

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
«Чувашский государственный университет имени
И. Н. Ульянова»

Л.И. Мухортова, Ю.Т. Ефимов
И.В. Глушков, Т.Г. Константинова

:

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Учебное пособие

Чебоксары
2020

УДК 546.05 : 66.0

Рецензенты:

В.И. Курманов — директор по производству ПАО Химпром, заслуженный работник промышленности Чувашской республики

С.В. Федосеев — канд. Хим. Наук, доцент ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Мухортова Л.И.

Химия и технология пероксида водорода: учебное пособие / Л.И. Мухортова, Ю.Т. Ефимов, И.В. Глушков, М Т.Г.Константинова. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020 - 104 с.

Рассмотрены физические и химические свойства пероксида водорода. Описаны теоретические основы и технологические схемы промышленных методов получения пероксида водорода. Изложены пути оптимизации технологических процессов. Отражены вопросы стабилизации, хранения и транспортирования пероксида водорода.

Для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология (уровень бакалавриата) и 18.04.01 Химическая технология (уровень магистратуры).

Отв. редактор: кандидат химических наук,
доцент Сазанова А.А.

Утверждено Редакционно-издательским советом университета

УДК 546.05 : 66.0

© Издательство Чувашского
университета, 2020

©Мухортова Л.И., Ефимов Ю.Т.,
Глушков И.В., Константинова Т.Г.
2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 Химическая технология при изучении дисциплины Технология пероксидов, хлора и каустика, относящейся к вариативной части блока 1 «Дисциплины (модули)» учебного плана. Данная дисциплина введена в учебный процесс в соответствии с договором о сотрудничестве с ПАО Химпром (г. Новочебоксарск) – базовым предприятием, на котором работают выпускники химико-технологического направления.

В настоящее время имеются учебные пособия по технологии неорганических веществ [1–3], в которых приведено описание физико-химических основ и конкретных способов получения хлора и каустика. Однако по технологии пероксида водорода учебная литература фактически отсутствует. Монографии по пероксиду водорода [4–6], которые авторы использовали для написания данного учебного пособия, предназначены для инженерно-технических и научных работников. Изложенный в них материал сложен для усвоения студентами.

Цель данного учебного пособия - дать студентам сведения о химии пероксида водорода и современных промышленных технологиях получения пероксида водорода.

В первой главе пособия дана характеристика физических и химических свойств пероксида водорода, также рассмотрены процессы разложения пероксида водорода. Во второй главе описана технология электрохимического метода получения пероксида водорода через пероксодисерную кислоту. В третьей главе обсуждены вопросы технологии получения пероксида водорода жидкофазным окислением спиртов. В четвертой главе описана технология получения пероксида водорода антрахиновым методом. В главе пятой раскрываются общие вопросы стабилизации пероксида водорода при его производстве, хранении и транспортировке.

При составлении учебного пособия были использованы нормативно-техническая документация на пероксид водорода, технологические регламенты производства, патентная литература и публикации в сети Интернет.

ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода является одним из крупнотоннажных продуктов современной промышленной химии, который применяется в различных сферах – от медицины и бытовой химии до металлургии, сельского хозяйства и охраны окружающей среды.

Пероксид водорода был открыт французским химиком Луи-Жак Тенаром в 1818 году. Тенар получил пероксид водорода при взаимодействии пероксида бария с минеральными кислотами. Полученное при этом соединение он сначала считал «окисленной кислотой». Дальнейшее изучение «кислоты» позволило Тенару сделать заключение, что в действительности он открыл совершенно новое соединение – окисленную воду.

Тенар провел обширные исследования по определению свойств пероксида водорода, его реакционной способности и по усовершенствованию практических способов получения концентрированных растворов.

Еще при жизни Тенара (до 1857 г.) появился ряд работ по пероксиду водорода и упоминание о перекиси водорода нашло отражение в тогдашних курсах по химии. Однако, из-за отсутствия перспективных областей применения в течение последующих трех-четырех десятилетий после открытия Тенара основные научные интересы к перекиси водорода сводились в основном к изучению ее каталитического разложения и характерных реакций.

Развитие применения пероксида водорода происходило медленно, несмотря на отдельные предложения по его применению, он применялся главным образом в медицине как антисептик. Ситуация изменилась, когда в 1862 г. французский химик Мишель Эжени Шеврель, который изучал красители и занимался процессами крашения, предложил использовать пероксид водорода для отбеливания тканей. В 1867 г. Тесье-дю-Моте практически использовал пероксид водорода для этих целей. В 1877 г. Кингцетт обнаружил ее дезинфицирующие свойства.

Трудно сказать точно, когда впервые было начато промышленное производство пероксида водорода для сбыта. Известно, что начиная с 1867 г. в продаже появилась 3%-ый раствор пероксида водорода. В 1873 г. Шерингом был построен завод пе-

роксида водорода в Берлине, в 1881 г. открыто производство в Нью-Йорке, в 1888 г. – в Шиплее (Йоркшир). Все эти материалы позволяют заключить, что по меньшей мере с 1880 г. уже было налажено производство пероксида водорода в большом масштабе.

До освоения в XX веке электрохимических способов производства практическим методом получения пероксида водорода оставался открытый Тенаром способ действия кислоты на перекись бария. С 1832 года Пелуз рекомендовал использовать кремнефтористоводородную кислоту для взаимодействия с пероксидом бария, т.к. при этом образовывался легко отделяемый осадок.

Обстоятельством, способствовавшим производству перекиси водорода из перекиси бария, а возможно даже обусловившим практичность этого процесса, явилось внедрение в промышленность в 1879 г. процесса Бриана для производства кислорода, благодаря которому на рынке в больших количествах появилась пероксида бария. Процесс Бриана был основан на окислении окиси бария на воздухе с последующим термическим разложением полученной перекиси при высоких температурах; он обеспечил развитие крупного производства перекиси бария.

Начиная с 1880 годов производство перекиси водорода непрерывно увеличивается, но начало крупномасштабного производства положила фирма Консортиум фюр Электрохимише Верке (Германия), которая взяла в 1905 г. патент на получение пероксида водорода электролитическим методом.

Наиболее существенные изменения в методах и масштабах производства перекиси водорода произошли после второй мировой войны.

Появились принципиально новые методы производства перекиси водорода которые способствовали ее более широкому использованию в давно известных областях применения (отбелка тканей), но дополнительно создало ряд новых потребителей, например в технологии производства древесной и бумажной массы, в косметической, пищевой, фармацевтической и химической отраслях промышленности.

Пероксид водорода незаменим в области защиты окружающей среды, являясь универсальным реагентом для обезврежива-

ния разнообразных токсичных веществ в промышленных и бытовых стоках и газовых выбросах.

Основное преимущество пероксида водорода заключается в том, что продукты разложения пероксида водорода – вода и кислород, т.е. сам он не является источником загрязнения. К положительным свойствам пероксида водорода относятся:

- высокая селективность и эффективность реакций с пероксидом водорода;
- легкий контроль за протеканием реакции;
- простое разделение реакционных смесей;
- хорошая растворимость пероксида водорода в различных средах;
- возможность работы в стандартной оборудовании.

Такие свойства пероксида водорода вызывают непрерывное развитие спроса на этот продукт, что стимулирует развитие его производства.

Спрос на пероксид водорода растет темпами около 10 % в год при текущих мировых мощностях 2,4 млн т. Ожидается, что в течение 2018–2023 годов рынок перекиси водорода будет продолжать расти.

В настоящее время на рынке перекиси водорода преобладает целлюлозно-бумажная промышленность, причем основными сферами ее применения являются отбелка целлюлозы и удаление краски из вторичной бумаги. Переход от печатных носителей к цифровым носителям продолжается уже много лет, и ожидалось, что эта тенденция приведет к снижению потребления бумаги, а также к снижению потребления перекиси водорода. Тем не менее, растущее потребление бумаги в развивающихся странах и растущий спрос на гигиеническую бумагу, салфетки и упаковку перевешивают сокращение использования газетной бумаги в развитых странах.

В марте 2017 года компания DISCOVERY Research Group провела исследование рынка пероксида водорода в России. Согласно расчетам аналитиков DISCOVERY Research Group объем рынка пероксида водорода в России в 2016 г. составил 74,95 млн долларов, что эквивалентно 138,4 тыс. т.

Объем производства пероксида водорода в России в 2016 году составил 77,9 тыс. т. Ожидается, что доля отечественной продукции на рынке пероксида водорода продолжит расти.

Объем импорта пероксида водорода в Россию в 2016 году составил 27,86 млн долларов или 62,75 тыс. т.

Лидером по объему импорта пероксида водорода в Россию в 2016 году стал производитель KEMIRA CHEMICAISOY, на которого пришлось 60% от общего объема импорта в натуральном выражении и 49% от общего объема импорта в стоимостном выражении.

Объем экспорта пероксида водорода из России в 2016 году составил 1,22 млн долларов или почти 2,27 тыс. т.

Лидером по объему экспорта пероксида водорода из России в натуральном выражении в 2016 году стал производитель ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск). На долю этого производителя приходится 63% от общего объема экспорта в натуральном выражении и 50% от общего объема экспорта в стоимостном выражении.

1. СВОЙСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

1.1. Физико-химические свойства пероксида водорода

Чистый пероксид водорода представляет бесцветную, довольно густую жидкость. без запаха, но его пары обладают запахом, напоминающим азотную кислоту. Вкус вяжущий, горький, так называемый «металлический»; его можно заметить в очень слабых растворах, крепкие же обжигают язык.

Основные физико-химические свойства перекиси водорода представлены в табл. 1.

Таблица 1.1
Физико-химические свойства перекиси водорода

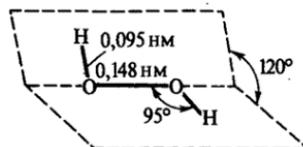
Показатель	Обозначение	Единица измерения	Значение
Температура плавления	$T_{пл.}$	°С	– 0,41
Температура кипения	$T_{кип.}$	°С	150,2
Критическая температура	$T_{крит.}$	°С	457
Теплоемкость	$C_{p, 2198}$	Дж/(моль·К)	89,33
Энергия Гиббса	$\Delta G^0_{f, 298}$	кДж/моль	– 120,52
Энтропия	ΔS^0_{298}	Дж/(моль·К)	109,60
Энтальпия в стандартном состоянии	$\Delta H^0_{f, 298}$	кДж/моль	– 187,86

Чистый пероксид водорода термически устойчив, при 20°С разлагается около 0,5% в год. В присутствии ионов тяжелых металлов, а также под действием света и при нагревании скорость распада резко увеличивается. Разложение H_2O_2 может происходить со взрывом. Концентрированные водные растворы перекиси водорода взрывоопасны, органические соединения и их растворы, содержащие H_2O_2 , способны к воспламенению и взрыву при ударе.

В пероксиде водорода атомы водорода ковалентно связаны с атомами кислорода, между которыми существует простая связь. Строение пероксида водорода можно выразить следующей структурной формулой: $H-O-O-H$. Молекула H_2O_2 состоит из двух ОН-групп, связанных пероксидным $-O-O-$ мостиком.

При этом две группы OH- лежат в разных плоскостях, расположенных под некоторым углом (рис. 1). Такое пространственное строение объясняется отталкиванием неподеленных электронных пар атомов кислорода.

Рисунок 1. Пространственная структура молекулы пероксида водорода



Вследствие своей несимметричности молекула является полярной ($\mu = 2,13 \text{ D}$), поэтому H_2O_2 неограниченно растворяется в воде, спирте и эфире. Пероксид водорода смешивается с водой во всех отношениях.

Чистый пероксид водорода имеет высокую вязкость, так как молекулы способны образовывать развитую систему водородных связей. Полярность молекулы пероксида водорода и его способность образовывать водородные связи обуславливает способность пероксида водорода образовывать пероксосольвенты – кристаллические сольваты общей формулы $\text{R} \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$, используемые как твердые носители перекиси водорода. К наиболее известным пероксосольвентам относятся перкарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ и гидроперит – соединение пероксида водорода с мочевиной $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

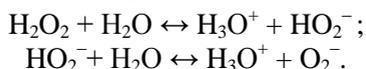
1.2. Химические свойства пероксида водорода

Химические превращения, к которым способен пероксид водорода, могут быть разбиты на несколько групп.

Кислотно-основные реакции

Вследствие смещения электронной плотности в молекуле пероксида водорода в сторону кислородных атомов и поляризации связи $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$ в водных растворах под влиянием полярных молекул воды пероксид водорода может отщеплять ионы водорода, т.е. проявлять кислотные свойства.

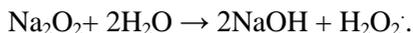
Протолиз пероксида водорода включает две ступени:



Пероксид водорода является очень слабой двухосновной кислотой. Константа диссоциации пероксида водорода на первой ступени при 25 °С равна $2,4 \cdot 10^{-12}$. Протолиз второй ступени в нейтральных растворах практически не протекает, т.к. подавляется присутствием воды, которая диссоциирует с образованием ионов водорода в большей степени. Однако, при введении в раствор щелочи и связывании ионов водорода пиролиз второй ступени проходит.

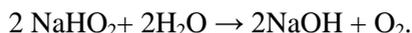
Как слабая кислота перекись водорода образует соли только с сильными основаниями. Средние соли H_2O_2 щелочных и щелочноземельных металлов обычно называют пероксидами, в этом смысле пероксид бария BaO_2 – средняя соль этой кислоты.

При растворении в воде они почти полностью гидролизуются:



Гидролизу способствует подкисление растворов.

Как кислота H_2O_2 образует и кислые соли, например, $Ba(NO_2)_2$, $NaHO_2$ и др. Кислые соли менее подвержены гидролизу, но легко разлагаются при нагревании с выделением кислорода:



Окислительно-восстановительные реакции

Степень окисления кислорода в пероксиде водорода равна (-1), т.е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в воде (-2) и молекулярном кислороде (0). Поэтому пероксид водорода обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя, т.е. проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

Реакции окисления и восстановления перекиси водорода характеризуются соответствующими электродными потенциалами отдельных систем (полуреакций) (табл. 1.2)

Из данных, представленных в табл. 1.2, видно, что отдельная электрохимическая система для перекиси водорода при действии ее в качестве окислителя в кислой или нейтральной среде может описываться уравнением (1) и потенциал этой реакции при 25 °С равен:

$$E = 1,76 + \frac{0,05916}{2} \lg(a_{\text{H}_2\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2).$$

Таблица 1.2

Стандартные электродные потенциалы (E_0) полуреакций с участием пероксида водорода

H ₂ O ₂ - окислитель		H ₂ O ₂ - восстановитель	
реакция	E ₀ , В	реакция	E ₀ , В
Кислая			
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O (1)	+1,776	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ (3)	+0,682
Нейтральная			
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O (1)	+1,776	O ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ + 2OH ⁻ (4)	-0,084
Щелочная			
H ₂ O ₂ + 2e ⁻ → 2OH ⁻ (2)	+0,880	O ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ + 2OH ⁻ (4)	-0,084

В щелочной среде отдельная система для пероксида водорода – окислителя описывается уравнением (2) и ее потенциал определяется по уравнению

$$E = 0,88 + \frac{0,05916}{2} \lg\left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}_2}}{a_{\text{HO}^-}^2}\right).$$

Для перекиси водорода, играющей роль восстановителя, отдельные системы в кислой и щелочной среде описываются уравнения (3) и (4) соответственно с потенциалом

- в кислой среде:

$$E = 0,682 + \frac{0,05916}{2} \lg\left(\frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}}\right);$$

- в щелочной и нейтральной средах:

$$E = -0,084 - \frac{0,05916}{2} \lg\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}_2} a_{\text{HO}^-}^2}\right).$$

Значения стандартных электродных потенциалов перекиси водорода (табл. 1.2) показывают, что перекись является очень сильным окислителем. Она может окислять вещества, стандартный электродный потенциал которых не превышает 1,776 В. Из веществ, которые способны существовать в растворе и перечис-

лены в таблицах электродных потенциалов, перекись водорода не в состоянии окислить лишь немногие. Поэтому при рассмотрении возможных реакций перекиси водорода можно считать, что она в состоянии окислить любые вещества, за исключением самых энергичных окислителей (например, фтора или озона) при том или ином значении рН.

Наоборот, как восстановитель перекись водорода не обладает выдающимися свойствами. Она может восстанавливать только те вещества, стандартный электродный потенциал которых не более 0,682 В. Ее превосходит даже такой обычный восстановитель, как тиосульфат; она не идет ни в какое сравнение с более мощными восстановителями, например с щелочными или щелочноземельными металлами.

На рис. 1.1. в графическом виде представлены данные, которые могут быть выведены. электродных потенциалов

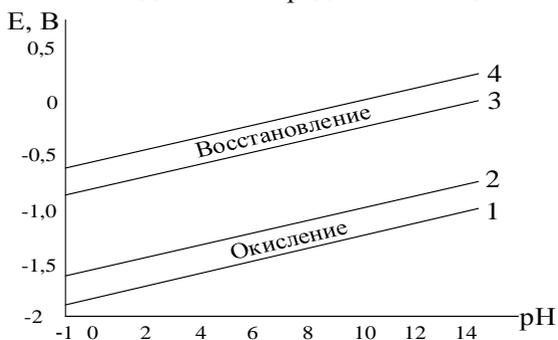


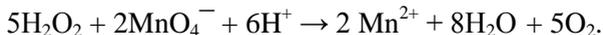
Рисунок 1.1. Диаграмма потенциал – рН для растворов пероксида водорода с разной концентрации и при давлении кислорода 100 кПА: 1,4 – концентрация пероксида водорода 1 моль/л; 2, 3 – концентрация пероксида водорода 10^{-6} моль/л

Электродные потенциалы перекиси водорода, как можно видеть на рис.1, при различных концентрациях линейно зависят от рН и изменяются параллельно друг другу.

Зависимость реакций пероксида водорода с другими веществами от характера среды, в которой протекают эти реакции, нагляднее всего иллюстрируются реакциями пероксида водорода с перманганатом калия.

Перманганат калия KMnO_4 содержащего марганец в высшей степени окисления (+7) и является сильным окислителем.

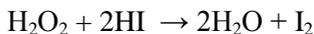
В сильно кислых растворах пероксид водорода восстанавливает марганец до Mn^{2+} в соответствии с уравнением:



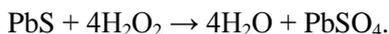
В нейтральных и щелочных растворах пероксид восстанавливает перманганат натрия до диоксида марганца MnO_2 , который выпадает в осадок:



Примерами реакций окисления являются взаимодействие с иодид ионом:



или окисление сульфида свинца до сульфата:



Последняя реакция используется для реставрации потемневших картин, так при этом происходит превращение черного сульфида свинца в белый сульфат.

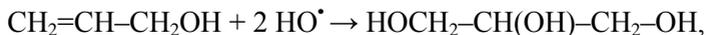
Разложение пероксида водорода

Способность пероксида водорода разлагаться на кислород и воду известна почти со времени его открытия. Первоначально считалось, что процесс протекает самопроизвольно и является реакцией самовосстановления –самоокисления:

Вмнастоящее время установлено, что чистый пероксид водорода термически устойчив, при 20°C разлагается около 0,5% в год. В присутствии катализаторов, а также под действием света и при нагревании скорость распада резко увеличивается

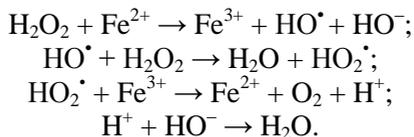
Реакция разложения пероксида водорода в присутствии катализаторов часто протекает по радикально-цепному механизму, при этом роль катализатора заключается в иницировании свободных радикалов. Так, в смеси водных растворов H_2O_2 и Fe^{2+} (так называемый реактив Фентона) идет реакция переноса электрона с иона Fe^{2+} на молекулу H_2O_2 с образованием иона Fe^{3+} и очень неустойчивого анион-радикала $[\text{H}_2\text{O}_2]^-$, который сразу же распадается на анион HO^- и свободный гидроксильный радикал HO^\bullet . Радикал HO^\bullet очень активен. Если в системе есть

органические соединения, то возможны их разнообразные реакции с гидроксильными радикалами. Так, ароматические соединения и оксикислоты окисляются (бензол, например, превращается в фенол), непредельные соединения могут присоединить гидроксильные группы по двойной связи:

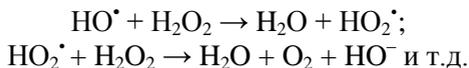


а могут вступить в реакцию полимеризации.

В отсутствие же подходящих реагентов HO^\bullet реагирует с H_2O_2 с образованием менее активного радикала HO_2^\bullet , который способен восстанавливать ионы Fe^{3+} , что замыкает каталитический цикл:



При определенных условиях возможно цепное разложение H_2O_2 , упрощенный механизм которого можно представить схемой



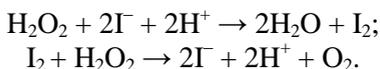
Катализаторами разложения пероксида водорода служат металлы переменной валентности. Связанные в комплексные соединения, они часто значительно усиливают свою активность. Например, ионы меди менее активны, чем ионы железа, но связанные в аммиачные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, они вызывают быстрое разложение пероксида водорода. Аналогичное действие оказывают ионы Mn^{2+} связанные в комплексы с некоторыми органическими соединениями.

Иногда заметное разложение пероксида водорода вызывают даже следы примесей, которые почти не обнаруживаются аналитически. Так, одним из самых эффективных катализаторов оказался золь металлического осмия: сильное каталитическое действие его наблюдалось даже при разведении 1:10⁹, т.е. 1 г Os на 1000 т воды. Активными катализаторами являются коллоидные растворы палладия, платины, иридия, золота, серебра, а также твердые оксиды некоторых металлов – MnO_2 , Co_2O_3 , PbO_2 и др., которые сами при этом не изменяются. Разложение

может идти очень бурно. Так, если маленькую щепотку MnO_2 бросить в пробирку с 30 %-ым раствором H_2O_2 , из пробирки вырывается столб пара с брызгами жидкости, а с более концентрированными растворами происходит взрыв.

Более спокойно протекает разложение на поверхности платины. При этом на скорость реакции сильное влияние оказывает состояние поверхности. Немецкий химик Вальтер Шпринг провел в конце 19 века такой опыт. В тщательно очищенной и отполированной платиновой чашке реакция разложения 38%-го раствора H_2O_2 не шла даже при нагревании до 60°C . Если же сделать иглой на дне чашки еле заметную царапину, то уже при 12°C раствор начинает выделять на месте царапины пузырьки кислорода, а при нагревании разложение вдоль этого места заметно усиливается. Если же в такой раствор ввести губчатую платину, обладающую очень большой поверхностью, то возможно взрывное разложение.

Некоторые катализаторы инициируют нецепное разложение пероксида водорода, например:



Нецепная реакция идет и в случае окисления ионов Fe^{2+} в кислых растворах:



Поскольку в водных растворах почти всегда есть следы различных катализаторов растворы пероксида водорода требуется стабилизировать.

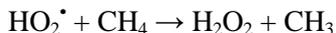
1.3. Получение пероксида водорода

Пероксид водорода, возможно, является единственным продуктом, к образованию которого ведет большое количество разнообразных реакций. Это можно приписать тому, что он занимает промежуточное положение между состояниями окисления кислорода в воде и в молекулярном кислороде, а также широкому распространению окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода.

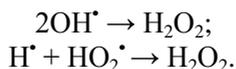
Пероксид водорода – это вовсе не искусственное соединение. Он является побочным продуктом процессов окисления

многих веществ кислородом воздуха и содержится в значительных количествах в природных объектах, например в дождевой воде и снеге, образуясь из атмосферного озона.

При горении H_2O_2 образуется либо при отрыве атомов водорода от исходных соединений промежуточными гидропероксидными радикалами, например:



либо в результате рекомбинации активных свободных радикалов:



Например, если кислородно-водородное пламя направить на кусок льда, то растаявшая вода будет содержать в заметных количествах пероксид водорода, образовавшийся в результате рекомбинации свободных радикалов (в пламени молекулы H_2O_2 немедленно распадаются). Аналогичный результат получается и при горении других газов. Образование пероксида водорода может происходить и при невысокой температуре в результате различных окислительно-восстановительных процессов.

Особые перспективы в научном плане имеет технология каталитического синтеза пероксида водорода из исходных элементов. Ее уникальность заключается в возможности осуществления процесса в одну стадию, что позволяет упростить производство, и в высокой степени чистоты получаемого продукта. Однако эта технология требует очень высоких энергетических затрат при сравнительно низком выходе пероксида водорода (в наиболее разработанном методе конечная концентрация продукта может быть доведена до 15 % H_2O_2) [1]. В связи с этим прямое получение пероксида водорода широкого распространения в производстве пока не получило, несмотря, как уже отмечалось, на очень высокое качество получаемого продукта и другие достоинства технологии. Сейчас во всем мире продолжают проводиться многочисленные исследования в целях повышения экономической эффективности данного метода

Первое промышленное получение пероксида водорода было организовано в 1879 г. Первоначально его получали взаимодействием фтористоводородной или кремнефтористоводородной

кислоты с пероксидом бария. Затем были разработаны электрохимические способы получения пероксида водорода, который заключался в получении пероксодисерной кислоты электрохимическим окислением серной кислоты с образованием и ее последующего гидролиза в пероксид водорода. Промышленное производство пероксида водорода электрохимическим методом через пероксодисерную кислоту (Вейсенштейнский процесс) было организовано в 1908 г. В 1910 г. создано производство пероксида водорода с пероксодисульфатом калия (процесс Питча-Адольфа), а в 1927 г. – через пероксодисульфат аммония без участия твердой фазы (Левенштейнский или Лапортский процесс).

Настоящий бум по внедрению новых электрохимических производств пришелся на годы второй мировой войны.

Однако, получение пероксида водорода по электрохимическому методу является очень энергоемким. Затраты на электроэнергию составляют до 40% себестоимости продукта, поэтому с середины 50-х годов XX века разработаны и внедрены в производство более экономичные химические методы синтеза пероксида водорода. В 50-60 годы широкое распространение за рубежом получил антрахиноновый метод, который в настоящее время используется для производства основного количества пероксида водорода в мире.

В Советском Союзе наряду с существовавшим до этого электрохимическим методом с 60-70 гг. широко внедряется изопропиловый метод. В настоящее время этим методом в России производится около 92 % товарного пероксида водорода.

В промышленных масштабах пероксид водорода получают тремя методами:

- гидролиз раствора пероксодисерной кислоты или ее солей (электрохимический метод);
- жидкофазное окисление изопропилового спирта кислородом воздуха (органический метод);
- метод получения пероксида водорода с применением антрахинона.

Вопросы для самопроверки

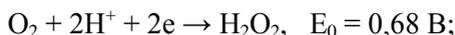
1. Объясните пространственное строение молекулы пероксида водорода.
2. Какую температуру кипения имеет чистый пероксид водорода?
3. Объясните причину высокой вязкости чистого пероксида водорода
4. Расскажите о кислотно-основных свойствах пероксида водорода.
5. С какими соединениями пероксид водорода образует соли?
6. Почему пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность?
7. Как зависит окислительно-восстановительный потенциал пероксида водорода от значения рН среды?
8. Какие вещества может окислять пероксид водорода, а какие – восстанавливать?
9. Какие вещества катализируют процесс разложения пероксида водорода?
10. Расскажите о механизме разложения пероксида водорода в присутствии катализаторов.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

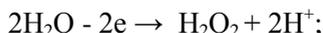
Несмотря на приоритет химических методов производство пероксида водорода электрохимическим методом сохранилось в небольших объемах, т.к. данная технология позволяет получать пероксид водорода высокой степени чистоты с концентрациями от 30 до 97%. Электрохимический пероксид водорода находит применение в фармацевтике, медицине, электронике и радиотехнике, а также в космической отрасли.

Непосредственное электрохимическое образование пероксида водорода возможно в кислой среде как на катоде, так и на аноде:

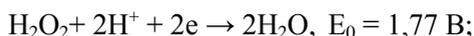
а) катодное восстановление кислорода по реакции



б) анодное восстановление воды по реакции



с) образующийся на катоде H_2O_2 восстанавливается далее по реакции:

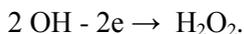


д) суммарная реакция на катоде:



Таким образом, наиболее электроотрицательным стандартным потенциалом обладает реакция образования пероксида водорода (а). Следовательно, реакция (а) будет протекать, если перенапряжение выделения кислорода (д) велико, а реакция (с) будет сильно заторможена. Увеличить скорость реакции (а) можно, повысив концентрацию растворенного O_2 путем увеличения давления в газовой фазе. Но вместе с ростом концентрации H_2O_2 скорость ее восстановления до H_2O по реакции (с) тоже возрастает. Поэтому можно получить лишь разбавленные растворы пероксида водорода.

Также не удастся получение значительных количеств H_2O_2 на аноде по реакции (б) или для щелочной среды по реакции



Это, по-видимому, связано с интенсивным каталитическим разложением пероксида водорода на платиновом аноде.

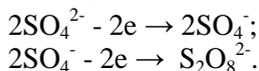
Между тем возможность получения пероксида водорода без промежуточных стадий представляет большой интерес особенно при разработке новых катодных материалов с высоким перенапряжением побочных процессов.

В контакте с платиновым анодом значительно устойчивее производные пероксида водорода, такие как пероксодисерная (надсерная) кислота или персульфат аммония. Поэтому электролизом серной кислоты получают надсерную кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, а затем ее разлагают с получением пероксида водорода.

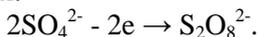
2.1. Механизм электрохимического получение пероксодисерной кислоты

Для электрохимического окисления серной кислоты до пероксодисерной предложено несколько механизмов.

1) Прямое окисление сульфат-ионов:

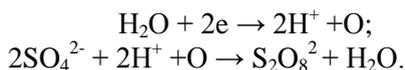


Суммарная реакция:



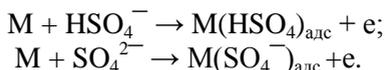
Применяются концентрированные растворы H_2SO_4 , низкие температуры и высокая анодная плотность тока.

2) Вторичное образование кислоты за счет окисления сульфат-ионов атомарным кислородом:



3) Наиболее вероятная схема образования $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Первой стадией является разряд и адсорбция сульфат-иона или гидросульфат-ионам:



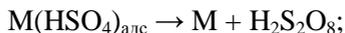
Поскольку в поле двойного слоя адсорбированный гидросульфат-ион может подвергаться депротонированию с образованием хемосорбированного иона-радикала сульфата по реакции:



Принципиально не существенно, разряжаются ли сульфат-ионы или гидросульфат-ионы, присутствующие в растворе одновременно, т.к. устанавливается равновесное состояние.

Удаление этих промежуточных частиц происходит в результате последующих реакций:

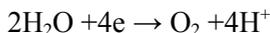
- рекомбинации:



- электрохимической десорбции:



Побочный анодный процесс – выделение кислорода:



Для подавления процесса выделения кислорода следует вести электролиз концентрированных растворов серной кислоты, в которых максимально снижена активность воды и равновесный потенциал выделения кислорода сдвинут в электроположительную сторону, а также выбирать анодный материал с высоким перенапряжением выделения кислорода. Таким материалом является платина.

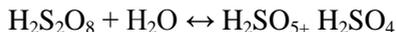
Соотношение скоростей отдельных реакций, определяющее в конечном счете механизм этого многостадийного и многомаршрутного процесса, зависит от ряда причин. Главнейшим из них является потенциал электрода, поверхностные концентрации (на электроде) промежуточных частиц и прочность связи последних с поверхностью. На последние два фактора решающее влияние оказывают температура зоны реакции и химические свойства поверхности, которые, в свою очередь, зависят как от природы металла, так и от состава раствора и потенциала.

Таким образом, на скорость образования ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ влияют следующие факторы: состав раствора электролита, условия электролиза и материал анода.

Состав электролита. Получение пероксодисерной кислоты осуществляется электролизом растворов серной кислоты высокой концентрации. Это способствует уменьшению скорости выделения кислорода на аноде за счет снижения активности воды. При этом учитывают, что электропроводность сильно концен-

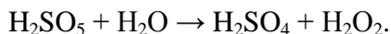
трированных растворов серной кислоты низкая.

Помимо этого в сильноокислой среде протекает побочная реакция – гидролиз пероксодисерной кислоты с образованием пероксомonosерной кислоты (кислота Каро):

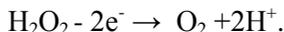


С учетом этих факторов в производстве используют оптимальную концентрацию серной кислоты в электролите.

Пероксомonosерная кислота также подвергается гидролизу:



Образовавшийся по реакции (2.17) пероксид водорода окисляется на аноде:



Пероксомonosерная кислота также подвергается анодному окислению:



Таким образом, все эти побочные реакции снижают выход по току пероксодисерной кислоты.

При введении в раствор электролита добавок можно значительно понизить скорость побочных процессов и увеличить выход надсерной кислоты. Анионы Cl^- , F^- , CNS^- смещают анодный потенциал платины в положительную сторону, селективно влияя на реакцию выделения кислорода. В промышленности наиболее широко используются добавки роданида аммония и соляной кислоты. Введение в раствор электролита $0,8 \text{ кг/м}^3 \text{ NH}_4\text{CNS}$ и $0,03 \text{ кг/м}^3 \text{ HCl}$ увеличивает выход по току $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ примерно на 20 %.

Условия электролиза. На процесс образования пероксодисерной кислоты существенное влияние оказывает температура электролита. Повышение температуры приводит к существенному снижению выхода целевого продукта в результате ускорения реакции с образованием кислоты Каро.

Для снижения температуры электролита до $10\text{--}16 \text{ }^\circ\text{C}$ применяют охлаждаемые платино-титановые аноды. Уменьшению скоростей протекания побочных реакций способствует повышение анодной и объемной плотности тока. Этот эффект основан

Раствор электролита готовят в емкости 1 из очищенной дистилляцией серной кислоты, поступающей со стадии гидролиза, с добавлением свежей серной кислоты. Дистилляция серной кислоты позволяет удалить примеси, которые образуются в процессе технологического цикла производства. Раствор электролита перед подачей в анодные камеры подвергают электрохимической очистке в катодных камерах и после этого к нему добавляют до $0,3 \text{ кг/м}^3 \text{ NH}_4\text{CNS}$ и до $0,03 \text{ кг/м}^3 \text{ HCl}$.

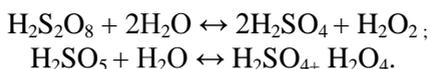
Электролиз. Процесс электролиза проводят в каскаде электролизеров, включающем 24–26 электролизеров 2, что обеспечивает высокий выход по току при получении пероксодисерной кислоты высокой концентрации. По мере увеличения концентрации пероксодисерной кислоты в каскаде выход кислоты снижается. Суммарный выход по току составляет в среднем 75–80 %.

Раствор питающего электролита содержит $550\text{--}600 \text{ кг/м}^3$ серной кислоты, а на выходе из каскада электролит содержит до 300 кг/м^3 пероксодисерной кислоты.

Электролиз ведут при анодной плотности тока $5\text{--}7 \text{ кА/м}^2$ и при температуре $10\text{--}16 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гидролиз. Раствор пероксодисерной кислоты из анодной камеры последнего электролизера каскада направляется в сборник анолита 3 и оттуда подается на гидролиз.

Процесс гидролиза осуществляется при нагревании, при этом пероксодисерная кислота, как и пероксомоносерная кислота, гидролизуются с образованием пероксида водорода:



Для предотвращения дальнейшего разложения образовавшегося пероксида водорода процесс проводят при остаточном давлении $13,0\text{--}14,5 \text{ кПа}$, что позволяет вести процесс при температуре около $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и снизить потери пероксида водорода.

Гидролиз проводят в две стадии. Гидролизером первой стадии 5 служит испаритель пленочного типа, в котором происходит упаривание электролита до содержания серной кислоты $1060\text{--}1160 \text{ кг/м}^3$. Степень конверсии пероксодисерной кислоты в пероксид водорода, составляет $0,9\text{--}0,94$. При этом в паровую

фазу вместе с парами воды выделяется от 70 до 80 % пероксида водорода, образовавшегося при гидролизе. Паровая и жидкая фазы из гидролизера первой стадии 5 поступают в гидролизер второй ступе с сепаратор 6, в котором происходит разделение фаз. Технический конденсат (конденсат греющего пара) собирается в емкости 4.

Жидкая фаза, содержащая серную и пероксомonosерную кислоту стекает в гидролизную камеру, в которую снизу подается острый водяной пар. В гидролизере второй ступени полностью заканчивается гидролиз оставшейся пероксомonosерной кислоты и происходит отгонка воды и перекиси водорода. Паровые фазы с двух стадий гидролиза из сепаратора поступают в ректификационную колонну 7 для выделения 35–45 %-го раствора пероксида водорода. В верхней части сепаратора установлен лопастной каплеуловитель центробежного типа для отделения капель серной кислоты, уносимых парами.

Жидкая фаза, выходящая из гидролизера второй стадии, содержит до 25 кг/м³ соединений активного кислорода в пересчете на пероксодисерную кислоту. Выход пероксида водорода при гидролизе растворов пероксодисерной кислоты на двух стадиях составляет в среднем 86 %. Потери от разложения на первой стадии гидролиза- в среднем 3 %, на второй – в среднем 6 %, с жидкой фазой – 5 % Жидкую фазу после корректировки концентрации серной кислоты возвращают на электролиз. Небольшую часть ее выводят из цикла на дистилляцию для очистки от примесей.

Смесь воды и пероксида водорода поступает в ректификационную колонну 7. Раствор пероксида водорода с массовой долей 35–40 % стекает из колонны в приемную емкость. Пары воды после охлаждения в конденсаторе 8 используют для корректировки оборотной серной кислоты, выходящей из гидролизера второй ступени 6. Часть конденсата отбирается на орошение ректификационной колонны 7.

Таким образом, метод получения пероксида водорода электролизом растворов серной кислоты осуществляется в замкнутом цикле.

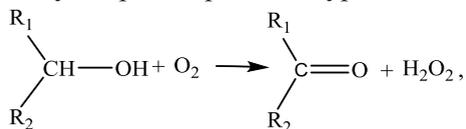
Вопросы для самопроверки

1. Почему нельзя получить пероксид водорода прямым электролизом воды?
2. Расскажите о механизме электрохимического окисления серной кислоты до пероксодисерной кислоты.
3. Какие побочные реакции протекают при электролизе растворов серной кислоты?
4. Назовите факторы, которые влияют на скорость образование пероксодисерной кислоты.
5. Почему для получения пероксодисерной кислоты используют концентрированные растворы серной кислоты?
6. Для каких целей в электролит добавляю роданид аммония и соляную кислоту?
7. Расскажите об условиях проведения электролиза.
8. Расскажите о технологии получения пероксида водорода электрохимическим методом.
9. Расскажите о гидролизе пероксодисерной кислоты с образованием пероксида водорода.

3. ПРОИЗВОДСТВО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ СПИРТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

3.1. Механизм реакции окисления спиртов

Метод получения пероксида водорода жидкофазным окислением спиртов молекулярным кислородом появился в середине 50-х годов. Наилучшие результаты получены при использовании вторичных спиртов с небольшой молекулярной массой, в частности изопропилового спирта (ИПС). Химическая сущность метода суммарно выражается уравнением



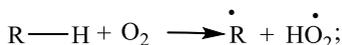
из которого следует, что данная реакция обеспечивает образование наряду с пероксидом водорода второго продукта – карбонильного соединения.

В конце 60-х годов метод с использованием ИПС в качестве исходного сырья получил развитие в Советском Союзе и зарекомендовал себя как технологически удобный и экономически выгодный.

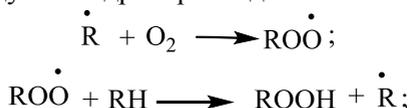
Реакции окисления органических веществ в жидкой фазе протекают по цепному радикальному механизму с вырожденным разветвлением цепи. Сущность таких реакций заключается в том, что часть промежуточно образующихся пероксосоединений распадается на радикалы, давая тем самым начало новым реакционным цепям, а остальная часть – на конечные устойчивые продукты и, следовательно, в дальнейшем инициировании процесса не участвует. В силу этого развитие реакции окисления с вырожденным разветвлением происходит значительно медленнее, чем в случае разветвленных цепных реакций.

Для наиболее изученных реакций жидкофазного окисления алканов предложен следующий механизм:

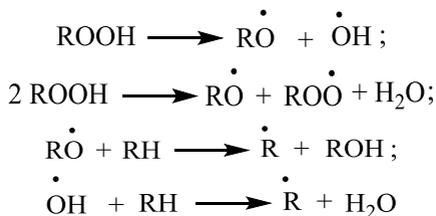
- зарождение цепей – образование первичных свободных радикалов:



- продолжение цепей – образование пероксорадикала и промежуточного продукта гидропероксида:



- вырожденное разветвление – распад гидропероксида на свободные радикалы



и т. д.

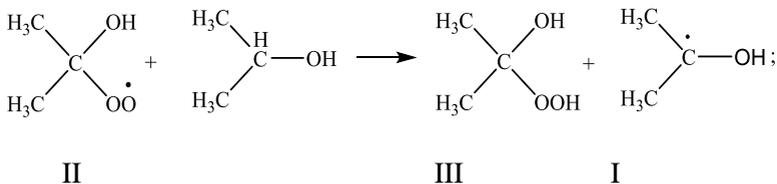
Следовательно, цепной процесс окисления осуществляется путем чередования ряда элементарных реакций, сопровождающихся образованием и сохранением свободной валентности. Одновременно с реакциями зарождения и развития цепей протекают процессы обрыва цепей с образованием молекулярных продуктов, не способных легко отщеплять свободные радикалы:



По аналогичному механизму протекает окисление и других органических веществ, таких, как альдегиды, кетоны, спирты, ароматические алкилуглеводороды (например, изопропилбензол), непредельные соединения.

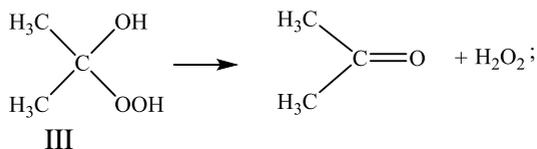
С точки зрения промышленного получения пероксида водорода особый интерес представляют процессы жидкофазного окисления спиртов. При оценке различных спиртов как исходного сырья для получения пероксида водорода предпочтение, естественно, должно отдаваться спиртам, способным обеспечить более высокую скорость образования пероксида водорода и селективность процесса, а также высокий выход продукта.

Хотя образование пероксида водорода наблюдается при окислении любого спирта, но количественные характеристики

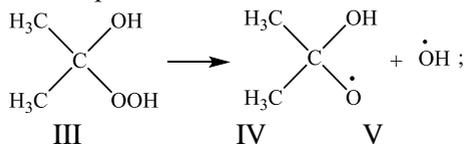


- вырожденное разветвление цепи в результате мономолекулярного распада гидросигидропероксида изопропила (III) по двум направлениям:

a) с образованием пероксида водорода и ацетона:

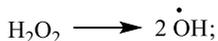


b) с образованием радикалов IV и V:

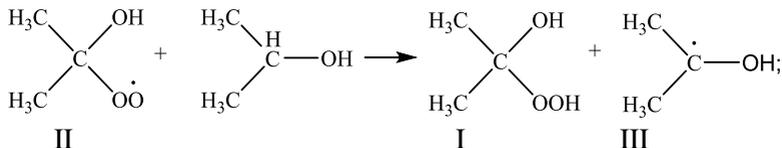
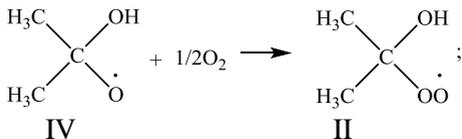


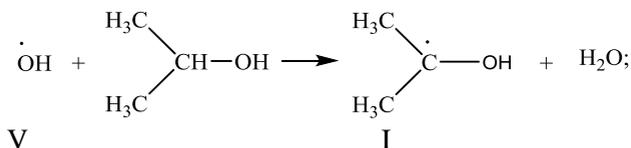
- развитие вырожденного разветвления цепи в результате

a) распада пероксида водорода на радикалы:



b) взаимодействия образовавшихся свободных радикалов IV и V с новыми молекулами спирта, вызывающего автоускорение процесса:





- квадратичный обрыв цепи за счет протекания реакций рекомбинации гидропероксидных радикалов с образованием молекулярных продуктов

Естественно, что предлагаемая схема механизма действительна только в условиях достаточного избытка кислорода, когда окисление радикала IV в пероксорадикал II протекает легко.

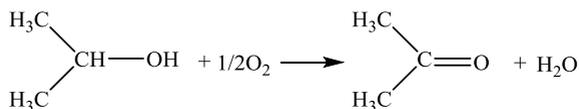
Процесс окисления органических веществ молекулярным кислородом представляет собой пример химической реакции, осложненной процессами массопередачи, поскольку он осуществляется в гетерогенной системе газ – жидкость, в которой протекают химическая реакция, идущая по сложному радикально-цепному механизму с вырожденными разветвлениями, и диффузия кислорода из газовых пузырьков в жидкость.

Хотя молекулы спирта довольно устойчивы к окислению кислородом, однако они легко вовлекаются в реакцию окисления благодаря радикально-цепному механизму и иницированию ее самими пероксосоединениями, образующимися в процессе окисления. Легко распадаясь на активные радикалы по связи –O–O– (125–170 кДж/моль), пероксид водорода и органический гидроксигидропероксид III обеспечивают возникновение новых цепей, что способствует автокаталитическому протеканию процесса окисления. Поэтому, на первый взгляд, существуют большие возможности для достижения высоких скоростей образования пероксидов.

Однако в ходе процесса окисления, по мере его углубления, создаются условия, ограничивающие эти возможности в результате диффузионных торможений процесса образования пероксидов, из-за недостаточно быстрого подвода кислорода из газовой фазы в жидкую, т. е. в зону реакции. Тем самым уменьшается или совсем исчезает возможность образования ведущего радикала I, а следовательно, и пероксосоединения III.

Это означает, что реакция образования пероксидов переходит в диффузионную область, когда ее скорость целиком зави-

сит от транспорта кислорода. Взамен ее возникает побочная реакция, потребляющая меньше кислорода, по которой вместо пероксида водорода образуется вода:



При практическом осуществлении процесса окисления спирта выбираемые технологические параметры должны обеспечить прежде всего промышленную скорость процесса и высокий выход пероксосоединения, от которых в значительной степени зависит экономичность процесса. Значительную роль в процессе окисления спирта играют такие параметры, как температура и давление.

Температура является сильным интенсифицирующим фактором для процессов окисления спиртов; температурный коэффициент достигает 4. Энергия активации мало изменяется от спирта к спирту и колеблется в пределах 67–71 кДж/моль для вторичных спиртов (для металлического реактора). Такое же значение получено при исследовании реакции окисления изопропилового спирта при давлении около 1 МПа. При проведении реакции окисления в стеклянном реакторе энергия активации определена равной $50 \pm 0,6$ кДж/моль. Расхождение приведенных значений энергии активации можно объяснить, по-видимому, как различным влиянием стенки реактора, так и разной степенью иницирования.

Однако, повышение температуры способствует наряду с ускорением основной реакции возникновению и усилению некоторых побочных процессы и падению в связи выхода пероксида водорода.. Такое действие температуры объясняется частично термической лабильностью пероксосоединений, а также, по-видимому, тем, что в силу высокого температурного коэффициента окисления даже незначительное повышение температуры может привести к дебалансу между скоростью собственно химической реакции и скоростью подвода кислорода в зону реакции, т. е. создавать условия для перехода процесса в диффузионную область. Последнее приводит к возникновению побочных реакций, о чем говорит появление в реакционной смеси

новых продуктов, таких, как органические кислоты, вода и др. Исходя из сказанного, вряд ли целесообразно применять при окислении спиртов температуры выше 140–150 °С.

Повышение давления в процессе окисления выполняет двоякую функцию: уменьшает летучесть ИПС и способствует массообмену между газовой и жидкой фазами, увеличивая движущую силу массопередачи. Второе обстоятельство играет существенную роль при организации и управлении процессом получения пероксида водорода.

Применение повышенного давления не только ускоряет процесс окисления, но и улучшает селективность процесса, подавляя побочные процессы, связанные с недостатком кислорода. Об этом свидетельствует рост выхода пероксосоединения с увеличением давления, а также увеличения максимально-достигаемого содержания пероксидов в реакционной смеси.

Однако при выборе давления для промышленного процесса необходимо учитывать дополнительные экономические затраты, связанные с приемом повышенного давления, например дополнительные энергетические затраты на подачу исходных компонентов и удорожание оборудования. Практика показывает, что при окислении изопропилового спирта достаточно, по-видимому, давление 1–1,5 МПа, при котором достигается почти количественный выход пероксида водорода, удовлетворительные скорости его накопления и концентрация

В результате жидкофазного окисления изопропилового спирта молекулярным кислородом образуются реакционные смеси, которые имеют следующий примерный состав, % (масс.):

Изопропиловый спирт	50–55;
Ацетон	17–20;
Пероксид водорода	9–11;
Вода	10–25;
Уксусная кислота	0,1–0,15;
Гидроксигидропероксид изопропила	До 1.

Выделить пероксид водорода из таких смесей можно несколькими способами, принципиально отличными друг от друга:

- 1) осаждением пероксида водорода в виде пероксидов ме-

таллов и пероксосолей (например, перкарбонатов, перборатов и т. п.);

2) экстрагированием пероксида водорода из реакционных смесей селективным растворителем;

3) ректификацией разбавленной водой реакционной массы с отгонкой в паровую фазу органических компонентов смеси и получением в кубовой части водных растворов пероксида водорода;

4) вымораживанием пероксида водорода и выделением его в твердом кристаллическом виде.

Наиболее простым, удобным и экономичным является метод ректификации. Остальные методы трудно осуществимы (например, из-за отсутствия селективного растворителя) или менее технологичны (метод осаждения).

Несмотря на более высокую стабильность пероксид водорода в органических растворителях, чем в водных растворах, в процессе окисления спирта, особенно при работе на техническом спирте, все же наблюдаются частичные потери пероксида водорода от разложения и других побочных реакций, в результате чего выход пероксида водорода не превышает 70–80 %. Поэтому рекомендуется применение стабилизаторов. При этом желательно подбирать такие стабилизаторы, которые не оказывали бы отрицательного действия на скорость процесса; показано, что из испытанных стабилизаторов, таких как станнат натрия Na_2SnO_3 , фосфорная кислота и ее натриевые соли, фосфорные соединения Так, добавка фосфорной кислоты и ее одно замещенной натриевой соли повышает выход пероксида водорода с 72–79 до 98–100%

Фосфорная кислота и ее соли оказывают существенное влияние на кинетику процесса окисления; реакция в отсутствие стабилизаторов развивается примерно вдвое быстрее, чем при их наличии. В противоположность этому тормозящего действия на процесс окисления у станната натрия не обнаружено.

Поведение фосфорных соединений в процессе окисления ИТС дает основание рассматривать их как ингибиторы этой реакции, причем с отнесением их к группе слабых ингибиторов, поскольку они вызывают лишь замедление реакции окисления, а не полную ее остановку. Без специальных исследований трудно

предложить определенный механизм действия фосфорных соединений; наиболее вероятным является их взаимодействие с первичными продуктами окисления – радикалами. На это указывает отмеченная выше большая чувствительность реакции к добавкам стабилизатора в начальный период ее развития, когда концентрация радикалов еще мала и сопоставима с количеством ингибитора.

Максимальный эффект стабилизации Перечисленными стабилизаторами, естественно, не исчерпывается круг веществ, способных осуществлять стабилизацию пероксида водорода. Здесь упомянуты лишь наиболее часто употребляемые в промышленном производстве пероксида водорода изопропиловым методом.

В заключение необходимо отметить, что высокий выход пероксида водорода в процессе окисления спирта должен обеспечиваться не только введением того или иного стабилизатора, но в равной степени и выбором наиболее благоприятных условий проведения процесса, с учетом химической и физико-химической сложности последнего.

3.2. Технология получения пероксида водорода изопропиловым методом

Основная технологическая схема получения пероксида водорода изопропиловым методом (рис. 2.2) включает три главных стадии: стадию окисления изопропилового спирта и две стадии ректификации реакционной смеси, а также вспомогательные операции.

Процесс начинается с подготовки основного сырья – ИПС. Подготовка спирта к процессу окисления сводится к его дистилляции в колонне 3 с целью отделения тяжелокипящих и твердых примесей, в частности ионов и оксидов железа и других тяжелых металлов, которые могут вредно влиять на процесс окисления и на стабильность пероксида водорода.

Колонна 3 иногда работает как ректификационная, поскольку на нее может поступать ИПС из рецикла, если на стадии окисления произошло его загрязнение. Колонна работает при атмосферном давлении и соответствующих этому давлению температурах.

Одновременно с подготовкой спирта готовят водный раствор стабилизатора, в частности NaH_2PO_4 , который непрерывно дозируется в спирт, подаваемый на окисление.

ИПС окисляют в системе, состоящей из реактора-окислителя 7 и соответствующей теплообменной аппаратуры: подогревателей спирта и воздуха, конденсаторов, холодильников. В качестве реактора-окислителя чаще всего используют вертикальные цилиндрические аппараты колонного типа с колпачковыми или ситчатыми тарелками. Внутреннее пространство разделено тарелками на 4-8 секций. В каждой секции установлены теплообменники.

В нижней части окислителя расположены барбатажное устройство для тонкого распределения окисляющего воздуха в реакционном объеме

Аппарат установлен на цилиндрическую опору. Окислитель изготовлен из алюминия или стали 12X18H10T Стандартный окислитель имеет диаметр аппарата -3000 мм, высота цилиндрической части -- 5200 мм, объем аппарата общий 47м^3 .

Питающая смесь поступает в верхнюю секцию окислителя, а в нижнюю часть непрерывным потоком подается окисляющий воздух, который через барботер равномерно распределяется по аппарату и в диспергированном состоянии поднимается на встречу потоку жидкости. Расход воздуха поддерживается в пределах $50-1800\text{ м}^3/\text{ч}$ с помощью контура регулирования.

В результате прохождения воздуха через слой жидкости, содержание кислорода в ней снижается, содержание ацетона и ИПС достигает насыщения при данной рабочей температуре.

Обработанный воздух содержащий пары ацетона и ИПС из окислителя поступают в обратный холодильник 4. Температура окислителя регулируется по секциям. В секции 2,3,4 температура поддерживается подачей охлаждающей воды в холодильник в 1 секции, подачей пара в теплообменнике

Процесс ведут под давлением 1-1,5 МПа и температурах в интервале от 110 до 140 °С в зависимости от требуемой производительности и других условий процесса.

Реакционная смесь, содержащая 9–10 %-ый пероксид водорода выходит из реактора снизу, проходит систему холодиль-

ников 2, 5 дросселируется и собирается в емкости 1. Отходящий газ охлаждается в обратном холодильнике 5, при этом из него конденсируются органические вещества – ИПС и ацетон с примесью воды, которые возвращаются в реактор. Далее газ поступает на промывку водой в абсорбер (на схеме не показан), работающий под давлением, и после дросселирования сбрасывается в атмосферу. Промывную воду используют в этом же процессе для разбавления реакционной смеси перед ее разделением.

Пероксид водорода выделяют из реакционных смесей в ректификационной колонне 8, изготовленной из алюминия или его сплавов. Процесс ректификации осуществляют под вакуумом при температуре в кубе колонны не выше 90–95 °С. Температура верха колонны, куда уходят пары ИПС, ацетона и воды, в зависимости от применяемого давления и состава паров может колебаться от 40 до 60 °С.

Получаемый из куба колонны раствор пероксида водорода кроме основного вещества содержит примеси ИПС и ацетона (суммарная массовая доля от 0,1 до 0,3 %), а также уксусную кислоту – до 0,6 %. В нем также присутствует нитрат аммония, который вносится примерно 200 мг на 1 дм³ готового продукта перед ректификацией для защиты алюминиевой аппаратуры от коррозии.

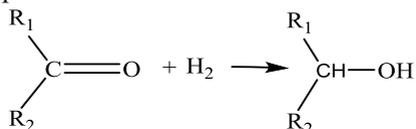
Отгоняемая на этой стадии в дистиллят смесь ИПС, ацетона и воды поступает далее для выделения ацетона в колонну 9, имеющую 60 тарелок и работающую под атмосферным давлением.

Таким образом, на основе перечисленных трех стадий (включая некоторые вспомогательные) осуществляется эксплуатация производства с выпуском двух товарных продуктов – пероксида водорода и ацетона.

Однако технологическая схема предусматривает вариант работы на замкнутом цикле по спирту. С этой целью добавлен узел гидрирования ацетона (Способ получения пероксида водорода : пат 2648887 Рос. Федерации. № 201712442/25; заявл. 19.06.2017; опубл. 28.03.2018), который делается необходимым в случае недостатка ИПС или избытка в стране ацетона. Таким образом, схема производства пероксида водорода изопропиловым методом обладает определенной гибкостью: при

достаточном количестве изопропилового спирта и наличии потребности в ацетоне производство работает с выпуском двух продуктов и узел гидрирования не эксплуатируется. В случае же неблагоприятной конъюнктуры с сырьем включается в работу стадия гидрирования и процесс замыкается "на себя" по цепочке: исходный ИПС → окисление → выделение ацетона → гидрирование → окисление и т. д. Узел гидрирования ацетона может использоваться также для получения ИПС из ацетона, поступившего со стороны, для восполнения потерь в процессе.

Процесс гидрирования ацетона осуществляют в системе с рециклом водорода в трубчатом контактном аппарате 10. Применяют медно-хромовый катализатор, таблетки которого загружают внутрь трубок. Пары ацетона и водород поступают в аппарат сверху и при прохождении через слой катализатора взаимодействуют по уравнению:



Теплоту реакции гидрирования отводят путем испарения в межтрубном пространстве реактора ИПС или какого-либо другого органического растворителя. Поэтому межтрубное пространство реактора связано с конденсатором, где конденсируются пары теплоотводящего агента, и последний в жидком состоянии вновь возвращается в межтрубное пространство, находясь таким образом в рецикле.

Парогазовая смесь, прошедшая катализатор и состоящая после завершения реакции гидрирования из водорода и изопропилового спирта с примесью непрореагировавшего ацетона (массовая доля до 3 %), проходит далее конденсационную систему 11, фазоразделитель 12; после чего сконденсированный ИПС возвращается в систему окисления, а водород остается в рецикле, куда через фазоразделитель вводят свежий водород на восполнение затраченного. Незначительную долю рециркулирующего водорода сбрасывают для вывода накопившихся примесей через водяной абсорбер.

Таким образом получают пероксид водорода с массовой долей основного вещества 35–40 %, соответствующего марки Б

Очистка растворов пероксида водорода от органических примесей может проводиться экстракцией полярным органическим растворителем (Способ очистки пероксида водорода : пат 2083486 Рос. Федерации. № 94041065/25; заявл. 11.09.1994; опубл. 10.07.1997, Бюл. № 30) или сочетанием процессов испарения и ректификации под разряжением (Способ выделения водных растворов пероксида водорода : пат 2216505 Рос. Федерации. № 2001134220/15; заявл. 07.12.2001; опубл. 20.11.2003, Бюл. № 32).

Для получения 50 %-го пероксида водорода реакционная масса в патентах предлагаются различные варианты проведения процесса ректификации (Способ получения пероксида водорода : пат 2109679 Рос. Федерации. № 93044218/25; заявл. 02.09.1993; опубл. 27.04.1998; Двухстадийный способ выделения 40-60% водного раствора пероксида водорода : пат 2648887 Рос. Федерации. № 2007133628/15; заявл. 07.09.2007; опубл. 27.04.2009; Способ получения пероксида водорода окислением изопропанола : пат 2356831 Рос. Федерации. № 2008101485/15; заявл. 14.01.2008; опубл. 27.05.2009), а также вводят дополнительно стабилизаторы (Способ выделения стабилизированных водных растворов пероксида водорода : пат 2483019 Рос. Федерации. № 2011130873/05; заявл. 22.11.2011; опубл. 02.01.2013).

Как показывает краткое рассмотрение технологической схемы, ее отличают простота и однотипность основных стадий и аппаратов, отсутствие ручных операций, непрерывность процесса, отсутствие в растворах кристаллизующихся и выпадающих в осадок веществ. Все перечисленные достоинства обеспечивают возможность располагать производство на открытых сооружениях и управлять им дистанционно. Последнее приобретает немаловажное значение, когда имеют дело с пероксидом водорода и легковоспламеняющимися веществами.

Вопросы для самоконтроля

1. По какому механизму протекает окисление органических веществ?

2. Почему для получения пероксида водорода предпочтение отдается вторичным спиртам?

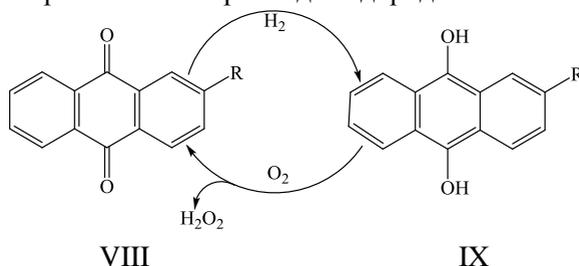
3. Какой радикал образуется на стадии зарождения цепи?
4. Какие продукты образуются при неразветвленном механизме цепной радикальной реакции?
5. На какой стадии образуется пероксид водорода?
6. Почему при окислении ИПС наблюдается автоускорение реакции?
7. Объясните влияние процессов массопередачи на скорость реакции окисления ИПС кислородом воздуха.
8. Расскажите о влиянии температуры на процесс окисления ИПС кислородом воздуха.
9. Как влияет повышение давления на выход пероксида водорода?
10. Обоснуйте необходимость использования стабилизаторов при получении пероксида водорода?
11. Объясните технологическую схему получения пероксида водорода изопропиловым методом.
12. В чем заключается сущность процесса выделения пероксида водорода из реакционной массы?
13. Расскажите об узле гидрирования ацетона.
14. Какие методы очистки от органических примесей применяют в промышленности?

4. АНТРАХИНОНОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Процесс получения пероксида водорода антрахиноновым методом разработан в Германии в 1939-1940 гг. и впервые был осуществлен в техническом масштабе в Людвигсгафене (Германия) концерном «I. G. Farbenindustrie». В настоящее время основное количество пероксида водорода за рубежом производится этим методом.

4.1. Химизм процесса получения пероксида водорода антрахиноновым методом

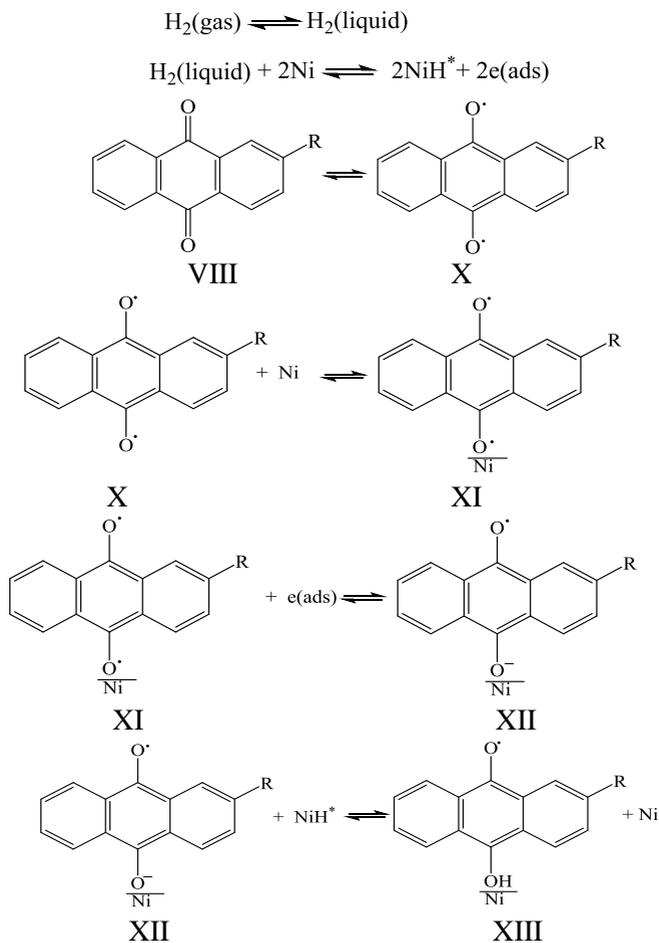
В основе антрахинонового метода получения пероксида водорода, часто носящему название «Ридль-Пфлейдерер» (Riedel-Pfleiderer) или процесс BASF, лежит циклический процесс восстановления карбонильных групп соединений антрахинонового ряда и окисления образовавшихся гидроксильных групп соответствующих антрагидрохинонов с одновременным количественным образованием пероксида водорода:

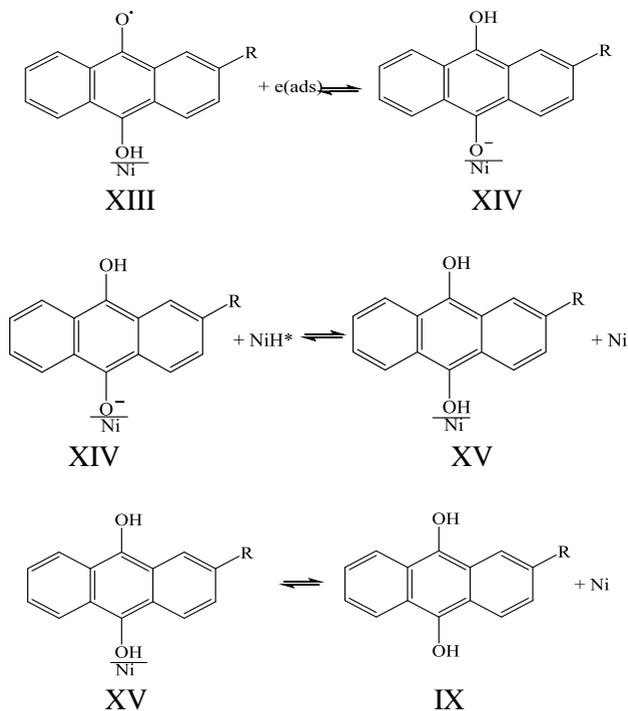


Восстановление (гидрирование) антрахинонов, растворенных в органических растворителях (рабочий раствор), проводят водородом в присутствии катализатора, а окисление полученных антрагидрохинона осуществляется чистым кислородом или воздухом.

Как следует из большого числа работ, окислительно-восстановительные реакции с участием больших органических молекул включают в качестве первой стадии электронные переходы, причем устойчивые частицы получаются после перехода двух электронов. Однако чаще такие переходы происходят по-

следовательно не в одну, а в две стадии, давая в качестве промежуточных форм радикал или ион-радикал. Так при восстановлении 2-этилантахинона на скелетном никелевом катализаторе доказано образование ион-радикала антрасемихинона путем одноэлектродного перехода от водорода через катализатор к адсорбированной молекуле антрахинона:

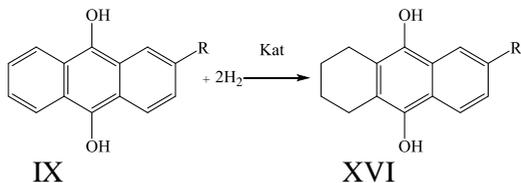




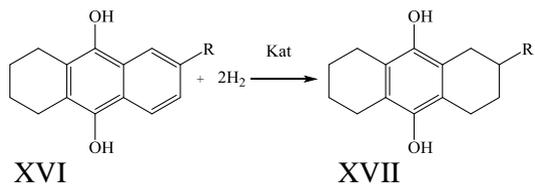
Согласно приведенной схеме, молекула 2-этилантахинона VIII в виде бирадикала X равновесно адсорбируется на поверхности катализатора, после чего последовательно принимает по одному электрону (структуры XII, XIV) и протону (структуры XIII и XV) с образованием 2-этил-антрагидрохинона IX. Процесс лимитируют две стадии присоединения электронов.

Однако реакция на этом не останавливается и при длительном проведении процесса (или при ужесточении условий: повышение температуры, давления) появляются продукты гидрирования сначала одного, а затем и другого боковых колец.

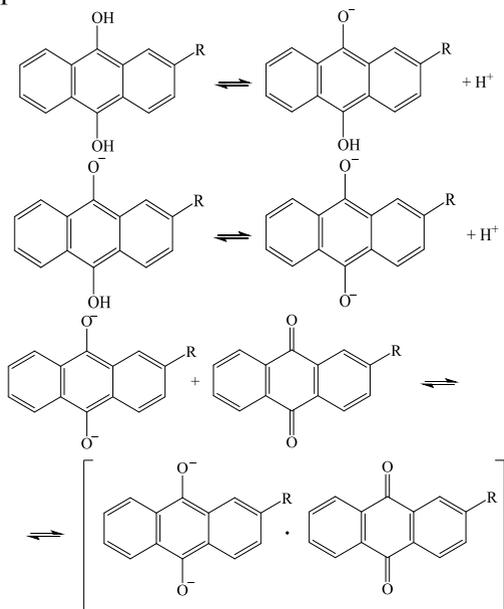
Важно отметить, что при гидрирования антрахиноновых колец предпочтительно гидрируется кольцо, которое не содержит алкильной группы с образованием тетрагидропроизводных. В случае 2-этилантахинона образуется 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-9,10-дигидроксиантрахинон XIV с селективностью выше 90 %:

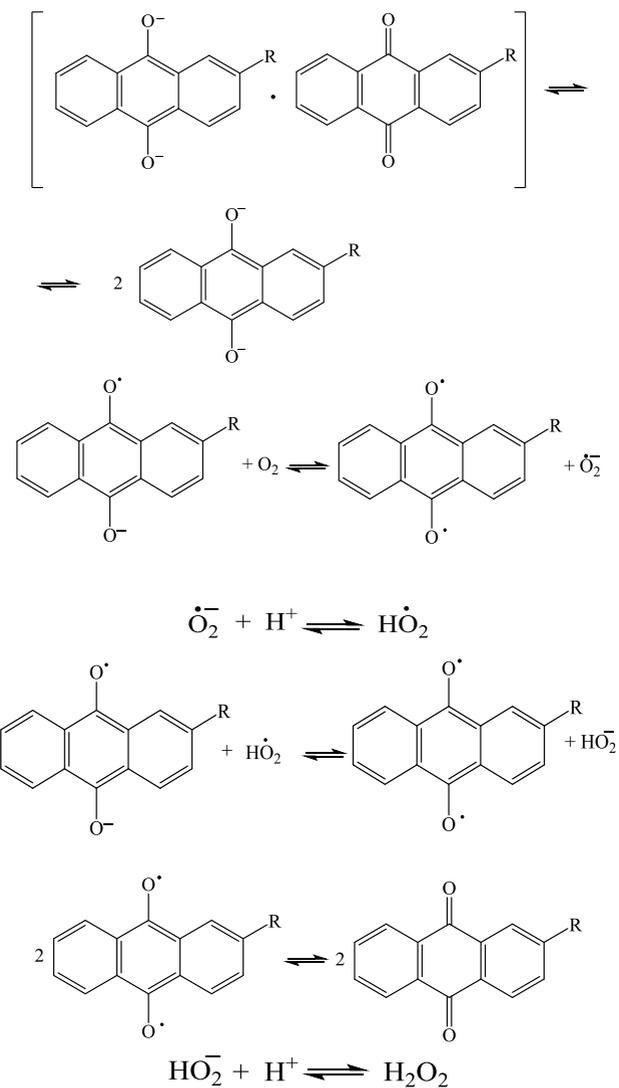


При высоком содержании тетрагидропроизводных в реакционной массе образуется другой побочный продукт октагидропроизводное 2-алкил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрахинон XV:



Окисление антрагидрохинонов идет при сравнительно низких температурах молекулярным кислородом в отсутствие катализаторов, но ускоряется в присутствии антрахинона. Предложен следующий механизм автокаталитического процесса окисления антрахинонов:





Этот механизм усложняется протеканием побочных реакции, ведущих к образованию «балластных» продуктов, не уча-

ствующим в образовании пероксида водорода.

4.2. Общие сведения о технологии производства пероксида водорода

Созданная в 30-х годах в Германии технологическая схема (рис. 5.1) получения пероксида водорода не претерпела принципиальных изменений и лежит в основе всех действующих производств.

Представленный на рис. 2.3 технологический цикл присущ всем вариантам практического осуществления антрахинонового метода производства пероксида водорода. Наиболее существенные различия в технологии заключаются в применяемых антрахинонах, растворителях и катализаторах гидрирования, а также в аппаратном оформлении процессов.

Применяемые в производстве пероксида водорода рабочие растворы содержат антрахиноны и растворители. При их выборе необходимо учитывать ряд требований, предъявляемых к ним в соответствии с основными технологическими параметрами процесса.

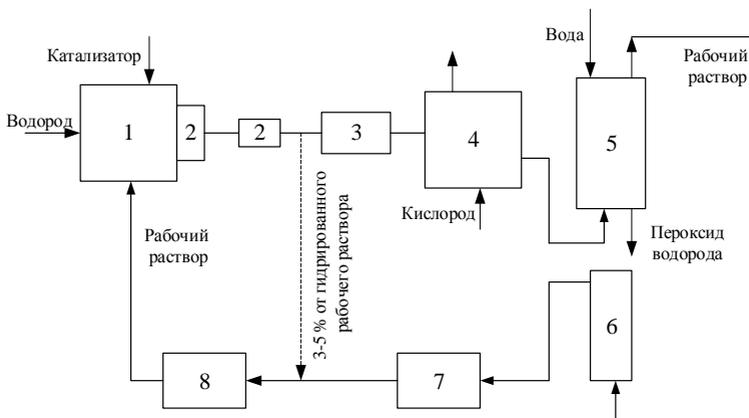


Рисунок 5.1. Принципиальная схема процесса получения пероксида водорода антрахиноновым методом:

1 – аппарат гидрирования; 2 – фильтр; 3 – теплообменник; 4 – окислитель; 5 – экстрактор; 6 – осушительная камера; 7 – сорбционная колонна; 8 – аппарат для регенерации рабочего раствора.

Требования к антрахинонам:

- антрахиноны должны в мягких условиях селективно восстанавливаться по карбонильным группам до антрагидрохинонов;

- антрагидрохиноны, также в мягких условиях, должны окисляться молекулярным кислородом до исходных антрахинонов с образованием пероксида водорода;

- антрахиноны и антрагидрохиноны, а также побочные продукты их гидрирования и окисления не должны растворяться в воде и водных растворах пероксида водорода;

- антрахиноны и антрагидрохиноны должны хорошо растворяться в органических растворителях.

Как уже упоминалось, в антрахинонном методе пероксид водорода образуется из водорода гидроксильных групп антрагидрохинонов и молекулярного кислорода. Антрахиноны как переносчики водорода удобны тем, что благодаря системам сопряженных связей как в хинонной, так и в гидрохинонной формах эти соединения легко превращаются друг в друга при соответствующих реакциях гидрирования и окисления, и в то же время они довольно устойчивы по отношению к побочным процессам. Наличие в антрахиноновом ядре заместителей не влияет на общий характер протекания указанных реакций, но существенно сказывается на растворимости этих соединений в различных растворителях. Это дает возможность влиять на производительность процесса.

Отсюда следует, что для получения пероксида водорода в принципе пригодны любые из известных антрахинонов. Однако наибольшее значение приобрели 2-алкилантрахиноны, которые практически нерастворимы в воде, что позволяет выделять пероксид водорода путем его экстракции водой с получением достаточно концентрированных (20–40 %-ых и более) водных растворов.

К наиболее часто применяемым 2-алкилантрахинонам относятся;

– 2-этилантрахинон;

– 2-третбутилантрахинон;

- 2-амилантрахинон;
- 2-изогексанилантрахинон;
- диэтилантрахиноны;
- смесь амилантрахинонов с различными алкилантрахинонами.

Применение этил-, бутил- и амилантрахинонов обеспечивают максимальную производительность процесса.

Требования к растворителям

Обычно применяемые в процессе получения пероксида водорода алкилантрахиноны и соответствующие алкилантрагидрохиноны являются твердыми веществами, которые имеют разную растворимость в одних и тех же растворителях. Антрахиноны хорошо растворяются в неполярных растворителях, а гидроантрахиноны – в полярных растворителях. Поэтому трудно найти соединения, пригодные для растворения обеих форм антрахинонов.

Однако, в связи с тем, что в технологическом процессе происходит взаимное превращение хинонной и гидрохинонной форм, сделаны попытки подобрать для этой системы растворители, одинаково хорошо растворяющие обе формы. В качестве однокомпонентных растворителей предлагались эфиры двухосновных органических кислот, эфиры фталевой кислоты, ароматические спирты и их простые и сложные эфиры, кетоны общей формулы $\text{CH}_3\text{--CO--R}$, где R – преимущественно одно- или полизамещенные фенолы и другие соединения. Однако ни одно из этих соединений не нашло применения.

Широкое распространение в практике получили бинарные растворители, в которых один компонент предназначен для растворения хинонной формы, другой – для гидрохинонной формы. Чаще всего для растворения хинонной формы используют ароматические растворители, а для гидрохинонной – спирты и эфиры. Одними из первых предложены бинарные композиции растворителей, состоящие из бензола, толуола, ксилола, анизола (для хинонной формы) и циклогексанола, гептанола, изогептанола и метилциклогексанола (для гидрохинонной формы) в различных комбинациях. Недостатками этих композиций являются заметная растворимость спиртов в воде и высокая пожароопас-

ность углеводов. Поэтому в настоящее время эти растворители (за исключением ксилола) не применяют.

Для растворения хинонной формы антрахинонов предложено использовать α -метил, β -метил-и диметилнафталины. Эти соединения несколько лучше растворяют 2-этилантрахинон, чем бензол, и обладают высокой температурой вспышки (выше 100 °С). Однако их плотность близка к плотности воды.

Наибольшее практическое применение для растворения антрахинонов нашли алкил- и полиалкилбензолы. Так, при замене бензола на ксилол или триметилбензолы в смесях с метилциклогексанолом растворимость 2-этилантрахинона и 2-этилантрагидрохинона не уменьшается.

Приемлемыми эксплуатационными характеристиками обладают смеси полиалкилбензолов, содержащие от 9 до 11 углеродных атомов (триметилбензолы, метилэтилбензолы), в том числе нефтяная фракция с температурой кипения 150–220 °С.

В качестве второго компонента бинарных растворителей, предназначенного для растворения гидрохинонной формы, также предложено большое число соединений. Применение нашли диизобутилкарбинол, органические эфиры фосфорной и фосфоновой кислот, практически нерастворимые в воде и негорючие, а также жирные спирты $C_7 - C_{11}$. Рабочие растворы на основе этих растворителей позволяют получать на стадии экстракции пероксид водорода с массовой долей 40–55 %. При этом оказалось, что с увеличением концентрации "сырого" пероксида водорода количество органических примесей в нем не возрастает.

Растворителем, широко используемым в практике, является также ацетат метилциклогексанона (секстат).

При выборе растворителей необходимо соблюдать следующие критерии:

- хорошая растворимость антрахинона и антрагидрохинона;
- хорошая стабильность в восстановителях и окислителях;
- низкая растворимость в воде и в водных растворах пероксида водорода;
- плотность значительно ниже, чем плотность воды, для обеспечения эффективного разделения двух фаз во время экстракции;
- низкая летучесть, т.е. высокая температура кипения и тем-

пература вспышки;

– высокий коэффициент распределения пероксида водорода в система растворитель-вода;

- низкая токсичность.

Катализаторы гидрирования

В процессе гидрирования алкилантрахинонов участвуют твердые катализаторы, активной составляющей которых являются металлы, главным образом никель или палладий. При этом катализаторы могут быть в виде черной (палладиевая чернь), скелетные (типа никеля Ренея), нанесенные на носители (супензии или стационарные слои).

Хронологически первым для гидрирования антрахинонов применен никель Ренея. Наиболее существенный недостаток этого катализатора – его низкая селективность. Скорость основной реакции восстановления карбонильных групп антрахинонов всю в 8 раз больше скорости побочной реакции – гидрирования антрахинона в боковое кольцо с образованием тетрагидроантрахинона.

Помимо невысокой селективности скелетный никелевый катализатор обладает и другими недостатками:

- пирофорность в процессе приготовления;

- высокая полидисперсность, в частности наличие очень мелких частиц, затрудняющих фильтрацию;

- большая чувствительность к присутствию кислорода и пероксида водорода, которые его отравляют;

- чувствительность к влаге в рабочем растворе, наличие которой понижает его активность;

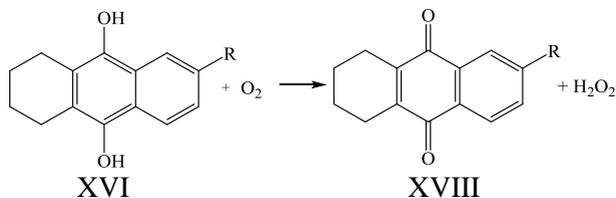
- трудность регенерации.

По мере развития антрахионного метода получения пероксида водорода наряду с никелем в качестве катализатора гидрирования стали применять палладий. Палладиевые катализаторы обладают большой активностью и хорошей селективностью.

4.3. Методы получения пероксида водорода

Для целей оптимизации технологии получения пероксида водорода важны две реакции: восстановление карбонильных групп и гидрирование первого бокового кольца с образованием

тетрагидропроизводных. Эти реакции протекают с наибольшими скоростями и дают продукты, принимающие участие в образовании пероксида водорода. 2-алкил-5,6,7,8-тетрагидро-9,10-дигидроантрахинон XIV при окислении кислородом превращается в 2-алкил-5,6,7,8-тетрагидроантрахинон XVI (известный как «Тетра») с количественным образованием перекиси водорода.



Октагидропроизводные антрахинона XVII, хотя и могут давать пероксид водорода, но с такой малой скоростью, что их, как и продукты более глубокого превращения антрахинона, относят к числу "балластных" неактивных форм, которые, накапливаясь в рабочем растворе, ухудшают его свойства.

В то же время и самопроизвольное накопление «тетра» в рабочем растворе нежелательно, так как его исходную концентрацию создают на уровне, близком к пределу растворимости, и при дальнейшем увеличении концентрации он может выпасть в осадок. Кроме того, хотя «тетра» легче гидрируется чем 2-алкилтрахинон, но с другой стороны тетрагидрохинон намного сложнее для окисления, чем легко окисляемый антрагидрохинон.

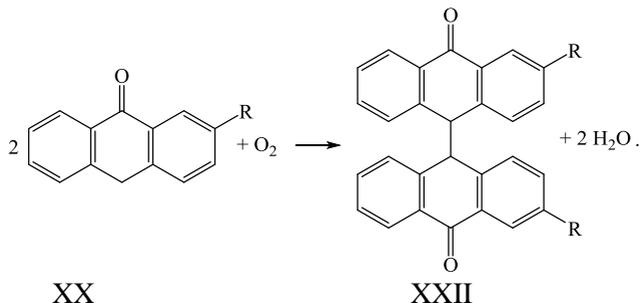
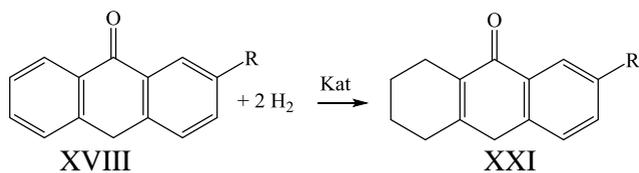
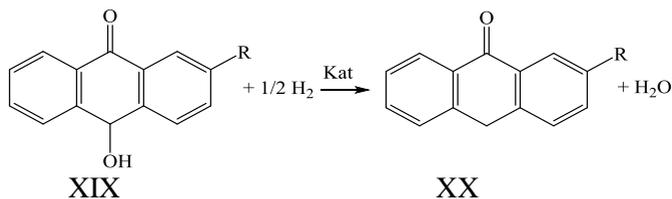
Кинетика и основные физико-химические параметры окисления тетрагидрохинона были изучены компанией «Кематур инжиниринг» Швеция. Небольшое количество аминов ускоряют окисление тетрагидроантрахинона.

Образование «тетра» в процессе гидрирования антрахинона зависит от условий процесса и приводит к двум отличным друг от друга методам осуществления этого процесса таким как «Антра» и «Всё – Тетра».

4.3.1. Метод «Антра»

Поскольку низкая скорость окисления тетрагидроантрахинона вызывает трудности на стадии окисления, были предло-

последующая окислительная димеризация антрона XX может привести к диантроне XXII, который представляет собой балластные примеси и приводит к потере антрахинона.

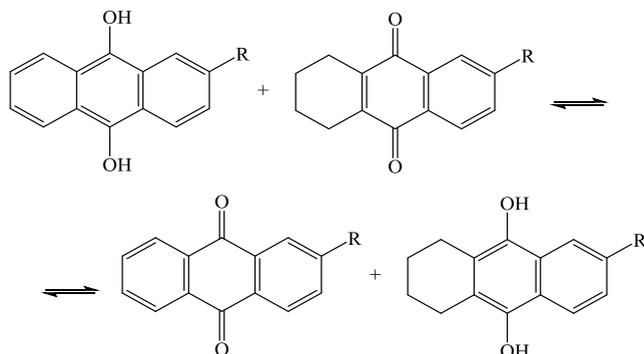


Накопление антронов и оксантронов может быть сведено к минимуму путем добавления ароматического третичного амина к рабочему раствору или предварительной обработке катализатора гидрирования галогенидами.

4.3.2. Метод «Все – Тетра»

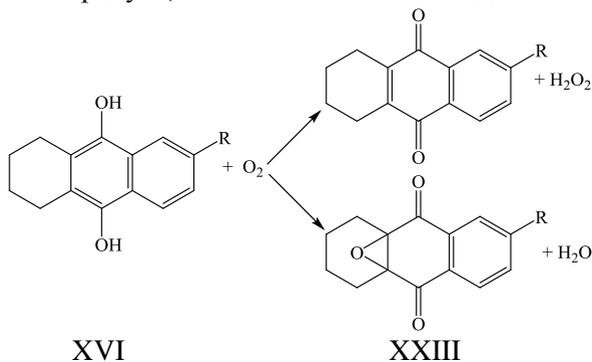
Если образование тетрапроизводных антрахинонов не подавляется во время гидрирования или они не дегидрируются, то достигается равновесие, в котором антрагидрохинон, направляемый на окисление, состоит исключительно из 2-алкил-5,6,7,8-тетрагидроантрагидрохинона XVI. Такая система называется системой «Все – Тетра».

Если антрахинон дополнительно гидрируется в тетрагидроантрагидрохинон XVI, что требует дополнительного количества водорода. Однако в процессе гидрирования смеси антрахинона с тетрагидроантрахиноном возможно протекание реакции:



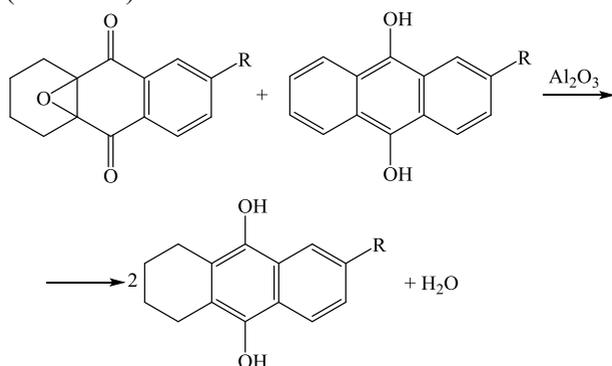
Это означает, что антрагидрохинон, выходящий со стадии гидрирования всегда является тетрагидроантрагидрохиноном.

Образование диантронов в системе «Всё Тетра» не происходит, но при окислении тетрагидроантрагидрохинона образуется побочный продукт, так называемый эпиксид XXI:



Эпиксид XXIII не участвует в образовании пероксида водорода и приводит к потере активного антрахинона. Образование эпиксидов может быть сведено к минимуму при использовании высокого содержания кислорода при окислении или смешиванию отфильтрованных гидрогенизированных рабочих растворов с частью окисленного рабочего раствора, содержаще-

го перекись водорода, а затем подачей в окислитель. Различные меры были предложены для регенерации "тетра" формы из эпоксида (см. ниже).



Если содержание формы «тетра» в методе «Все – Тетра» высоко, то образуется другой побочный продукт 2-алкил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрахинон XVII, который хотя и окисляется кислородом в хинон с образованием перекиси водорода, но реакция слишком медленная.

Таким образом, соединение XVIII представляет собой побочный продукт, образование которого зависит от гидрирования условий и типа катализатора.

4.4. Промышленные технологии получения пероксида водорода

Технологический цикл современных процессов антрахинонового способа получения пероксида водорода включает гидрирование рабочего раствора, его окисление, экстракцию пероксида водорода, регенерацию рабочего раствора и очистку водного раствора пероксида водорода. Изменения включают улучшение отдельных этапов процесса, использование стабильных рабочих растворов и использование селективных катализаторов гидрирования. Основная технологическая схема процесса проиллюстрирована на рис. 5.2.

Из емкости для хранения рабочих растворов или растворов для гидрирования 1 рабочий раствор поступает в аппарат гидрирования 2, где он гидрируется водородом в присутствии суспендированного катализатора, или катализатора во взвешенном

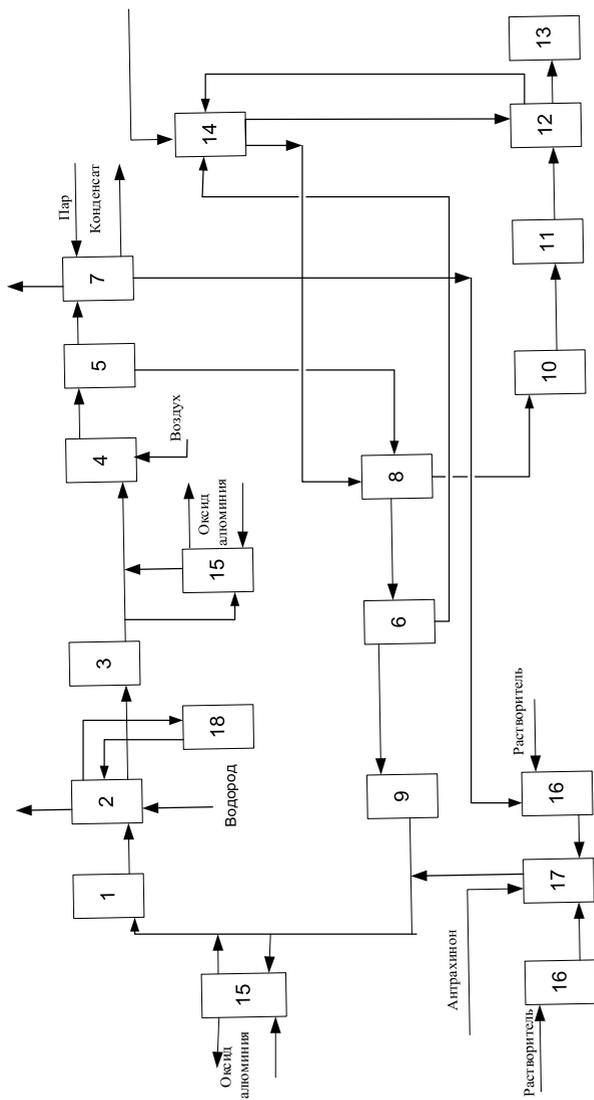


Рисунок 5.2. Схема получения пероксида водорода антрахиноновым методом

1 – ёмкость хранения рабочих растворов для гидрирования; 2 – аппарат гидрирования; 3 – очистительная фильтрация от катализатора-фильтрация безопасности; 4– окислитель; 5, 6 – сепаратор; 7 – адсорбер с активированным углем; 8 – экстракция; 9 – стадия сушки; 10 – предочистка; 11 – резервуар для хранения сырой перекиси; 12 – стадия концентрации разгонкой; 13 – резервуар для хранения пероксида водорода; 14 – резервуар для хранения и подачи деминерализованной воды; 15 – регенерация и очистка на оксиде алюминия; 16– емкость для хранения растворителя; 17 – емкость хранения рабочего раствора; 18 – регенерация катализатора

слое, или неподвижном катализаторе. В случае использования на стадии гидрирования суспендированного катализатора (например, палладия или никель Ренея) или катализатора на носителе (например, палладий на носителе) во взвешенном слое, важным элементом технологии является фильтрация, которая сохраняет катализатор и позволяет его возвращать в аппарат гидрирования. Это особенно важно потому, что катализаторы гидрирования ускоряют процесс разложения перекиси водорода. Даже небольшой проскок этих катализаторов на стадию окисления и экстракции может привести к значительной потере перекиси водорода и серьезным нарушениям управляемости процесса.

Неуправляемого разложения реакционной массы в окислителе создает проблемы по обеспечению безопасности процесса, так например попадание катализатора на стадию окисления привело к взрыву завода перекиси водорода, в 1986 году в Турции.

Теплота реакции, выделяемая во время гидрирования может быть компенсирована до гидрирования (путем охлаждения окисленного рабочего раствора), во время гидрирования (путем охлаждения реактора) или после гидрирования (путем охлаждения гидрированного рабочего раствора).

После аппарата гидрирования 2 рабочий раствор проходит через фильтр 3 и поступает в окислитель 4, где растворенный гидроантрахинон окисляются продуваемым воздухом до антрахинона и образуется перекись водорода. После разделения рабочего раствора в сепараторе 5, воздух, обеднённый кислородом, с этапа окисления проходит через активированный уголь в адсорбере 7 и адсорбированный растворитель частично улавливается и возвращается в систему. На практике устанавливают несколько параллельных адсорберов, загруженных активированным углём, и используют их поочередно, регенерируя загрязненный активированный уголь, например, паром.

Затем окисленный рабочий раствор обрабатывают в экстракторе 8 водой для экстракции перекиси водорода из органического в водный слой. Водный слой, содержащий перекись водорода с массовой долей 15-20 %, отделяют от органического слоя в сепараторе 6, проводят стадию предварительной очи-

стки в аппарате 10 и направляют в резервуар для хранения сырого продукта 11.

Из резервуара для хранения сырого продукта 11, раствор перекись водорода поступает в колонну дистилляции 11 для перегонки. При дистилляции перекись водорода освобождается от большинства содержащихся в ней примесей и концентрируется до коммерческой концентрации 50-70 мас.%. Затем её собирают в складской резервуар для хранения 13. Конденсат пара, образующегося при дистилляции, подается в резервуар для хранения воды 14.

Отработанный рабочий раствора после сепаратора 6 направляется на стадию сушки 12 для удаления избыточной влаги.

Для очистки и регенерации рабочих растворов некоторая часть или весь рабочий раствор проходит через стадию регенерации путем фильтрования через гранулированный оксид алюминия 15.

Для поддержания работоспособности и стабильности процесса АО необходимо осуществлять ряд дополнительных мероприятий. Например, для поддержания активности системы на стадии гидрирования, часть катализатора поступает на регенерацию в установку регенерации катализатора 18. Для компенсации потерь антрахинона и растворителя в системе рабочего раствора периодически в него дополняют свежий рабочий раствор из емкости 17, который готовят смешением антрахинон с растворителями, поступающими из емкостей 16.

Стадия гидрирования рабочего раствора

Стадия гидрирования антрахинонов отличается у каждого производителя прежде всего типом используемого катализатора гидрирования, а также условиями проведения процесса и типом реакционного узла. В зависимости от типа катализатора гидрирование рабочего раствора проводят в емкостных аппаратах с мешалками или аппаратах колонного типа, в которых перемешивание происходит за счет кинетической энергии газа.

Гидрирование по методу фирмы BASF (Германия) проводят в аппарате с мешалкой, в качестве катализатора используют суспендированный никель Ренея, при небольшом избыточном давлении приблизительно 0,2 МПа и при 30-36 °С. Установка

гидрирования изображена на рис 5.3. Так как никель Ренея чувствителен к окислителям, рабочий раствор после очистки со стадии экстракции или сушки не может подаваться непосредственно в аппарат гидрирования. Этот рабочий раствор все еще содержит остаточное количество пероксида водорода, для удаления которого раствор пропускают через катализатор разложения (например, никелево-серебряный Ni-Ag катализатор на носителе) вместе с частью гидрированного рабочего раствора (который также содержит гидрохинон), для удаления перекиси водорода полностью:

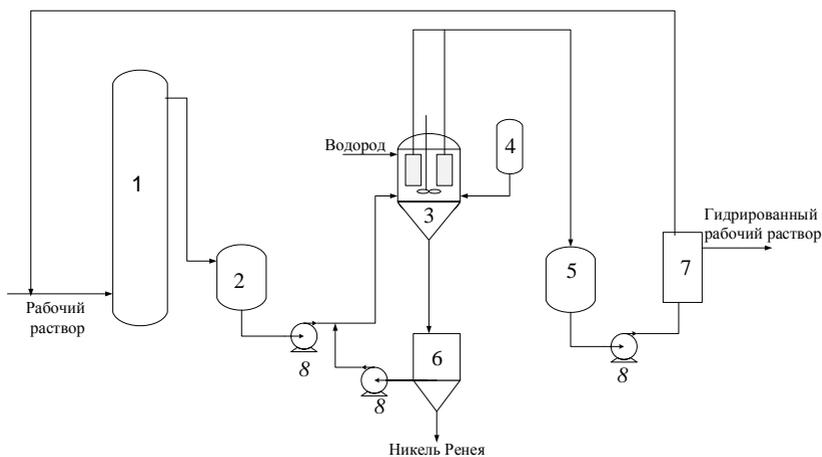
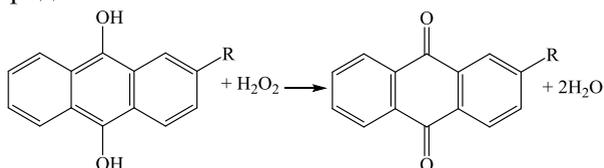


Рисунок 5.3. Технологическая схема стадии гидрирования по методу фирмы BASF

1 – колонка регенерации рабочего раствора; 2 – емкость для хранения рабочего раствора; 3 – реактор для гидрирования с мешалкой и внутренними фильтрами; 4 – емкость для катализатора; 5 – емкость для гидрированного рабочего раствора; 6 – сепаратор катализатора; 7 – фильтр; 8 – насос

Гидрированный рабочий раствор собирается в емкости 7 через внутренние фильтры в сосуде с мешалкой, используя избыточное давление в реакторе 3. Затем раствор подается на стадию окисления через защитный очистной фильтр 7.

Когда концентрация никеля Ренея в реакторе гидрирования достигает определенного предела, содержимое реактора сливают в сепаратор катализатора 6. Никель Ренея оседает снизу и осветленный раствор без катализатора откачивают назад в реактор гидрирования 3.

Значительный недостаток никеля Ренея – это его ограниченная селективность, то есть отношение образования антрагидрохинона к образованию формы тетрагидроатрагидрохинона существенное. BASF в значительной степени устранили это, предварительно обработав катализатор формиатом аммония.

Позднее были предложены альтернативы для предварительной обработки никеля Ренея (например, нитрилами, аминами и альдегидами). В последнее время, разработаны более селективные никелевые катализаторы на основе сплавов Ni-B или Ni-Cr-B. Пирофорные свойства никеля Ренея также требуют более строгих процедур безопасности при обращении с материалом.

Никель Ренея по-прежнему используется сегодня на некоторых заводах по производству перекиси водорода антрахиновым методом, но палладевые катализаторы являются предпочтительными из-за их более высоких избирательных свойств и простоты применения.

Фирма Degussa (Германия) предложила способ гидрирования на суспендированном катализаторе – палладии на угле (рис. 5.4). Гидрирование проводят в каскаде реакторов 1, которые представляет собой систему из чередующихся узких и широких труб, причем в узких трубах смесь рабочего раствора, катализатора и водорода идет вверх, а в широких – вниз. Благодаря высокой степени турбулентности потока в узких трубах не требуется специального газораспределительного устройства и не происходит оседания катализатора в них.

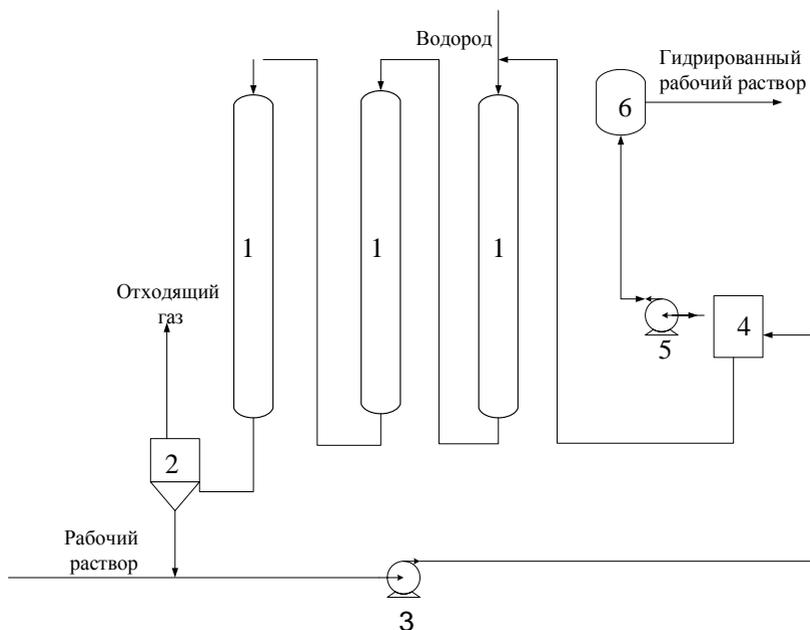


Рисунок 5.4. Технологическая схема гидрирования фирмы Degussa
 1 – реактор гидрирования с петлей; 2 – сепаратор; 3– циркуляционный насос реактора; 4 – фильтр; 5 – обратный промывочный насос; 6 – емкость для хранения гидрированного рабочего раствора.

Скорость в узких трубах достигает 1,5–3 м/с, в широких – 0,7–1,5 м/с. Так как скорость движения жидкости больше скорости всплывания пузырьков, суспензия и водород движутся прямококом. На выходе из каскада реакторов 1 установлен сепаратор 2 для отделения от рабочего раствора отходящих газов. Из сепаратора 2 рабочий раствор откачивается насосом 3 на фильтр 4, в котором суспензия движется сверху вниз, а затем собирается. В качестве фильтрующего материала предлагается активированный уголь или керамические насадки. Снижение производительности фильтра может быть преодолено путем периодической обратной промывки гидрированным рабочим раствором из емкости 5 через фильтр в аппарат гидрирования.

Процесс периодический. Рабочий раствор циркулирует в системе реактор 1→сепаратор 4→насос 3→фильтр 4→реактор 1

до достижения требуемой степени конверсии антрахинона, а затем насосом 5 направляется в емкость для хранения гидрированного раствора 6. Эффективность гидрирования может быть улучшена путем установки внутренних пластинчатых тарелок с каналом шириной 10-50 мм или путем аппаратного предварительное смешение газа и жидкости.

Преимуществами этой системы гидрирования являются

- почти полная конверсия водорода.
- непирофорный катализатор.
- легкая смена катализатора – палладия на угле.
- легкая регенерация катализатора.

Фирма Laporte Chemicals (США) и другие компании предложили использование в качестве носителей для палладиевых катализаторов оксид алюминия, диоксид кремния или алюмосиликат натрия. По сравнению с углем эти носители имеют больший размер частиц с диаметром 0,02–0,2 мм, облегчает организацию рециркуляции рабочего раствора в реактор по сравнению с палладием на угле.

Фирма Laporte Chemicals разработала реактор для промышленного гидрирования (рис. 5.5).

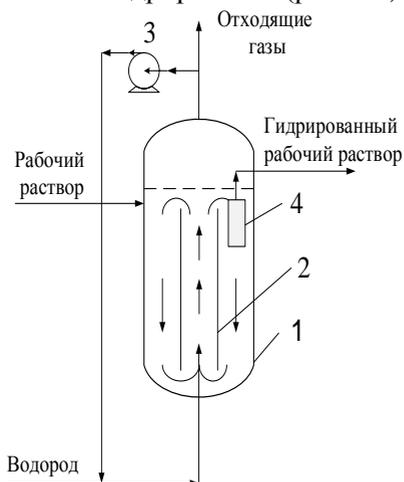


Рисунок 5.5. Реактор гидрирования фирмы Laporte Chemicals:

1 – аппарат гидрирования; 2 – реакторные трубки; 3 – компрессор водорода; 4 – внутренний фильтр

Реактор содержит ряд трубок, нижние концы которых лежат чуть выше дна реактора, а верхние концы – чуть ниже поверхности жидкости. Водород подают в нижнюю часть каждой

трубки через подающие отверстия, что обеспечивает образование очень маленькие пузырьки газа. Восходящий поток газа в трубке работает по типу «эрлифта». Каталитическая суспензия втягивается в трубу непрерывным потоком рабочего раствора. Чтобы получить достаточно высокую скорость «эрлифт» потока в трубе, водород должен циркулировать непрерывно

Непрерывно перемешиваемые резервуар - реакторы (CSTR) и реакторы с барботажной колонной также могут использоваться.

Первое промышленное гидрирование с неподвижным слоем катализатора было введено в эксплуатацию американской компанией FMC (рис.5.6).

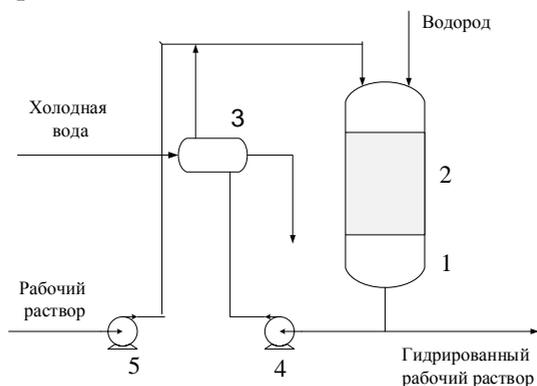


Рисунок 5.6. Стадия гидрирования фирмы FMC

1 – реактор с неподвижным слоем; 2 – катализатор; 3 – холодильник; 4 – реакторный и циркуляционный насосы.

Гидрирование с неподвижным слоем катализатора представляет собой простое решение для стадии гидрирования. Это связано с исключением проблем при использовании мелкодисперсного палладиевого катализатора, связанных с фильтрацией рабочих растворов и рециркуляцией катализатора в реактор. При использовании катализаторов в стационарном слое водород и рабочий раствор могут подаваться противотоком или прямотоком

Большинство катализаторов с неподвижным слоем имеют диаметр 0,2–5 мм и содержание палладия 0,1–0,5%.

Раствор закачивается сверху реактора. Циркуляционный поток гидрированного рабочего раствора подается в свежий раствор после теплообменника Катализатор должен удовлетворять ряду требований, таких как:

- высокая стойкость к истиранию для упрощения стадии фильтрации.

- длительность времени жизни , потому что замена фиксированного катализатор сложнее, чем замена суспендированного катализатора

- хорошая производительность.

- легкая регенерация катализатора.

Компания FMC запатентовала способ гидрирования рабочих растворов на стационарном катализаторе, расположенном в секциях, чередующихся с секциями с инертным носителем — оксидом алюминия или магния. Прохождение раствора через секции с носителем приводит к замедлению образования балластных форм. Утверждается, что по сравнению с аппаратом, в котором имеется только слой катализатора, в аппарат с чередующимися слоями при той же производительности можно загружать в два раза меньше катализатора.

Этой же фирмой предложен способ гидрирования в аппарате, в котором в общий кожух загружено множество трубок с катализатором (палладий на шариках оксида алюминия диаметром 2 мм), причем диаметр трубок превышает диаметр частиц катализатора не менее чем в 15 раз. На примерах показано, что в таком аппарате, по сравнению с простым слоем такого же количества катализатора, достигается увеличение производительности примерно на 50%.

Реактор с неподвижным слоем с сотовыми моноплитами описывается Eka Chemicals (Швеция). Сотовые моноплиты содержат параллельные каналы диаметром 1–3 мм. Для реагирования рабочего раствора при истечении имеется тонкий слой пористого силикагеля который покрыт палладием.

При работе со стационарными катализаторами важную роль играет дезактивация катализатора. Существенно влияние факторов свойств носителя катализатора, качества и количества воды для реакции. Так, например, обработка паром и пере-

кисью водорода или кислотной промывкой опасны для катализатора.

В ряде патентов рассмотрены приемы, позволяющие увеличить производительность или селективность процесса гидрирования без существенных изменений в применяемой аппаратуре. Так, показано, что активность катализатора палладий на оксиде алюминия увеличивается при добавлении воды в количестве 60–90 % от ее растворимости в рабочем растворе в условиях гидрирования, а также аммиака, амина или соли аммония в концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л рабочего раствора.

Для уменьшения скорости образования тетрагидропроизводных антрахинонов предложено проводить гидрирование на палладию на оксиде алюминия при пониженном парциальном давлении водорода — от $0,3 \cdot 10^5$ до $0,9 \cdot 10^5$ Па. С этой же целью рекомендуется добавлять в рабочий раствор хлорированные углеводороды, например трихлорэтилен в количестве 1 кг на 100 кг растворителя.

Стадия окисления

Окисление антрагидрохинонов в промышленном реакторе представляет собой процесс абсорбции кислорода рабочим раствором, сопровождаемый химической реакцией. Поэтому для инженерных расчетов аппаратурно-технологического оформления процесса окисления антрагидрохинонов наряду с механизмом реакции и ее кинетическими закономерностями имеет большое значение знание закономерностей протекания процесса массообмена в газожидкостной системе кислородсодержащий газ – рабочий раствор.

Скорость процесса окисления антрагидрохинонов в основном определяется скоростью массообмена в газожидкостной системе, которая зависит от конструкции окислителя и технологических параметров его работы.

Самым распространенным типом окислителя является колонный насадочный аппарат, работающий по принципу прямотока или противотока с применением воздуха в качестве окисляющего агента. Насадкой служат керамические кольца, седла Бердла и стеклянные бусы. Обязательным требованием к насадке является отсутствие шероховатостей или пор, так как в слу-

чае проскока катализатора гидрирования через систему фильтрации они могут сорбироваться на ее поверхности и разлагать пероксид водорода.

Подачу воздуха производят через барботер. С целью обеспечения гидродинамических условий, позволяющих достичь максимального значения коэффициента массопередачи, подачу воздуха в аппарат рекомендуется производить через керамические распылители с диаметром пор 150–400 мкм.

В промышленных процессах получения пероксида водорода применяют аппараты высотой 15–20 м и диаметром 2,5–3,7 м.

Технологические параметры процесса в описанных аппаратах близки между собой и характеризуются следующими величинами: температура 35–75 °С, давление $(1–5) \cdot 10^5$ Па, нагрузки по газу и жидкости 4–8 и 50–75 м³/(м²·ч) соответственно. При этом удельная производительность по пероксиду водорода достигает 4–5 кг/ч на 1 м³ реакционного объема аппарата.

В промышленных установках гидрированный рабочий раствор без следов катализатора обычно окисляется незначительно сжатым воздухом (до 0,5 МПа). Затем отходящий газ окислителя направляется в ряд адсорберов с активированным углем для его очистки и регенерации растворителя для минимизации его потерь.

При проектировании промышленного реактора окисления, прежде всего по экономическим причинам, преследуются следующие цели:

- эффективное использование атмосферного кислорода для уменьшения объема отходящего газа и проектирование компактных адсорберов с активированным углем;
- низкое давление компрессора для снижения расхода энергии;
- малый объем реактора или уменьшение времени пребывания для снижения инвестиционных затрат на оборудование и рабочего раствора.

Для увеличения удельной производительности на стадии окисления антрагидрохинона используют секционирование колонных аппаратов или каскад окислителей небольшого объема.

На стадии окисления фирма BASF используют рабочий раствор, содержащий бензол, как растворитель антрахинонового компонента. По соображениям безопасности и для миними-

зации объема отходящего газа, на стадии окисления BASF использует азот-кислородную смесь. Смесь циклически обращается в замкнутом контуре, и её состав поддерживается постоянным путем добавления чистого кислорода для компенсации потребляемого количества при образовании перекиси водорода (рис. 5.7).

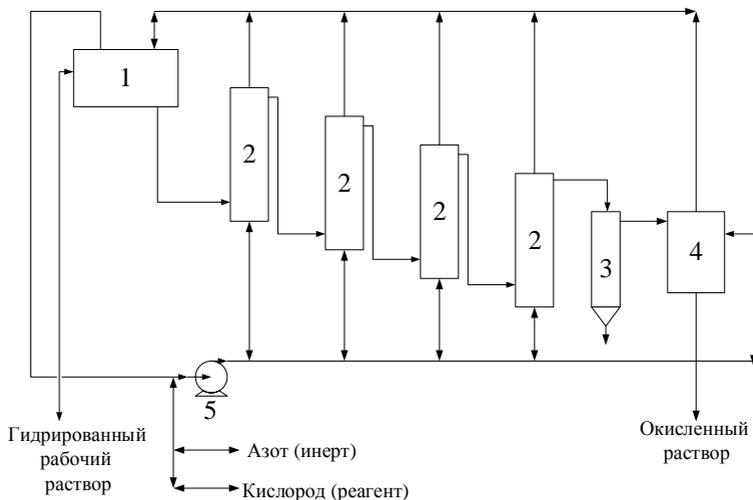


Рисунок 5.7. Стадия окисления фирмы BASF

1 – сепаратор; 2 – колонны окисления; 3 – сепаратор; 4 – емкость для окисленного раствора; 5 – компрессор.

Гидрированный рабочий раствор поступает в сепаратор 1 и затем прокачивается через четыре колонны окисления 2, расположенные последовательно в каскаде. Окисленный рабочий раствор собирается в емкости для окисленного раствора 4 через сепаратор 3. Азот-кислородная смесь сжимается и подается в каждую из четырех колонн. Отходящий газ из колонн собирается в трубе имеющей каплеотбойники. После компенсации затраченного кислорода, газовая смесь возвращается в компрессор 5.

Установка для окисления фирмы Degussa (рис. 5.8) представляет собой три последовательно соединенных реакторов

колонного типа 1. В каждом реакторе имеется газораспределительное устройство, насадочная часть и встроенный внутренний сепаратор для отделения отходящих газов.

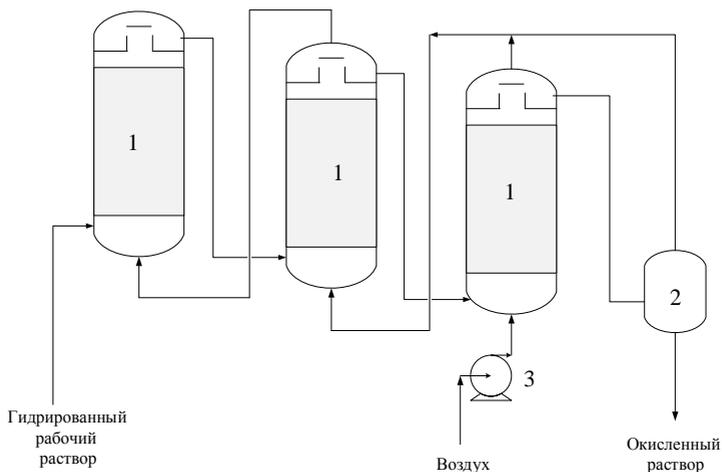


Рисунок 5.8. Установка для окисления фирмы Degussa
1 – реакторы окисления; 2 – сепаратор; 3 – воздушный компрессор

Гидрированный рабочий раствор подается снизу в первый реактор каскада. Воздух, необходимый для окисления, под давлением через компрессор 3 подается снизу через газораспределительное устройство противотоком сначала в третий реактор и далее во второй и первый. В нижней части первого реактора гидрированный рабочий раствор смешивается с обедненным кислородом воздухом и поднимается вверх и через встроенный сепаратор в верхней части реактора подается соответственно во второй, а затем в третий реакторы. Отходящие газы из первого реактора подается в блок адсорбции для очистки на активированном угле и далее на сброс. Окисленный раствор из третьего реактора отделяется от воздуха в сепараторе 2 и направляется на стадию экстракции.

На заводе компании Laporte Chemicals была организована единая система в колонне с параллельными потоками (рис.5.9). Весь объем реактора окисления 1 используется для контактиро-

вания воздуха и рабочего раствора. Воздух и рабочий раствор, выходящий из верхней части колонны подается на разделение в сепаратор 2. Затем воздух направляется на двухступенчатый узел адсорберов с активированным углем 3, а рабочий раствор подается на стадию экстракции.

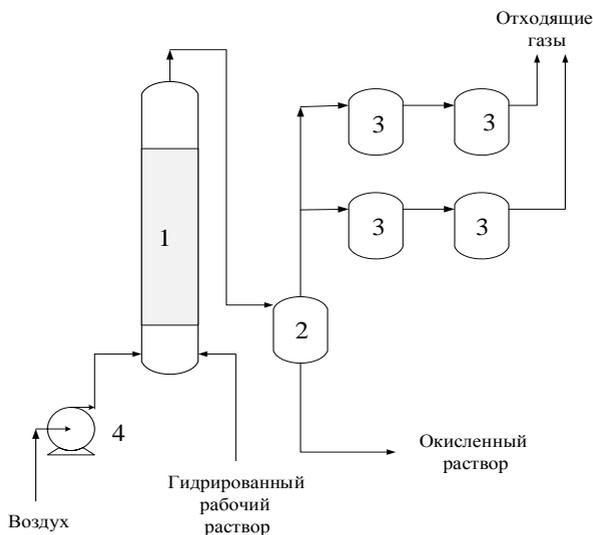


Рис. 5.9. Установка окисления компании Laporte Chemicals:

1 – реактор окисления; 2 – сепаратор; 3 – адсорбер с активированным углем; 4 – воздушный компрессор

Для улучшения массообмена газа и жидкости, иногда используются предварительные смесители рабочего раствора и воздуха с помощью труб Вентури. Фирма Kemira Chemicals (Финляндия) использует трубчатые реакторы со статическими смесительными элементами.

Для сокращения время пребывания рабочего раствора на стадии окисления, компания Allied Chemical (США) предложила противоточный реактор, временем пребывания в котором меньше 2,5 мин. при парциальном кислородном давлении 70–90 кПа. Объёмно-временные характеристики могут быть улучшены при использовании перфорированных тарелок с не-

большим размером отверстий (площадь поперечного сечения отверстий ниже 3 мм^2)

Экстракция и осушка

Практическое отсутствие растворимости воды и рабочего раствора друг в друге позволяет использовать воду в качестве экстрагента и получать методом жидкостной экстракции водные растворы пероксида водорода достаточно высокой концентрации.

Жидкостную экстракцию в трехкомпонентной системе с одним экстрагентом проводят в следующих вариантах:

- одноступенчатая экстракция,
- многоступенчатая экстракция, с перекрестным током,
- многоступенчатая противоточная экстракция,
- многоступенчатая экстракция с флегмой.

В процессе получения пероксида водорода обычно применяют многоступенчатую противоточную экстракцию. При этом используют каскад ступеней, в котором рафинат и экстрагент движутся противотоком непрерывно.

В промышленном производстве пероксида водорода преимущественно используют ситчатые непроточные колонны, которые характеризуются следующими параметрами:

- диаметр 1–2,8 м, высота 15— 20 м;
- тарелки ситчатые с переливными трубками, диаметр отверстий в тарелках 2–4 мм, площадь живого сечения тарелок 3–10 %,
- число тарелок 20–100.

В связи с тем, что рабочий раствор обладает поверхностно-активными свойствами, при его взаимодействии с водой происходит образование эмульсии, что затрудняет экстракцию пероксида водорода. С целью улучшения расслаивания рабочего раствора с водой предложена конструкция колонны с двойными тарелками: обычной металлической ситчатой тарелкой с переливной трубкой и тарелкой, изготовленной из полиэтиленпропилена, полифторэтилена или других материалов, несмачиваемых водой и устойчивых к воздействию пероксида водорода.

Помимо конструкции колонны экстракции, эффективность извлечения перекиси в водный слой сильно зависит от коэффи-

циент распределения, который в свою очередь зависит от состава рабочего раствора (например, типа антрахинона и растворителя). Было обнаружено, что путем инъекции небольшого количества воздуха в экстракционную колонну (на газорассекающую ситчатую тарелку) эффективность извлечения перекиси водорода увеличивается на 30-40%.

Рабочий раствор, выходящий из экстракционной установки насыщен водой. Он содержит диспергированную и растворенную в воду. Вода снижает каталитические свойства катализатора, адсорбируясь на его поверхности, обволакивает его, уменьшая контакт рабочего раствора с катализатором и ее требуется удалить до минимально нормированного содержания.

В промышленности используют различные способы для удаления влаги из рабочих растворов, которые определяются свойствами используемых растворителей.

При подборе высушивающих средств необходимо учитывать следующие их свойства: влагоемкость, стойкость, требуемую степень высушивания и т. д. Для удаления влаги из рабочего раствора могут применяться как твердые сорбенты (силикагель, активный оксид алюминия, цеолиты и др.), так и жидкие высушивающие средства. Из них подавляющее большинство может эффективно выполнять только одну функцию – удаление влаги. Такие высушивающие вещества, как плавленные едкий натр и едкое кали, используют не только для поглощения влаги, но и для удаления веществ с кислотными свойствами. Однако их применение в условиях очистки исключается, поскольку они обладают такими недостатками, как сильная расплываемость при поглощении влаги, агрессивность и способность осмолять рабочий раствор.

Наиболее удобным и универсальным веществом, удовлетворяющим изложенным выше требованиям по удалению примесей из рабочего раствора, является раствор карбоната калия (поташ). Этот раствор очень гигроскопичен, с водой образует несколько гидратов, в водных растворах имеет щелочную реакцию. Отработанный раствор поташа легко регенерируется выпариванием из него влаги. Из отработанных растворов поташа выделены вещества, извлеченные им из рабочего раствора. После нейтрализации раствора поташа соляной кислотой и эфирной

вытяжки получен в значительных количествах сиропообразный остаток, мутнеющий на воздухе и выделяющий при охлаждении кристаллы. Выделенная масса обладает кислым запахом. Полярографический анализ и определение электрической проводимости показали наличие в смеси нескольких органических кислот (по-видимому, антрахинонкарбоновых кислот). Полученный остаток хорошо растворим в воде.

Однако следует иметь в виду, что в случае применения в процессе очистки рабочего раствора поташа и наличия его в большом количестве в рабочем растворе происходит гидролиз поташа с образованием заметного количества гидроксида калия, который является катализатором разложения пероксида водорода. Повышение щелочности отрицательно влияет и на качество готового продукта вследствие увеличения прокаленного остатка. Поэтому допустимое содержание поташа в рабочем растворе принято равным 5 г/м^3 в пересчете на NaOH. Избыток поташа в рабочем растворе возможен из-за уноса, поэтому увлекаемый рабочим раствором поташ необходимо адсорбировать, не допуская превышения его содержания.

При экстракции и сушке в соответствии с технологией фирмы BASF (рис.5.10), рабочий раствор, выходящий из верха колонны экстракции 1 первоначально освобождается от легко отделяемой воды в водоотделителе-сепараторе 2. Затем рабочий раствор проходит через водный раствор карбоната калия в осушительной колонне 3.

Для удаления диспергированной воды из рабочего раствора предлагается дополнительно использовать коагуляцию и/или сепарацию, а оставшуюся растворенную воду удалять вакуумной сушкой.

Так как растворимость воды в рабочем растворе зависит от температуры, то можно регулировать влажность, осуществив экстракцию при низкой температуре и далее отделить диспергированную воду, а затем увеличивая температуру рабочего раствора примерно на $30 \text{ }^\circ\text{C}$ и содержание воды достигает нормируемого значения на стадии гидрирования.

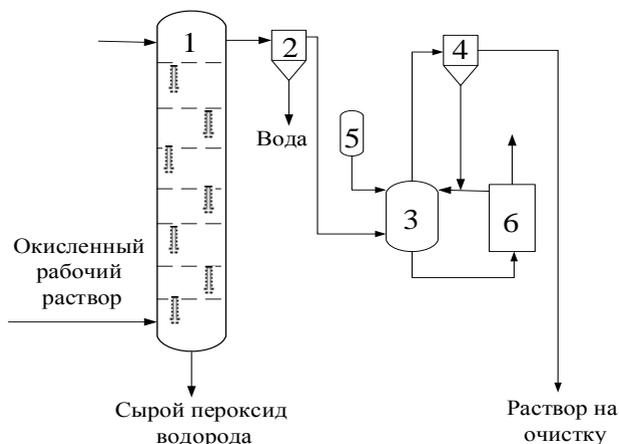


Рисунок 5.10. Технологическая схема стадии экстракции и сушки фирмы BASF

1 – колонна для экстракции с провальными тарелками; 2 – сепаратор воды; 3 – сушка раствором карбоната калия; 4 – водоотделитель с раствором карбоната калия; 5 – мерник концентрата карбоната калия; 6 – упариватель карбоната калия

Очистка и регенерация рабочего раствора.

При постоянной циркуляции рабочего раствора, продукты деградации образуются не только из применяемых соединений (антрахиноны и антрагидрохиноны), но также из растворителей и/или их смесей.

При проведении непрерывного циклического процесса получения пероксида водорода в рабочем растворе накапливаются продукты побочных реакций гидрирования и окисления, минеральные кислоты и соли, вода и пероксид водорода. С каждым циклом содержание примесей в рабочем растворе будет возрастать, что неизбежно приведет к остановке процесса. С целью уменьшения количества этих примесей до уровня, приемлемого при проведении гидрирования, в технологический процесс включают стадию регенерации рабочего раствора. Аппаратурно-технологическое оформление этой стадии зависит от характеристик рабочего раствора, катализатора гидрирования и технологических параметров процесса.

При применении в качестве переносчиков водорода смеси

алкилантрахионов в различных сочетаниях в условиях неселективного гидрирования наблюдается нарастание тетрагидро- и октагидроалкилантрахионов. При их накоплении в рабочем растворе в значительном количестве его можно очистить, экстрагируя антрагидрохионы водным раствором гидроксида натрия с последующим выделением их в чистом виде и растворением в отогнанных растворителях.

Источником образования побочных продуктов на стадии гидрирования является таугомеризация алкилантрагидрохионов в алкилоксантроны, приводящая к цепи дальнейших превращений (2-алкилантранолы, 2-алкилантроны, антрацен). На стадии окисления 2-алкилантранол переходит в диалкилдигидроантрон и диалкилдиантрон. Продукты, получающиеся в результате этих превращений, не принимают участия в образовании пероксида водорода в условиях технологического процесса и называются "балластными". Обычно в рабочем растворе содержание балластных форм сохраняется на уровне 15-30 кг/м³, однако известен случай работы при их содержании до 100 кг/м³.

Эти побочные продукты должны быть удалены из рабочего раствора, чтобы предотвратить:

- снижение качества сырой перекиси водорода (цвет, запах, растворенные органические соединения),
- увеличение плотности и вязкости рабочих растворов
- уменьшение поверхностного натяжения рабочего раствора, что способствует образованию эмульсии при экстракции.

Кроме того, побочные продукты уменьшают активность и время работы катализаторов гидрирования.

Регенерация и очистка могут быть осуществлены, как с гидрированным рабочим раствором так и с рабочим раствором после экстракции.

Самым важным является поддержание содержания балластных форм на постоянном уровне. Для этого разработан и используется в производстве широкий набор методов очистки всего рабочего раствора или только некоторой его части. Одним из самых распространенных приемов регенерации рабочего раствора является отгонка растворителей. В дальнейшем с остатком от отгонки поступают по-разному: обрабатывают одним из низших алифатических спиртов; нагревают до 200 °С в течение 5

мин в присутствии алюмосиликата натрия; обрабатывают спиртом и активным оксидом алюминия; перекристаллизовывают антрахиноны; удаляя смолообразный остаток.

Известен прием обработки рабочего раствора сильными минеральными кислотами при 40–80°C или органическими кислотами. Обработка позволяет регенерировать до 92% инертнов, превращая их в тетрагидроантрахиноны. Кроме того, такая обработка значительно снижает содержание в рабочем растворе металлических примесей (никеля и железа).

Рабочий раствор с целью регенерации может быть подвергнут обработке гидроксидом кальция при 85–140°C, при этом более 50 % примесей переводится в активную форму, способную образовывать пероксид водорода.

Было предложено множество методов для очистки и регенерации рабочего раствора активного антрахинона от продуктов его деградации. Например:

1) Обработка гидрированного рабочего раствора щелочными соединениями или растворами гидроксидов щелочных металлов в воде;

2) Обработка рабочего раствора с помощью алюмосиликатов натрия при $t = 50\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$;

3) Обработка рабочего раствора после гидрирования или экстракции активным оксидом алюминия при 20–150 °C;

4) Обработка гидроксидом щелочного металла, гидроксидом кальция, аммиака или аминов в присутствии кислорода или перекиси водорода;

5) Обработка рабочего раствора водным гидроксидом натрия или гидроксидом калия ($8\text{--}17\text{ моль/дм}^3$) в присутствии окислителя;

6) Обработка растворителем и жидким диоксидом углерода;

7) Обработка нециклическими углеводородами;

Для разложения остаточного пероксида водорода применяется никель-серебряный катализатор, наносимый на такие носители, как активный оксид алюминия или силикагель. Разложение пероксида водорода приводит к образованию воды и выделению кислорода, который может растворяться в рабочем растворе. Растворенный кислород оказывает вредное воздействие на катализатор гидрирования, окисляя и тем самым отравляя

его. Поэтому выделившийся кислород необходимо поглощать. Для этого используют гидрированный рабочий раствор, который подают в некотором избытке против стехиометрии.

На этой стадии процесса в небольшом количестве образуется влага (не более 0,3кг на 1 м³ рабочего раствора), не оказывающая существенного влияния на начальные стадии процесса получения пероксида водорода.

Очистка сырого пероксида водорода

Пероксид водорода, выходящий из экстрактора может содержать растворители и другие загрязнения. Поэтому после экстракции пероксид водорода из нижней части экстрактора проходит через коагулятор, где следы растворителей отделяются от перекиси водорода, и поступает в верхнюю часть промывочной колонны для извлечения следов антрахинонов растворителем. После промывочной колонны перекись водорода снова проходит через коагулятор, где отделяются следы растворителей, поступает в резервуары для сбора продукта. Очищенная перекись водорода направляется на стадию концентрирования.

Затем очищенный пероксид водорода обычно подают в блок дистилляции, где он доочищается и концентрируется до обычной коммерческой концентрации 50–70 мас.% перекиси водорода.

Вода и перекись водорода не образуют азеотропа, а разность температур кипения пероксида водорода и воды при атмосферном давлении 50,2 °С, поэтому отгонкой воды из водного раствора перекиси водорода можно полностью отделить пероксид водорода от воды.

Дистилляцию осуществляют в насадочных колоннах. Использование регулярных насадок фирмы Зульцер Хемтех в дистилляционных колоннах позволяет повысить их производительность.

Полученный технический пероксид водорода может использоваться непосредственно во многих отраслях промышленности, но для получения пероксида водорода особой чистоты по ТУ 2611-003-25665344-2008, используемой для технических целей в полупроводниковой технике, электронной, радиоэлектронной промышленности и космической технике, необхо-

димо проведение доочистки от органических примесей и металлов.

Для уменьшения количества растворенных органические соединений в перексиде водорода можно использовать различные технологии. Эффект доочистки от содержания органических соединений (в пересчете на углерод) в сырой перекиси водорода иллюстрируется в табл. 5.1.

Приведенные в табл. 5.1 данные показывают, что наиболее эффективными методами обратный осмос и адсорбция активированным углем.

Таблица 5.1
Эффективность очистка сырого пероксида водорода различными способами

№	Способ очистки	Содержание углерода в H_2O_2 , мг/л	
		до очистки	после очистки
1	Экстракция ксилолом	580	450
2	Экстракция метилциклогексанол-ацетатом	580	390
3	Экстракция ксилолом и метилциклогексанолацетатом	580	370
4	Адсорбция 0,5% Активированным углем	134	11
5	Обработка адсорбирующей смолой	320	140
6	Обратно-осмотическая установка	130	18
7	Сверхкритический диоксид углерода ($p_c = 7,39$ МПа и $T_c = 31,6$ °C)	145	84

Имеются патенты с каскадной очисткой сырой или предварительно очищенной перекиси водорода многостадийной ректификацией, сочетанием катион- и анионообменных смолы. Некоторые методы используют обратный осмос в сочетании с другими методами, адсорбцией примесей металлов активированным углеродом, оксидом олова или фосфатом циркония.

Вопросы для самопроверки

1. Какой процесс описывает получение пероксида водорода антрахиноновым методом?
2. Расскажите о механизме реакции восстановления антрахинона.
3. Какие продукты образуются при гидрировании антрахинона в боковые кольца
4. Какие катализаторы используют в процессе гидрирования антрахинона?
5. Расскажите о механизме окисления антрагидрохинонов кислородом.
6. Почему процесс окисления антрагидрохинонов кислородом называют автокаталитическим процессом?
7. Расскажите о принципиальной схеме процесса получения пероксида водорода антрахиноновым методом.
8. Назовите основные требования к антрахинонам и растворителям
9. Расскажите о производстве пероксида водорода методами «Антра» и «Все – Тетра».
10. Объясните отличия в технологиях гидрирования антрахинонов у различных производителей.
11. Объясните отличия в технологиях окисления антрагидрохинонов у различных производителей
12. Расскажите о технологии экстракции пероксида водорода из реакционной смеси.
13. Какие способы используют для удаления влаги из рабочих растворов?
14. Какие методы очистки и регенерации рабочих растворов используют в промышленности?
15. Какие методы используют для очистки сырого пероксида водорода?

5. СТАБИЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Известно, что чистый пероксид водорода устойчив при хранении, но под действием многих веществ он способен самопроизвольно разлагаться на воду и кислород. Многие вещества, ускоряющих реакцию разложения, действуют как гомогенные или гетерогенные катализаторы. Каталитической активностью обладают ионы металлов переменной валентности (железа, меди, хрома и др.), сильные кислоты и щелочи, а также случайные загрязнения неизвестного состава, неизбежно попадающие в растворы в обычных условиях хранения. При хранении пероксида водорода его разложение часто обусловлено гетерогенной реакцией на стенках емкости.

Каталитически активные вещества приводят к непроизводительным потерям ценного продукта.

Отсюда вытекает необходимость повысить стабильность растворов и сделать их устойчивыми к действию случайных загрязнений, а также продуктов коррозии металлической тары. Это достигается путем введения в них стабилизирующих добавок, дезактивирующих каталитически активные примеси. В зависимости от чистоты раствора стабилизаторы вводят в количестве от нескольких десятков до нескольких сотен миллиграммов на литр раствора.

Если рассматривать процесс стабилизации растворов пероксида водорода в самом широком аспекте, то он сводится к инаktivированию каталитически активных веществ, которые находятся в растворенном или взвешенном состоянии в растворе или содержатся на стенках сосуда. Если бы природа примеси была известна, то можно было бы выбрать стабилизатор, руководствуясь специфическим его действием на эту примесь. Однако чаще всего природа загрязнения неизвестна, и поэтому может оказаться более желательным применение неспецифического стабилизатора, выбор которого проводится эмпирическим путем.

В качестве стабилизаторов было изучено и предложено очень большое число неорганических и органических соединений, но лишь немногие из них нашли практическое приме-

нение и до последнего времени не утратили своего значения.

Наибольшее распространение получили фосфаты (пирофосфат, одно- замещенный фосфат натрия и др.) и метастаннат натрия, применяемый отдельно или в смеси с другими веществами (предельными органическими кислотами, пирофосфатом натрия и пр.).

Во многих случаях практика стабилизации основана на чисто эмпирических началах и не подкреплена теоретическим толкованием. До настоящего времени еще отсутствует вполне удовлетворительное объяснение различных механизмов, в силу которых разные органические и неорганические вещества, нашедшие применение до настоящего времени, оказывают стабилизирующее действие на перекись водорода; правда, в отдельных случаях доказательства в пользу определенного механизма можно считать вполне убедительными. Если принять, что процесс разложения зависит от образования активированных молекул под действием катализаторов, то логично предположить, что стабилизаторы предотвращают образование таких активированных молекул или инактивируют их. При протекании реакции разложения пероксида водорода по радикальному механизму действие стабилизатор может заключаться в обрыве цепи путем образования молекулярных продуктов и менее активных радикалов, которые не участвуют в реакции продолжения цепи.

Пероксид водорода является слабой кислотой. При добавке сильных кислот (серной, фосфорной или пирофосфорной, щавелевой или бензойной) подавляется степень его диссоциации, что должно повышать стабильность. Однако подавлением только ионизации перекиси водорода путем добавки кислоты еще нельзя объяснить повышение стабильности растворов перекиси. Это подтверждается тем, что ряд других кислот обладает действием, меньшим, чем то, которого можно было бы ожидать, судя по их кислотности. Более того, если добавить достаточное количество кислоты для снижения рН (при десятикратном разбавлении) до 2 или ниже, то *стабильность пероксида водорода* даже снижается. Высказано предположение, что уменьшение степени диссоциации пероксида водорода не является единственной причиной эффективности стабилизи-

рующего действия кислоты. В случае фосфорной кислоты стабилизирующее действие обусловлено образованием соединений с пероксидом водорода. Пригодными для стабилизации веществами с кислотными свойствами являются также кислые соли фосфорной и пиродифосфорной кислоты (дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 и дигидропиродифосфат натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Роль различных добавок, способных давать комплексы с некоторыми каталитически активными ионами, присутствующими в растворе перекиси, хорошо известна.

Показано также, что некоторые стабилизаторы, очевидно, действуют как защитные коллоиды. Тормозящее действие таких коллоидных веществ, как желатина, крахмал или клей, на разложение перекиси водорода объясняют повышением ими вязкости растворов перекиси или изменением поверхностного натяжения этих растворов. Более вероятно, что их действие связано с образованием покрытия на каталитически активной поверхности.

Силикат натрия и станнат натрия в водных растворах образуют коллоидные частицы, которые адсорбируют каталитически активные ионы или вызывают коагуляцию диспергированных активных твердых частиц.

В последние годы появилось много патентов, в которых в качестве стабилизаторов пероксида водорода предлагают использовать комплексоны — хелатные комплексные соединения. Особенно эффективными оказались фосфоновые соединения. Они обладают высокой комплексообразующей способностью и могут связывать в каталитически неактивные комплексные соединения большое число каталитически активных ионов переходных металлов. Однако комплексоны, как и другие органические стабилизаторы (оксихинолин и др.), постепенно окисляются пероксидом водорода, и поэтому могут быть использованы только для кратковременного хранения растворов пероксида водорода.

Для усиления стабильности пероксида водорода используют смеси стабилизаторов, при этом совместное действие двух или нескольких стабилизаторов всегда выше суммы действия каждого в отдельности. Например, пиродифосфат натрия препятствует коагуляции коллоидного золя $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обра-

зующегося при гидролизе станната натрия, препятствуя его коагуляции, тем самым увеличивая стабильность пероксида водорода.

Вопросы для самопроверки

1. Какие вещества являются катализатора разложения пероксида водорода?
2. Назовите методы стабилизации растворов пероксида водорода.
3. Назовите соединения, которые преимущественно используются для стабилизации пероксида водорода.
4. Объясните механизм действия стабилизаторов.

7. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ХРАНЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

При выборе конструкционных материалов для работы с растворами пероксида водорода прежде всего следует учитывать их совместимость, т. е. каталитическую активность и коррозионную или химическую стойкость материалов в этих растворах. Это означает, что, во-первых, поверхность материалов и образующихся на ней продуктов окисления не должна вызывать гетерогенного разложения пероксида водорода и, во-вторых, коррозионная стойкость материалов должна быть так высока, чтобы не загрязнять растворы каталитически активными продуктами коррозии, вызывающими гомогенное разложение пероксида водорода₂. Наиболее опасны в этом отношении материалы, которые содержат переходные металлы, образующие ионы переменной валентности. Эти ионы катализируют реакции разложения пероксида водорода даже при ничтожной концентрации.

Из неметаллических материалов для растворов пероксида водорода наиболее опасны легковоспламеняющиеся вещества, а также способные образовывать взрывоопасные смеси органические пероксиды или подвергаться деструкции с образованием коррозионноактивных органических кислот и хлоридов.

Ассортимент материалов, полностью удовлетворяющих сформулированным требованиям, очень ограничен, и поэтому выбор их для оборудования, предназначенного для производства растворов пероксида водорода или для их применения, является трудновыполнимой задачей.

Все материалы по совместимости с растворами пероксида водорода могут быть условно разделены на три группы:

- 1) неограничешю совместимые, почти не влияющие на стабильность пероксида водорода, независимо от продолжительности контакта;
- 2) ограниченно совместимые по продолжительности контакта при данных условиях;
- 3) несовместимые, вызывающие интенсивное гетероген-

ное разложение пероксида водорода.

Необходимо отметить, что принадлежность материалов к той или иной группе зависит не только от их природы и состояния поверхности (степени ее очистки, пассивации и шероховатости), но и от концентрации пероксида водорода, температуры, содержания примесей кислот и оснований, стабилизаторов, ингибиторов коррозии, относительных размеров поверхности и объема раствора (S / F) и других трудно учитываемых факторов. Поэтому в зависимости от конкретных условий эксплуатации и требований, предъявляемых к чистоте и стабильности растворов, материалы из одной группы могут быть отнесены к другой.

К неограниченно совместимым металлическим материалам в полной мере можно отнести лишь алюминий марки АД1 (99,6 % алюминия или выше). Емкости, используемые для хранения перекиси, должны быть сделаны из очень чистого алюминия с минимальным содержанием меди.

До середины 50-х годов XX века единственными материалами, применявшимися для производства и хранения растворов пероксида водорода, были неметаллические, такие, как кварц, стекло, фарфор, керамика, кислотостойкая эмаль, а позднее начали использовать полимерные материалы на полихлорвиниловой и полиолефиновой основе, а также фторопласты. Однако из-за низких конструкционных, технологических и физико-механических свойств эти материалы, более или менее пригодные для электрохимических производств пероксида и до сих пор применяемые там на некоторых стадиях, не могут обеспечить интенсивно развивающуюся в послевоенное время отрасль промышленности, освоившую новые дешевые способы получения пероксида водорода антрахиноновым и изопропиловым методами. Крупнотоннажное производство требовало крупногабаритной, высокопрочной металлической аппаратуры, реакторов и теплообменников специальной конструкции, работающих под давлением при температуре выше 100°C , вакуум-ректификационных колонн, крупногабаритных емкостей для промежуточного и длительного хранения готового продукта и другой аппаратуры.

Большие объемы аппаратуры, высокие скорости потоков при относительно небольших размерах поверхности аппаратов

позволили использовать для аппаратурного оформления этих процессов ограниченно совместимые материалы, в первую очередь высоколегированные нержавеющие стали. Неограниченно совместимый алюминий АД1 и некоторые его сплавы повышенной прочности (типа АМг и АМц) применяют для изготовления емкостей промежуточного и длительного хранения пероксида водорода и вакуум-ректификационных колонн.

Типичными представителями группы несовместимых с пероксидом водорода материалов являются серебро, ртуть, свинец, платиновая чернь, железо со следами ржавчины и многие другие. При погружении в раствор пероксида водорода они мгновенно вызывают его разложение.

Каталитическое действие меди, хрома, ниобия, марганца, сурьмы и некоторых других несовместимых металлов носит смешанный характер — гомогенный и гетерогенный одновременно. При этом оно настолько велико, что эти металлы не применяют в качестве конструкционных материалов для растворов пероксидов водорода как в чистом виде, так и в виде легирующих компонентов при значительном содержании их в сплавах.

Низкой коррозионной стойкостью в растворах пероксида водорода обладают металлы, образующие пероксосоединения с пероксида водорода — титан, молибден, вольфрам и другие. Продукты коррозии этих металлов отличаются высокой каталитической активностью, поэтому их относят к катализаторам чисто гомогенного типа.

Титан и его сплавы корродируют в растворах пероксида водорода и являются активными катализаторами разложения пероксида водорода. Наибольшей каталитической активностью обладает технический титан ВТ1. Скорость его коррозии возрастает с увеличением содержания пероксида водорода и соответственно с этим повышается ее степень разложения. Сплавы, легированные алюминием (АТ4, АТ8, ВТ5), хотя и менее каталитически активны по сравнению с ВТ1, но все же вызывают значительно большее разложение пероксида водорода, чем нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т, используемая только для кратковременного контакта с растворами пероксида водорода,

Железо, углеродистые и низколегированные стали, а также чугуны с чистой механически обработанной поверхностью не

вызывают мгновенно разложения пероксида водорода. Коррозионная стойкость их в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах пероксида водорода также достаточно велика.

Железо в растворах с массовой долей пероксида водорода более 10 % и $\text{pH} > 2$ находится в состоянии устойчивой пассивности и растворяется при бестоковом потенциале с ничтожной скоростью. Но даже этой скорости достаточно, чтобы вызвать постепенное уменьшение стабильности пероксида водорода в результате накопления в растворе ионов железа. Кроме того, эти материалы недостаточно стойки к атмосферной коррозии, что особенно резко проявляется при работе аппаратуры с периодическим заполнением и сливом растворов. Продукты атмосферной коррозии (оксиды железа) катализируют разложение пероксида водорода. Поэтому все углеродистые и низколегированные стали и чугуны с содержанием хрома менее 13 %, т. е. некоррозионностойкие в атмосферных условиях, нельзя применять для производства пероксида водорода даже при кратковременном контакте с ними рабочих растворов. Эти материалы применяют лишь для щелочных отбеливающих составов, в которых содержание пероксида водорода составляет 3–5 %. Для других случаев их использование возможно только с защитой из совместимых с пероксида водорода футеровочных материалов (керамика, фарфор, винипласт, эмаль, полиэтилен, фторопласт и т. д.). При этом к применению эмали для защиты этих материалов необходимо относиться с большой осторожностью из-за возможного скола хрупкого покрытия при эксплуатации аппаратуры. Эмалированные аппараты и емкости, как правило, используют только для разбавленных растворов пероксида водорода, к которым не предъявляются высокие требования по чистоте и стабильности.

Хром – основной легирующий компонент для нержавеющей высоколегированных сталей, обеспечивает их коррозионную пассивность в окислительных средах. Известно, что хром медленно растворяется в концентрированных растворах пероксида водорода и энергично катализирует его разложение.

Как уже отмечалось, ассортимент металлических материалов, неограниченно совместимых с растворами пероксида водорода, очень невелик. К их числу могут быть отнесены алюминий

и его некоторые сплавы (системы Al – Mg и Al – Si). олово, никель и тантал. Причем последние два обладают неограниченной совместимостью с пероксидом водорода только при температурах не выше 25° С, Кроме того, тантал является крайне дорогим металлом.

Наибольшее распространение в качестве конструкционного материала для растворов пероксида водорода имеет алюминий, обладающий низкой каталитической активностью и высокой коррозионной стойкостью в нейтральных и слабокислых растворах пероксида водорода, не содержащих Cl-ионов. Как отмечалось из алюминия с чистой, соответствующей марке АД1, изготавливают всю крупногабаритную тару (контейнеры, емкости и цистерны) для хранения и транспортировки товарного пероксида водорода, а также другую аппаратуру производства пероксида водорода различными способами.

Алюминий в растворах со значениями рН не менее 2 и не более 9 находится в пассивном состоянии и скорость его коррозии в этих растворах не превышает 10^{-4} мм/год. Кроме того, важным достоинством алюминия является полная каталитическая инертность продуктов его коррозии — ионов и гидроксидов алюминия.

Подщелачивание (рН >9) или подкисление (рН <2) растворов пероксида водорода приводит к возрастанию скорости, а иногда и изменению характера коррозии алюминия. Наиболее ярко это проявляется при наличии в этих растворах серной кислоты, являющейся основной технологической пероксида водорода, получаемого электрохимическим способом.

В слабокислых растворах пероксида водорода содержащих не более 1 кг/м³ серной кислоты, характер коррозии изменяется; из равномерной она переходит в местную, которая проявляется в виде точек и язв, и может быть вновь переведена в равномерную добавкой нитрата аммония. При этом нитрат аммония не оказывает влияния на скорость равномерной (общей) коррозии алюминия.

Уксусная кислота, являющаяся технологической примесью пероксида водорода, получаемого изопрпиловым способом, оказывает значительно меньшее влияние на коррозионную стойкость алюминия по сравнению с серной кислотой. Так, ско-

рость коррозии алюминия в товарном пероксида водорода, содержащем до 13 кг/м^3 уксусной кислоты, при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ не превышает $0,001 \text{ мм/год}$. Повышение температуры резко увеличивает скорость коррозии: например, в кубовой части алюминиевой ректификационной колонны выделения пероксида водорода, эксплуатирующейся при $80 \text{ }^\circ\text{C}$, ее значение составляет $0,3 \text{ мм/год}$.

Наиболее резко местная (точечная и язвенная) коррозия алюминия проявляется в растворах пероксида водорода, содержащих хлориды даже в ничтожно малых количествах (от десятых долей до нескольких миллиграммов на литр раствора). Вероятность случайного попадания такого количества хлоридов в растворы всегда возможна. Установлено, что местная коррозия алюминия может быть надежно устранена лишь при добавке к растворам пероксида водорода не менее чем 8-кратного по отношению к количеству ионов хлора количества нитрат-ионов (10-кратного количества нитрата аммония).

Существенным недостатком всех алюминиевых материалов является их склонность к коррозии при периодической эксплуатации аппаратуры, связанной с заполнением и постепенным опорожнением. Кроме того, очень часто отмечается коррозия алюминиевых материалов, работающих в паровой фазе растворов пероксида водорода, особенно при отрицательных перепадах в температуре между газовой и жидкой фазами.

Этих недостатков лишены хромоникелевые и другие нержавеющие стали и сплавы, являющиеся типичными представителями группы ограниченно совместимых материалов с растворами пероксида водорода. К этому классу относятся материалы, обладающие относительно невысокой гетерогенной каталитической активностью, но постепенно загрязняющие растворы пероксида водорода каталитически активными соединениями и таким образом вызывающие их гомогенное разложение. Поэтому эти материалы могут использоваться только в тех случаях, когда определяющим является не стабильность пероксида водорода, а механические, физико-химические или другие свойства материалов.

Из нержавеющей сталей и сплавов чаще всего применяют хромоникелевые стали типа 12X18H10T как наиболее совмес-

тимые с растворами пероксида водорода из числа материалов этой группы. Сталь марки 12X18H10T обладает сравнительно низкой гетерогенной каталитической активностью и имеет, как уже отмечалось, высокую коррозионную стойкость в растворах пероксида водорода в широком диапазоне pH и температур.

Высокая коррозионная стойкость сталей типа 12X18H10T в растворах пероксида водорода обусловлена тем, что они находятся в этих растворах в пассивном состоянии. Несмотря на ничтожную скорость коррозии менее $0,0001 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$, нержавеющие стали постепенно загрязняют растворы пероксида водорода каталитически активными продуктами коррозии, что в конечном итоге через определенное время приводит к значительному увеличению скорости его разложения. Это наиболее ярко проявляется в резком уменьшении термостабильности растворов. Время, являющееся максимально допустимым временем контакта материала с раствором пероксида водорода, уменьшается с увеличением температуры. Оно также зависит от концентрации пероксида водорода, наличие стабилизатора, природа материала и т. д. Все эти факторы необходимо учитывать при определении возможности применения материалов этой группы на определенный срок контакта их с растворами пероксида водорода. Поскольку допустимое время контакта является функцией большого числа переменных факторов и количественные зависимости для его определения отсутствуют, на практике приходится, как правило, определять его опытным путем.

Следует отметить, что из нержавеющих сталей наибольшей совместимостью с растворами пероксида водорода обладают однофазные хромоникелевые стали (12X18H10T, 12X18H9T и др). Снижение углерода при одинаковом составе стали, как правило, приводит к уменьшению каталитической активности сталей. Легирование сталей каталитически активным молибденом (10X17H13M3T) или молибденом и медью (06XH28MDT), повышение в них содержания хрома даже при одновременном увеличении никеля (0X23H18), легирование кобальтом и вольфрамом всегда приводит к росту их каталитической активности, хотя во многих случаях и не существенному. То же происходит с хромистыми сталями при увеличении содержания в них хрома с 18 до 27 %.

В настоящее время для 30 %-ых растворов пероксида водорода широко применяют полимерные материалы на основе поливинилхлорида и полиолефинов (винилпласты, не содержащие примесей тяжелых металлов; полиэтилен; смеси полиэтилена с полиизобутиленом типа ПОВ-50; полипропилен) и фторопласты (3, 3М, 4, 4М, 40). Эти полимерные материалы можно использовать либо как конструкционные для изготовления ненагруженных аппаратов или в качестве футеровочного материала для защиты аппаратов, трубопроводов, арматуры и смотровых стекол. Полимерные материалы на основе поливинилхлорида и полиолефинов пригодны только при температурах не выше 40°C.

Фторопласт-4 и уплотнительный материал ФУМ-0 могут быть использованы для неограниченного по времени контакта с растворами пероксида водорода в качестве прокладочно-уплотнительных и набивочных материалов для уплотнения сальников арматуры и насосов. Пористые материалы с высоко развитой поверхностью типа асбеста и поролона для растворов пероксида водорода использовать нельзя. Также несовместимы с растворами пероксида водорода дерево, большинство лакокрасочных покрытий, кроме полихлорвиниловых и фторопластовых, практически все резины за исключением резин марок 51-2053 и 51-2054 (на основе фторсодержащих каучуков) обладающих высокой совместимостью с этими растворами.

При хранении пероксида водорода большое внимание должно быть уделено чистоте помещения и аккуратности обращения с продуктом, так как это во многом определяет его стабильность и безопасность проведения работ. Общими правилами безопасной работы с растворами пероксида водорода являются следующие:

- для длительного контакта с растворами пероксида водорода должны использоваться конструкционные материалы, относящиеся к категории неограниченно совместимых с этими растворами;

- ограниченно совместимые материалы должны использоваться только для кратковременного контакта;

- применение несовместимых при работе с этими растворами материалов должно быть полностью исключено;

- аппаратура, предназначенная для работы с растворами пероксида водорода, должна быть подвергнута химической обработке;

- для уменьшения потерь пероксида водорода от гетерогенного разложения на стенках аппаратов их конструкция должна обеспечивать минимально возможное отношение поверхности стенок (S) к объему раствора пероксида водорода (V); в аппаратах необходимо предусмотреть возможность свободного удаления кислорода в атмосферу; аппараты не должны иметь щелевых зазоров, тупиковых и других застойных зон, затрудняющих очистку и химическую обработку поверхности;

- необходимо исключать контакт растворов пероксида водорода с горючими веществами, а также с другими органическими веществами, способными образовывать с ним взрывчатые смеси;

- хранение и транспортировку пероксида водорода необходимо производить при температуре не выше 30 °С.

До 1930 г. все сорта пероксида водорода хранились и транспортировались только в стеклянных бутылках. В настоящее время доля пероксида водорода, перевозимая в этой таре, не превышает 5–10 % от всего количества производимого в мире продукта.

В СССР в стеклянных и полиэтиленовых бутылках и канистрах объемом от 0,5 до 40 л транспортируют и хранят особо чистый пероксид водорода марок ОСЧ-15-3 и ОСЧ-8-4 и все сорта реактивного 30 %-ого H_2O_2 (х.ч., ч.д.а. и ч.), не имеющих в своем составе стабилизирующих и ингибирующих добавок. Применение стекла и полиэтилена под эти сорта пероксида водорода позволяет гарантировать их сохранность в течение от двух до шести месяцев.

Алюминиевая тара для этих сортов пероксида водорода не пригодна, так же как и для пероксида водорода марки "медицинский", в который по фармакопейным соображениям нельзя вводить нитраты (ингибиторы коррозии алюминия). Поэтому последний также хранится или транспортируется только в стеклянных бутылках объемом до 40 л.

Самым значительным недостатком стеклянной тары является ее хрупкость. Разрушение бутылки или трещина в ней сопро-

вождаются проливом растворов продукта, что в некоторых случаях приводит к воспламенению горючих материалов. Хотя пероксид водорода при массовой доле H_2O_2 меньше 60 % не вызывает воспламенения горючих веществ, однако его содержание в пролитой массе может увеличиться в связи с преимущественным испарением воды, обладающей большим давлением пара, чем

пероксид водорода. В ряде случаев это может привести к пожару. Поэтому при проливе растворов пероксида водорода их следует немедленно разбавить большим количеством воды. При упаковке стеклянных бутылей с продуктом в обрешетки, ящики или корзины в качестве уплотнительного материала могут быть использованы древесные стружки, пропитанные растворами хлорида кальция, магния или сульфата аммония, а также стекловата или другой негорючий уплотнительный материал.

Стеклянная и полиэтиленовая тара (бутыли, канистры) для растворов пероксида водорода должна иметь пробки с дренажными устройствами (фаски, отверстия) для выхода кислорода и предотвращения увеличения давления в сосуде.

Наибольшее количество технического пероксида водорода в настоящее время транспортируется и хранится в алюминиевой таре — в специальных бочках различного объема, контейнерах вместимостью $1,3 \text{ м}^3$ и цистернах различного объема (до 200 м^3). Значительная часть технического пергидроля пероксида водорода для крупных потребителей поставляется в алюминиевых железнодорожных цистернах объемом до 35 м^3 . Для изготовления этой аппаратуры используют технический алюминий марок АД0, АД00, АД1 и других с содержанием $\text{Al} >99,3\%$, $\text{Fe} <0,3\%$ и $\text{Si} <0,1\%$, а также более чистый алюминий марок А5, А85 и др.

Для крупногабаритной тары можно использовать более прочные, чем алюминий, алюминиевые сплавы АМг2, АМг3, АМц и АМцС, однако при той же коррозионной стойкости каталитическая активность этих сплавов в 1,5–3 раза выше, чем у алюминия АД1. Несмотря на это, потери пероксида водорода от разложения не превышают допустимые, что связано с низким значением отношения площади тары к объему перок-

сида водорода для тары и относительно малыми сроками хранения.

Для обеспечения свободного выхода кислорода во время транспортирования и хранения вся алюминиевая тара должна иметь дренажные устройства — воздушники (отдушины) с фильтрами из^о стекловаты, предохраняющими пероксид водорода от загрязнений из окружающей среды.

Большие количества пероксида водорода хранятся только в алюминиевых крупногабаритных (50-200 м³) горизонтальных цистернах как в складских помещениях, так и на открытых площадках. В последнем случае емкости должны иметь теплоизоляцию или тентовые козырьки для защиты от воздействия солнечных лучей, поскольку температура хранения, как уже отмечалось, не должна превышать 30 °С. Для контроля за температурой продукта крупногабаритные емкости должны быть снабжены термометрами и оборудованы сигнализацией.

На складе всегда должно находиться достаточное количество воды для разбавления пероксида водорода при возникновении аварийных ситуаций.

Применение алюминия и его сплавов для изготовления тары и аппаратуры под растворы пероксида водорода стало возможным только после того, как был найден ингибитор коррозии — нитрат аммония, предохраняющий алюминий от локальной коррозии под воздействием растворов пероксида водорода, содержащих примеси серной кислоты и ионов хлора. Последние всегда присутствуют в растворах пероксида водорода, хотя и в ничтожных количествах. Поэтому во все сорта пероксида водорода, транспортируемые в алюминиевой таре, добавляют до 0,2 кг/м³ нитрат аммония.

Новую алюминиевую тару перед заполнением раствором пероксида водорода подвергают химической обработке (пассивации). Обработка стеклянной тары, как правило, ограничивается тщательной промывкой теплой водопроводной водой с последующим ополаскиванием дистиллированной водой.

После залива пероксида водорода стеклянные бутылки и полиэтиленовые канистры закрывают стеклянными, полиэтиленовыми или парафинированными деревянными пробками, имеющими отверстия или фанки для выхода газа. Горловины бутылей

и канистр обертывают эластичной полихлорвиниловой или полиэтиленовой пленкой и обвязывают бечевкой или ниткой "корд", концы которой клеивают под этикетку с помещенными на ней данными о марке продукта и наименовании предприятия-изготовителя. Бутыли помещают в открытые металлические обрешетки или корзины, дно и боковые поверхности которых должны быть выложены, как уже отмечалось, мягким негорючим материалом.

Возвратная алюминиевая тара должна поступать на предприятие – производитель полностью укомплектованной с герметично закрытыми люками (кроме отдушин) и опломбированной.

Во избежание загрязнения и поломки тары потребитель обязан обращаться с ней аккуратно. Тару, предназначенную для хранения и транспортирования пероксида водорода, категорически запрещается использовать под другие продукты, промывать ее после опорожнения водой не рекомендуется.

Возвратная алюминиевая тара перед заливом пероксида водорода должна быть промыта дистиллированной водой или конденсатом, осмотрена и проверена на отсутствие механических или значительных коррозионных поражений. После этого, руководствуясь основными критериями пригодности алюминиевой аппаратуры для работы с растворами пероксида водорода, определяют возможность залива продукта или необходимость проведения химической обработки — перепассивации. Дополнительно необходимо подчеркнуть, что необоснованно частые перепассивации значительно сокращают срок службы тары и увеличивают потери продукта вследствие образования шероховатой поверхности, на которой скорость разложения пероксида водорода возрастает.

После заполнения алюминиевых емкостей пероксидом водорода их люки закрывают крышками с прокладками из стойких к пероксиду водорода прокладочных материалов, а в воздушники устанавливают фильтры из стекловаты. Железнодорожные цистерны и контейнеры пломбируют.

Тару с пероксидом водорода перевозят автотранспортом, в железнодорожных вагонах и на платформах. Следует отметить, что условия и требования при хранении и транспортировке рас-

творов пероксида водорода за рубежом мало чем отличаются от российских.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите основные принципы, которые используются при выборе конструктивных материалов.
2. На какие группы по совместимости с растворами пероксида водорода можно разделить конструктивные материалы?
3. Какие конструктивные материалы относят к неограниченно совместимой группе?
4. В каких случаях можно использовать оборудование из железа, углеродистой или низколегированной стали?
5. Почему может возникнуть местная (точечная или язвенная) коррозия оборудования из алюминия?
6. Разрешено ли использование для хранения растворов пероксида водорода в полимерной таре?
7. Назовите общие правила безопасной работы с растворами пероксида водорода?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1: учебное пособие/Т.Г. Ахметов, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова; под ред Т.Г. Ахметов.– Санкт-Петербург: Лань, 2016 – 216 с.– URL: <https://e/lanbook/com/book/89936>.

2. Шевченко Т.М. Химическая технология неорганических веществ. Основные производства: учебное пособие/ Т.М. Шевченко, А.В. Тихомирова.– Кемерово: КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2012. – 195 с.– URL: <https://e/lanbook/com/book/6649>.

3. Справочник по производству хлора, каустической соды и едкого кали/ //отв. Составитель Ю.Б. Ягул. — Москва: Ассоциация предприятий хлорной промышленности «Русхлор». 2020.- 281 с.

4. Химия и технология перекиси водорода./ под ред. Г.А.Серышева.- Л.: Химия, 1984. - 200 с.

5. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М. Е. Позина. - Л.-М.: ГНТИ ХЛ, 1951. - 478 с.

6. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, HYDROGEN PEROXIDE/ Gustaaf Goor, Wolfgang Kunkel, Otto Weiber.– Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.– 22 s. URL: <https://www.coursehero.com/file/40783594/goor2007pdf/>

7. Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентвортс Р. Перекись водорода. / Пер. с англ. М., ИЛ, 1958. – 578 с.

8. Химическая технология хлорорганических веществ: учебное пособие /Т.Г. Константинова, К.В. Липин, Л.И. Мухортова, Ю.Т. Ефимов. Чебоксары: Изд-во Чуваш. нн-та. 2020 г., 80 с.

9. Липин К.В. Химическая технология неорганических веществ: практикум / К.в. Липин, Ю.Т. Ефимов. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2017 г., 68 с.

10. ГОСТ Р 50632-93 Водорода пероксид высококонцентрированный. Технические условия (с Изменениями № 1, 2). Утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 30.12.93 N 313. Дата введения 1995-01-01. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200028073>

11. 2. ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия (с Изменением N 1, с Поправкой). Утвержден и введен в

действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.06.88 N 2417 Дата введения 1989-07-01. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200019362>

12. ИТС 34-2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство прочих основных неорганических химических веществ. Дата введения 2018-07-01/ URL: <http://docs.cntd.ru/document/556173709>

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
1. Свойства пероксида водорода	8
1.1. Физико-химические свойства пероксида водорода.....	8
1.2. Химические свойства пероксида водорода.....	9
1.3. Получение пероксида водорода.....	15
Вопросы для самопроверки.....	18
2. Электрохимический метод производства пероксида водорода	19
2.1. Механизм электрохимического получение пероксодисерной кислоты	20
2.2. Технологический процесс электрохимического получения пероксида водорода	23
Вопросы для самопроверки	26
3. Производство пероксида водорода жидкофазным окислением спиртов молекулярным кислородом	27
3.1. Механизм реакции окисления спиртов.....	27
3.2. Технология получения пероксида водорода изопропиловым методом.....	35
Вопросы для самопроверки.....	41
4. Антрахиноновый метод получения пероксида водорода	43
4.1. Химизм процесса получения пероксида водорода антрахиноновым методом	43
4.2. Общие сведения о технологии производства пероксида водорода.....	48
4.3. Методы получения пероксида водорода.....	52
4.3.1. Метод «Антра».....	53
4.3.2. метод «Все – Тетра».....	55
4.4. Промышленные технологии получения пероксида водорода.....	57
Вопросы для самопроверки.....	80
5. Стабилизация растворов пероксида водорода	81
Вопросы для самопроверки.....	84
7. Конструкционные материалы для оборудования производства и хранения пероксида водорода	85
Вопросы для самопроверки.....	97
Список рекомендуемой литературы	98

