化氢生产技术/张国臣编著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 1

ISBN 978-7-122-12656-6

I. 过… II. 张… III. 过氧化氢-化工生产 IV. TQ123.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 215845 号

责任编辑: 傅聪智

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张 9¼ 字数 242 千字

2012 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

近十年，我国过氧化氢行业得到迅猛发展，一跃成为全球最大的过氧化氢生产国。这是我国所有从事过氧化氢事业的人没有想到、又梦寐以求的事。很少有一种化工产品，在十几年的时间里，以近 10% 的增长率持续发展。这恐怕与人们日益关注环境和资源、热衷于绿色化工不无关系。

我国过氧化氢行业的发展兴旺，仰赖于以原化工部黎明化工研究院教授高级工程师、侯德榜化工科技奖获得者胡长诚为领军人物的工程技术人员不懈的努力；仰赖于黎明化工研究院的开拓性研发工作；也仰赖于原化工部黎明化工研究院高级工程师姚冬龄等热心于过氧化氢开发、推广和普及的人们；有了这些人的努力，才使我国的过氧化氢在世界有一席之地。我国过氧化氢事业的快速发展，还仰赖于原广东中成化工股份有限公司总经理钟存仁先生的睿智和胆识。十年前，当国人还在担忧 2.5 万吨/年（100%）的过氧化氢在中国能不能卖得出去的时候，他在广东中成化工股份有限公司建成了当时全国最大的过氧化氢装置，并于当年将设计 2.5 万吨/年的装置开到 4.2 万吨/年；又在此后的 5 年内一鼓作气建成 2 套 4.5 万吨/年以上的过氧化氢装置。从此，我国 2.5 万吨/年以上的装置才如雨后春笋迅速建成投产。单套过氧化氢生产能力的提高，使过氧化氢成本大幅度下降，也使造纸、环保等领域应用过氧化氢的梦想成为现实。

与过氧化氢行业蓬勃发展不相适应的是我国在这方面的专著几乎没有，文献很多都散见于各类期刊、论文集。许多刚刚步入过氧化氢行业的人，问我哪里能找到相应的书籍，我只能把自己知道的一些文献告诉他们。这也促使我尝试着把自己接触到的知识和自己

的感受写出来，给热心于这个行业的人做好一块垫脚石，于是便有了本书。

本书虽名为《过氧化氢生产技术》，但书中主要介绍的还是葱醌法过氧化氢生产技术，而且以我国的固定床氢化技术为基础。编写此书的本意是提供给使用者一本资料性的工具书，以介绍相关资料为主，加进一些自己的感受，希望能够对读者有所帮助。编写本书要特别感谢原吉林化学工业公司试剂厂厂长吕松涛、杨华清夫妇，他们在离开岗位后，把自己积累的文献和知识汇编了《双氧水技术讲义》一书，本书第2、3章的很多知识和数据来自该书。也要特别感谢那些我不知道名讳，却又为过氧化氢做了大量测试工作的中外科学家，有了他们的艰辛和智慧，才有了过氧化氢行业今天的发展。

本书可供从事过氧化氢生产和科研的技术人员、管理人员、操作人员参考，也可以供有关大专院校的学生参考。

由于本人水平有限，谬误之处敬请指正。

张国臣

2011年8月于湖南株洲

目 录

第 1 章 走近过氧化氢	1
1.1 过氧化氢的发现	1
1.2 分子结构	2
1.3 工业过氧化氢的产品标准	4
1.4 生产经营的特殊要求	4
1.4.1 涉及的主要专业法规	4
1.4.2 美国国家防火协会对过氧化氢危害的分级	6
1.4.3 日本的相关法规	7
第 2 章 过氧化氢的性质及应用	8
2.1 物理性质	8
2.1.1 主要物性数据	8
2.1.2 密度	9
2.1.3 黏度	14
2.1.4 表面张力	16
2.1.5 气固相关系	17
2.1.6 液固相关系	18
2.1.7 过冷现象	19
2.1.8 熔融热	19
2.1.9 气液平衡	20
2.1.10 汽化热	24
2.1.11 扩散系数	26
2.1.12 主要特性数据概括	27
2.2 化学性质	31
2.2.1 氧化性	40

2.2.2	还原性	46
2.2.3	加合性及过氧基团的迁移	48
2.2.4	歧化反应	50
2.3	应用	51
2.3.1	织物和纸浆的漂白	51
2.3.2	化学合成	51
2.3.3	废水处理	51
2.3.4	电子行业	52
2.3.5	航天应用	52
第3章	过氧化氢的分解、稳定和储运	54
3.1	过氧化氢的分解	54
3.1.1	分解反应的速率常数	55
3.1.2	分解反应的级数	55
3.1.3	气态过氧化氢的分解	56
3.1.4	分解机理	59
3.1.5	液相中过氧化氢的催化分解	61
3.1.6	辐射分解	63
3.1.7	电解分解	64
3.1.8	其他造成分解的因素	64
3.2	过氧化氢的稳定	72
3.2.1	稳定度的表示	72
3.2.2	比表面及材质对稳定度的影响	72
3.2.3	存储过氧化氢的容器壁对稳定度的影响	73
3.2.4	温度对稳定度的影响	73
3.2.5	pH 值对稳定度的影响	74
3.2.6	辐射对稳定度的影响	75
3.2.7	不同金属离子对过氧化氢稳定度的影响	75
3.3	设备材质及储运	76
3.3.1	设备材质	76
3.3.2	储运	81

第 4 章 过氧化氢合成工艺进展及生产概况	84
4.1 过氧化氢合成工艺进展	84
4.1.1 酸解过氧化物法	84
4.1.2 电解-水解法	84
4.1.3 蒽醌法	85
4.1.4 异丙醇法	86
4.1.5 氢氧直接合成法	87
4.1.6 氧阴极还原法 (H-D 法)	88
4.1.7 其他方法	88
4.2 全球过氧化氢的生产概况	88
4.2.1 2009 年世界主要过氧化氢生产公司产能及分布	88
4.2.2 几个主要国外公司的消耗情况 (以 100%过氧化氢计)	90
4.2.3 中国的过氧化氢生产情况	90
4.2.4 蒽醌法过氧化氢的消耗举例	95
第 5 章 蒽醌法的术语及溶剂和载体的选择	96
5.1 蒽醌法的术语	96
5.2 溶剂的选择	100
5.2.1 溶剂选择的原则	100
5.2.2 蒽醌溶剂	100
5.2.3 氢蒽醌溶剂	102
5.2.4 溶剂选择的评价方法	103
5.3 工作载体的选择	106
5.4 工作液的主要物性数据	109
5.5 工作液主要参数的测定	110
5.5.1 实验室测试装置	110
5.5.2 分配系数的测定	111
5.5.3 蒽醌溶解度的测定 (以磷酸三辛酯的选择评价为例)	111
第 6 章 蒽醌法的氢化工序生产原理及工艺控制	112
6.1 氢化工序原理	112
6.1.1 氢化工序的化学原理	112

6.1.2	氢化工序的动力学原理	113
6.1.3	氢化工序的流体力学原理	114
6.1.4	氢化工序的催化剂	115
6.1.5	氢化工序的反应器	115
6.2	固定床氢化工艺流程	117
6.3	操作方法及步骤	119
6.3.1	开车前的准备	119
6.3.2	钨催化剂的活化	119
6.3.3	装置开车	120
6.3.4	停车操作	122
6.3.5	异常现象及处理	123
6.4	安全生产及环境保护	124
6.5	氢化工序的问题探讨	124
6.5.1	氢化液循环	124
6.5.2	钨催化剂合理的流速	126
6.5.3	氢化降解及再生机理	127
6.5.4	工作液中过氧化氢含量的控制	130
6.5.5	工作液的过滤	131
6.5.6	氢化液储槽的氮封和液封	131
6.5.7	氢化塔的分布器、汇集管、出料管	133
6.5.8	催化剂的装填和润湿	133
6.5.9	工作液碱度的控制	136
6.5.10	其他氢化反应器	137
6.5.11	催化剂再生时的吹干	137
6.5.12	催化剂中毒	138
6.6	氢化工序的有关计算	138
6.6.1	根据氢化效率的计算	138
6.6.2	根据氢气流量的计算	141
6.7	主要设备	143
6.7.1	氢化工序的主要静止设备	143

6.7.2 关键设备结构	144
第7章 葱醌法的氧化工序生产原理及工艺控制	146
7.1 氧化工序原理	146
7.1.1 氧化工序的化学原理	146
7.1.2 氧化工序的动力学原理	147
7.1.3 氧化工序的流体力学原理	149
7.2 氧化工序工艺流程	150
7.3 氧化工序的操作	151
7.4 异常现象处理	154
7.5 安全生产及环境保护	155
7.6 氧化工序的问题探讨	155
7.6.1 尾气芳烃的回收	155
7.6.2 降解物及再生机理	157
7.6.3 氧化塔的气液流程	157
7.6.4 氧化塔的内部结构	161
7.6.5 分散器的设计	162
7.6.6 气液相界面面积的计算	163
7.6.7 尾气氧含量与氧的利用率	165
7.6.8 氧化残液的来源	166
7.7 氧化工序的有关计算	167
7.7.1 氧化收率	167
7.7.2 氧的利用率	168
7.7.3 酸的加入量	168
7.8 氧化工序的主要设备	169
第8章 葱醌法的萃取工序生产原理及工艺控制	173
8.1 萃取工序原理	173
8.1.1 萃取工序的物料平衡和分配平衡	173
8.1.2 萃取工序的流体力学	176
8.2 工艺流程	177
8.3 操作方法及步骤	179

8.3.1	开车前的准备工作	179
8.3.2	装置进料	179
8.3.3	装置正常操作	180
8.3.4	停车操作	181
8.4	异常现象处理	181
8.5	安全生产及环境保护	182
8.6	萃取工序的问题探讨	183
8.6.1	筛板萃取塔的设计计算	183
8.6.2	萃取塔的轴向混合	184
8.6.3	工作液参数对萃取塔操作的影响	184
8.6.4	温度对萃取的影响	184
8.6.5	溶剂比	185
8.6.6	工作液的乳化	185
8.6.7	分配系数	185
8.7	萃取的有关计算	187
8.8	萃取工序的主要设备	189
第9章 工作液纯化工序、辅助工序的生产原理及工艺		
	控制	193
9.1	工作液纯化工序的化学原理	193
9.2	纯化工序工艺流程	194
9.3	操作方法及步骤	196
9.3.1	开车前的准备	196
9.3.2	系统开车	196
9.3.3	正常操作	196
9.3.4	停车操作	197
9.4	异常现象处理	197
9.5	工作液纯化工序的问题探讨	198
9.5.1	环氧降解物的生成	198
9.5.2	氧化铝的更换	198
9.5.3	碳酸钾溶液的密度控制	199

9.5.4	白土床氧化铝的装填	201
9.5.5	氧化铝的选择	201
9.6	纯化工序的主要设备	207
9.7	蒽醌法过氧化氢的辅助工序及原料特性	210
9.7.1	工作液的配制	210
9.7.2	碳酸钾溶液的配制	211
9.7.3	其他辅助流程简述	212
9.7.4	工艺流程叙述	213
9.7.5	工艺参数	213
9.7.6	操作方法及步骤	213
9.7.7	异常现象处理	214
9.7.8	安全生产及环境保护	215
9.7.9	蒽醌法的主要氢气来源	215
9.7.10	辅助工序的问题探讨	217
9.7.11	辅助工序的主要设备	221
第10章	过氧化氢的浓缩	222
10.1	过氧化氢浓缩工序的原理	222
10.2	工艺流程	223
10.2.1	工艺流程简述	223
10.2.2	浓缩工艺流程示意图	224
10.2.3	正常工艺指标	226
10.3	操作方法及步骤	227
10.3.1	开车操作	227
10.3.2	装置停车	228
10.4	异常现象及处理	229
10.5	安全生产及环境保护	229
10.6	浓缩工序的计算	229
10.6.1	操作温度的确定	229
10.6.2	“大气腿”的估算	230
10.6.3	气液平衡数据	230

10.7 浓缩工序的主要设备	237
第 11 章 过氧化氢的控制分析	238
11.1 分析项目	238
11.1.1 原料分析项目	238
11.1.2 中间控制分析项目	239
11.2 中间控制分析方法	240
11.2.1 氢化效率分析	240
11.2.2 氧化效率分析	241
11.2.3 氧化酸度测定	241
11.2.4 萃取液浓度分析	242
11.2.5 萃取酸度的测定	242
11.2.6 萃余液中 H_2O_2 含量分析	243
11.2.7 工作液碱度的测定	243
11.2.8 纯水中硝酸铵分析方法	244
11.2.9 纯水的酸度分析	244
11.2.10 成品及浓缩岗位 H_2O_2 含量分析	244
11.2.11 K_2CO_3 浓度分析	245
11.3 有关工作液的分析方法	245
11.3.1 工作液中重芳烃、总蒽醌、磷酸三辛酯含量的分析	245
11.3.2 磷酸三辛酯和 2-乙基己醇含量的测定	247
11.3.3 工作液中蒽醌含量的测定	248
11.3.4 重芳烃、磷酸三辛酯、工作液的界面张力的测定	249
11.3.5 蒽酚酮的测定	250
11.3.6 环氧蒽醌的测定	251
11.3.7 微量过氧化氢或有氢蒽醌存在下过氧化氢的测定	252
11.3.8 检查过氧化氢是否萃取完全的方法	252
11.4 中间控制分析的问题探讨	252
11.4.1 降解物含量	252
11.4.2 鸭型分析器的结构	253
11.4.3 工作液组分分析的准确性	254

11.4.4	蒽醌法常用化学物质一览表	254
第 12 章	安全生产及环境保护	257
12.1	过氧化氢的安全性	257
12.1.1	过氧化氢爆炸的化学本性	257
12.1.2	过氧化氢爆炸性能试验综述	258
12.1.3	过氧化氢溶液的爆炸波速	259
12.2	过氧化氢的氧化燃烧	259
12.3	过氧化氢爆炸的危险性	260
12.3.1	超压爆炸	261
12.3.2	凝聚相爆炸危险	262
12.3.3	过氧化氢的气相爆炸	263
12.3.4	引爆因素、硫酸的引发作用	264
12.3.5	过氧化氢爆炸的浓度、温度、压力	264
12.4	蒽醌法过氧化氢生产中的危险因素	266
12.4.1	凝聚相爆炸	266
12.4.2	气相爆炸	266
12.5	常规安全措施	267
12.6	安全操作要点	267
12.7	蒽醌法过氧化氢的环境保护	268
12.7.1	废气的处理	268
12.7.2	固体废弃物的处理	269
12.7.3	废水的处理	269
12.8	新建蒽醌法过氧化氢装置的生产准备	271
12.8.1	生产准备纲要	272
12.8.2	其他各类方案	273
12.8.3	原始开车原料需要量的估算	274
12.8.4	装置的脱脂、钝化	275
参考文献	278

第 1 章 走近过氧化氢

1.1 过氧化氢的发现

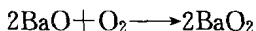
过氧化氢又名双氧水，是由氢氧两种元素以共价键结合形成的化合物。分子中含有两个氢原子和两个氧原子，也是目前发现的组成和结构比较简单的化合物之一。过氧化氢常温下是液体，通常以不同浓度的水溶液作为商品出售和使用。

1818 年，法国化学家 Thénard 在实验中发现了过氧化氢。反应原理如下：

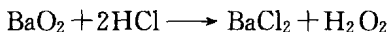
Thénard 加热重结晶的已除去了过渡金属离子的硝酸钡得到氧化钡；



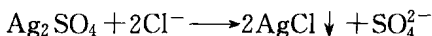
他又把氧化钡在无二氧化碳和水的气氛下，进行高温空气氧化，氧化钡与空气中的氧反应转化为过氧化钡；



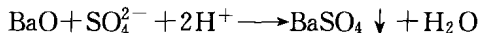
用盐酸溶解过氧化钡，得到含氯的过氧化氢水溶液；



加入硫酸银以除去氯离子；



再加氧化钡除去硫酸根即得过氧化氢水溶液；



溶液中仅剩水和过氧化氢，经减压蒸馏即可得几乎无水的纯过氧化氢。

1.2 分子结构

Thénard 在制得了过氧化氢之后，还对它的性质做了研究。他用二氧化锰与过氧化氢反应，二氧化锰催化分解过氧化氢放出氧气。根据放出氧气的体积，他断定：过氧化氢分子所含有的氧是水分子所含氧的 2 倍。因此，过氧化氢的分子式首次被确定。

过氧化氢的分子式 H_2O_2 ，相对分子质量 34.016。

关于过氧化氢的结构，有两种推测：

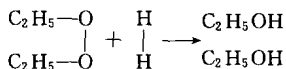
Y 形结构



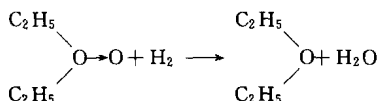
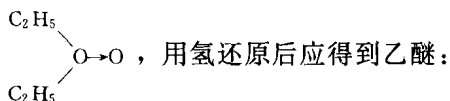
L 形结构



Baveyer (拜耳) 和 Villiger (维利格尔) 根据下列事实判断：过氧化氢应以式(2)存在。他们用 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ 和过氧化氢反应制得 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ ；然后，以醋酸和锌处理（实际上是用氢气还原）后得到乙醇。



若过氧化氢的结构是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \rightarrow \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ，则 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ 的结构应是：



实际上得到的是乙醇，说明参与反应的过氧化氢不是 Y 形结构。

也有人认为，在过氧化氢分子中存在 Y 形和 L 形的动态平衡。根据近代光谱分析，已经确认过氧化氢是由两个 OH 所组成的，即过氧化氢的结构式是 H—O—O—H。

过氧化氢的立体结构见图 1.1。

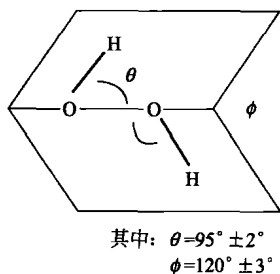


图 1.1 过氧化氢的立体结构

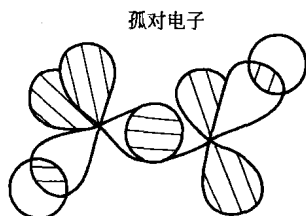


图 1.2 过氧化氢分子的成键轨道

价键理论认为过氧化氢分子中每个氧原子都采取 sp^3 杂化，每个氧原子都有两个孤对电子。两个氧原子间借助于 sp^3 轨道重叠形成 σ 键（图 1.2 中央的球形重叠部分），每个氧原子各用一个 sp^3 轨道分别与两个氢原子的球形 s 轨道重叠形成两条 σ 键（O—H）。由于孤对电子的排斥，键角不是 $109^\circ 28'$ 。过氧化氢分子不是正四面体，其四个原子也不在一个平面上。

过氧化氢的英文名 hydrogen peroxide（日文：過酸化水素），CAS No. 为 7722-84-1。CAS No. 是美国化学文摘服务社（Chemical Abstracts Service, CAS）为化学物质制定的登记号。该号是检索有多个名称的化学物质信息的重要工具。是某种物质、化合物、高分子材料、生物序列、混合物或合金的唯一的数字识别号码。有时物质以通用名、俗名出现在各类文献中，常常发生一种物质几个名称的现象，如过氧化氢又称为双氧水。CAS No. 为我们避免了这样的麻烦，不管有几个名字，只要 CAS No. 相同就是同一种物质。美国化学会的下设组织 CAS 负责为每一种出现在文献中的物质分配一个 CAS 号，其目的是为了减少化学物质有多种名称的麻烦，使数据库的检索更为方便。如今几乎所有的化学数据库都允许