

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C01B 15/01

(11) 공개번호 특2000-0070165

(43) 공개일자 2000년11월25일

|               |  |             |               |
|---------------|--|-------------|---------------|
| (21) 출원번호     | 10-1999-7006391  |             |               |
| (22) 출원일자     | 1999년07월14일  |             |               |
| 번역문제출일자       | 1999년07월14일  |             |               |
| (86) 국제출원번호   | PCT/US1998/00327   | (87) 국제공개번호 | WO 1998/31629 |
| (86) 국제출원출원일자 | 1998년01월15일  | (87) 국제공개일자 | 1998년07월23일   |
| (81) 지정국      | AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드<br>우간다 짐바브웨  |             |               |
|               | EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐<br>스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄   |             |               |
|               | EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스<br>영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투<br>갈 스웨덴 핀란드   |             |               |
|               | OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카<br>메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고   |             |               |
|               | 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이<br>잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나<br>다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드<br>영국 그루지야 가나 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기<br>즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레<br>소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니<br>아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니<br>아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 시에라리온<br>타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간<br>다 우즈베키스탄 베트남 유고슬라비아 짐바브웨 |             |               |
| (30) 우선권주장    | 8/783,881 1997년01월16일 미국(US)   |             |               |
| (71) 출원인      | 어드밴스트 퍼옥사이드 테크놀로지 인코포레이티드  |             |               |
|               | 미국 사우스 캐롤라이나 29928 힐튼 헤드 버트럼 플레이스 4  |             |               |
| (72) 발명자      | 허킨스해롤드   |             |               |
|               | 미국사우스캐롤라이나29928힐튼헤드버트럼플레이스4  |             |               |
| (74) 대리인      | 차윤근  |             |               |

**심사청구 : 없음**

**(54) 수소와 산소로부터 과산화수소의 제조방법**

**요약**

본 발명은 수소 및 산소의 분산된 미세한 기포를 신속하게 유동하는 액체 매질로 주입함으로써 과산화수소를 안전하게 생성하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다. 미세한 기포는 수소와 산소간 폭발 반응을 방지하기에 충분한 용적의 액체 매질에 의해서 둘러싸인다. 액체 매질은 산성 수용액과 8족 금속 촉매로 형성된다. 수소는 매질에서의 수소의 용해를 위해 유동 매질로 스파징한다. 수소 기포는 과산화수소를 생성하기 위해서 용해된 수소와 반응한다. 바람직하게, 액체 매질은 반응기에 기포 유동 체제를 제공하기 위해서 초당 적어도 10 피트의 속도를 지닌다. 본 발명은 산소와 수소의 직접 배합을 허용하고 동시에 반응기내 폭발 조건의 증폭을 방지한다. 본 방법 및 장치는 낮은 제조 비용으로 과산화수소의 안전한 생성을 위해 제공된다.

**대표도**

**도1**

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 수소 및 산소의 미세한 기포를 고속으로 유동하는, 물과 무기산의 수용액 및 8족 금속 촉매의 액체 스트림으로 주입함으로써 과산화수소를 생산하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

기체 산소와 기체 수소의 혼합물은 폭발성 물질을 형성하는 것으로 알려져 있다. 거의 모든 현재 생산되는 과산화수소는 수소와 산소를 간접적으로 결합시킴으로써 생산된다. 따라서, 과산화수소 생산을 위한 주요 통상의 공업적 방법은 먼저 환원 또는 수소화를 위해 화학적 제제를 사용한다. 전형적으로, 알킬안트라퀴논, 예를 들면, 에틸 또는 3급 부틸 안트라퀴논이 화학적 제제로서 사용된다. 이러한 사용액은 디이소부틸카비놀 및 메틸 나프탈렌과 같은 유기 용매를 함유한다. 환원 반응의 중간 산물의 산화는 과산화수소와 본래의 알킬안트라퀴논을 생성한다. 안트라퀴논은 공정을 통하여 재순환된다. 이러한 방법은 이러한 유기 물질의 산화 및 열 분해로부터 안트라퀴논 및 유기 용매가 상당히 손실된다는 단점이 있다. 이들 유기 물질의 산소 및 과산화수소와의 존재는 이들의 잠재적인 반응으로부터 안전상의 위험을 제기한다. 유기물의 이러한 파괴는 널리 실행되는 상업적 공정에 있어 높은 작동 손실을 수반한다.

상기의 문제를 극복하기 위해서 산소와 수소를 직접 결합시키려는 다양한 방법이 시도되어 왔다. 과산화수소를 형성시키기 위한 산소와 수소의 직접 결합은 유기 또는 가연성 물질의 사용을 요하지 않는 장점을 지닌다. 그러나, 직접 공정은 산소와 수소의 기체 혼합물이 항상 폭발 범위 밖에 존재하도록 하는 주의깊은 조절을 요한다.

과산화수소를 생성하기 위한 수소 및 산소의 직접 배합에 대한 다수의 특허가 출원되어 왔다. 미국 특허 제4,347,232호 및 제4,336,240호는 제 2 상을 형성시키기 위해서 유기 화합물의 사용을 통하여 2 상 시스템을 사용한다. 그러나, 유기물은 산소 또는 과산화수소와 반응하여 이러한 공정을 비경제적으로 되게 할 수 있다.

기타 특허는 패스당 저 전환 또는 저 반응기 생산성을 갖는 반응 용기 내에서 고정층 촉매를 사용한다 (예를 들면, 미국 특허 제4,336,239호 및 제5,082,647호 참조).

Marischino의 미국 특허 제5,169,618호 ('618 특허)에는 촉매층에 펄스-유동 체제를 성립시키는 것에 대해 기재되어 있다. '618 특허는 패스당 과산화수소의 저 전환 및 높은 장치 비용의 한계를 지닌다.

미국 특허 제4,996,039호에는 먼저 수소를 촉매를 이용하여 수성 반응 혼합물로 흡수시키고; 기체상내 모든 수소를 제거하기 위해서 압력을 강하시킨 다음; 과산화수소를 생성하기 위해서 수소를 도입함에 대해 기재되어 있다. 이러한 기술은 기체상내 수소의 존재를 최소화한다. 이러한 공정은 반응기를 산소로 재가압하는 데에 비용이 많이 들고 그 자체를 연속 처리되게 하지 못한다.

직접 배합 공정을 위한 연속 양식의 작동이 미국 특허 제4,009,252호; 제4,279,883호; 제4,681,751호; 및 제4,772,458호에 기재되어 있다. 이들 특허는 촉매를 교반된 반응기내 슬러리로서 사용한다. 이들 특허는 비경제적인 패스당 저 전환 또는 저 용적 측정 효율의 단점을 지닌다.

미국 특허 제4,661,337호 ('337 특허)에는 증가된 농도의 과산화수소를 생성하기 위한 직접 배합 방법이 기재되어 있다. 반응 혼합물의 용적은 반응기의 이용가능한 용적의 적은 부분을 차지한다. '337 특허에 반응 혼합물의 층이 2 mm 이하의 두께를 지니고 있음이 고시되어 있다. 이 특허는 대부분의 반응기가 과산화수소가 형성되지 않는 기체상내에 존재하는 단점을 지닌다.

모든 상기 특허에서, 수소 및 산소가 폭발 범위 밖에 존재하도록 하기 위해서 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 기체를 주입함이 필수적인 개별적인 연속 기체상이 존재한다.

과산화수소의 직접 제형을 위한 다른 시도는 연속 기체상 없이 액체 충전 반응기를 사용하는 것이다. 미국 특허 제5,104,635호에는 각각 수소 및 산소에만 투과되는 2 개의 내부 막을 갖는 액체 충전 반응기가 기재되어 있다. 이러한 반응 시스템은 막의 사용을 위해 상당한 자본을 요한다.

미국 특허 제4,279,883호에는 수성 매질에서 과산화수소를 제조하기 위한 방법이 기재되어 있다. 수성 매질은 용해된 수소와 흡수된 수소를 갖는 백금족 촉매를 함유한다. 불활성 질소 및 아르곤을 용해된 산소가 수소 흡수 처리 도중 수성 매질에 존재하지 않도록 수성 매질로 취입한다. 산소 기체를 촉매 상의 수소 흡수 후 매질로 주입하고 기체 영역과 액체 영역을 교반한다. 이 특허는 수소와 산소 상간 폭발을 방지하기 위해서 수소 흡수 상 동안 반응기로 불활성 기체의 주입을 요하는 단점을 지닌다.

미국 특허 제 5,194,242호 ('242 특허)에는 산성 수용액이 관형 반응기내 신장된 반응 영역을 충전시키는 과산화수소의 제조방법이 기재되어 있다. 촉매가 반응 영역으로 제공된다. 재순환된 기체와 함께 산소 및 그에 이어 수소를 수소 및 산소에 대한 가연성 하한 이상의 비율로 용액으로 분산시키고 반응 혼합물이 수소와 산소 혼합물에 대한 가연성 하한 이하로 감소할 때까지 온도 및 압력에서 유지한다. 수소 및 산소의 분압은 약 20 내지 약 400 psi 범위의 대기압 이상이다. 수용액은 액체 속도로 약 4 내지 약 18 ft/초의 비율로 반응기를 통하여 유동한다.

242' 특허에서, 수성 매질의 유동 대 수소와 산소의 응집물 유동의 비는 큰 신장 기포의 기체상 체제가 생성될 수 있는 정도이고, 심하게 반응하는 경우 기체 혼합물을 냉각시키기 위해서 충분한 액체 용적으로 둘러싸이지 않으며, 기체 혼합물의 폭발을 일으킬 수 있는 승온 및 승압을 초래한다. 특허권 소유자는

둘러싸인 매질에 의해서 급냉될 수 있는 작은 분리된 개별 기포가 존재하는 체제에서 작동시키는 중요성에 대한 어떠한 교시도 제공하지 않는다. 낮은 제조 비용이 드는 과산화수소 생성을 위한 안전한 직접 배합 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제 1 목적은 효율적이고 안전한 산소와 수소의 반응을 위한 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 관련된 목적은 공정의 안전성 양태를 희생시키지 않으면서 증가된 반응 속도로부터 이득을 얻기 위해서 산소/수소 혼합물의 가연성 범위에서 작동하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 관련된 목적은 반응기 작동의 안전성을 위태롭게 하지 않으면서 반응기 시스템의 공간-시간 수율을 개선시키기 위해서 반응 수용액에 대해 기체 (수소와 산소)의 몰 비를 증가시키는 것이다.

본 발명의 추가의 관련된 목적은 비용이 많이 드는 반응물의 활용 효율을 최대화하기 위해서 공정 도중 수소를 실질적으로 완전히 반응시키는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 폭발의 위험을 제거하기 위한 속도 및 방법으로 반응 영역에 제공되는 산소 및 수소의 미세한 기포로 공정을 수행하는 것이다.

본 발명은 연속적인 신속 유동 액체 스트림에서 다수의 분리된 개별적인 기포를 형성시키기 위해서 수소와 산소가 액체 충전 반응기로 분리되어 주입되는 과산화수소 생산 방법 및 장치를 포함한다. 각각의 기포는 수소와 산소 기체가 반응할 경우 폭발이 반응기 전체에 걸쳐 전파되는 것을 방지하기 위해서 반응을 급냉/냉각시키는 데에 이용되는 충분한 액체가 존재하도록 연속 액체상에 둘러싸이게 된다. 수성 매질 유동의 용적 대 수소 및 산소의 유동의 응집체 용적 비를 물을 형성하는 수소 및 산소 기포의 통제되지 않은 반응을 피하기 위해서 높은 값으로 유지함이 중요하다고 밝혀졌다. 수성 매질 유동의 용적 대 독립적 및 응집체의 수소 및 산소의 유동의 용적 비를 조절함으로써, 발생할 수 있는 폭발을 급냉시키기 위해서 존재하는 충분한 액체 용적이 존재한다. 분산된 기포 유동 체제를 수득하기 위해서 초당 적어도 10 피트로 수성 매질의 유동 속도를 유지함이 또한 중요하다.

반응은 반응 압력이 1200 psi 이상인 경우, 더 높은 수준의 공간-시간 수율에서 안정하고 효율적으로 작동될 수 있음이 밝혀졌다. 바람직하게는, 압력은 1500 psi 이상이다. 가장 유리하게는, 압력은 2000 내지 5000 psi이다.

바람직하게는, 반응기내에 다수의 패스를 갖는 파이프라인 반응기가 사용된다. 파이프라인 반응기는 수직 또는 수평으로 배열되고 구부러진 관 (엘보)으로 연결된 다수의 관으로 형성될 수 있다. 액체 스트림은 물, 희석 산 및 8족 금속 촉매로 형성될 수 있다. 8족 금속 촉매는 알루미늄, 실리카 또는 탄소와 같은 불활성 지지체 상의 백금 또는 팔라듐 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 액체 스트림이 반응기를 충전시킨다. 수소와 산소를 함유하는 재순환 기체가 먼저 유동 액체 스트림으로 주입된다. 이어서 미세하게 분산된 수소 기체 기포가 유동 액체 스트림 중으로 용해될 수 있다. 수소가 용해된 후, 미세하게 분산된 산소 기체 기포가 과산화수소를 형성하기 위해서 수소와 반응하기 위한 액체 스트림으로 주입된다. 이러한 제 1 반응이 완료된 후, 먼저 수소, 이어서 산소의 다수 주입이 예정 수준으로 생성된 과산화수소의 농도를 상승시키기 위해서 사용될 수 있다. 수소 및 산소 기포의 주입 수는 과산화수소의 원하는 농도를 생성하기 위해 변할 수 있다.

반응 시스템의 안전은 반응 영역이 수직으로 배향된 파이프로 이루어지는 경우 보장될 수 있음이 또한 밝혀졌다. 수직으로 배향된 파이프는 매우 인접하거나 서로 접촉하는 수평 배향 파이프의 상단에서 기체 기포의 축적을 막는다. 반응이 이들 기포 내에서 일어나는 경우, 기포가 냉각되게 하기 위해서 각각의 기포 주위에 매우 약간의 액체가 존재한다. 이것은 가능한 폭발 결과와 함께 조절되지 않는 온도 상승을 초래할 수 있다. 기체 기포는 또한 수직 파이프에서 상승할 수 있지만, 선택된 액체 속도는 충분히 높아서 기포가 유동 액체 매질과 함께 연속적으로 전방으로 이동한다.

반응의 지속 기간 내내 반응 영역 전부를 연속적으로 냉각시키는 것이 유리하다고 또한 밝혀졌다. 추가의 개선시, 미반응 기체를 수성 반응 매질로부터 분리하는 단계는 질소가 아니라 공기를 미반응 기체로 도입함으로써 수행되고, 이렇게 하여 그 이상의 경제적인 작동을 달성할 수 있음이 밝혀졌다.

본 발명은 수소와 산소간 연속 기체상을 피하고 반응기 용적 전부를 완전히 사용하는 장점이 있다. 과산화수소의 생성은 촉매의 존재하에 용해된 수소 기체 및 산소간 액체상에서 일어난다. 방법은 팽창으로부터 폭발 반응을 방지하고, 이렇게 하여 미반응 수소 및 산소의 농도가 폭발 범위 내에 존재하도록 한다.

본 발명은 하기의 도면에 관하여 더욱 완전하게 기재될 것이다.

### **도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 양태에 따라 수소와 산소로부터 과산화수소를 연속적으로 생성하는 장치의 개략도.

도 2는 본 발명의 제 2 양태에 따라 반연속 배치 공정으로 과산화수소를 생성하는 장치의 개략도.

도 3은 본 발명의 제 3 양태에 따라 수소와 산소로부터 과산화수소를 연속적으로 생성하는 장치의 개략도.

도 4는 본 발명의 제 4 양태에 따라 반연속 배치 공정으로 과산화수소를 생성하는 장치의 개략도.

### **발명의 상세한 설명**

도 1은 수소와 산소로부터 과산화수소를 생성하는 장치 (10)의 개략도를 도시한다. 물 (12)과 촉매 (14)를 탱크 (16)로 첨가한다. 촉매 (14)는 바람직하게는 지지된 8족 금속 촉매이다. 바람직하게, 촉매 (14)는 팔라듐 또는 백금 또는 이들의 혼합물이다. 분산식으로 촉매를 지지하기에 유용한 지지체의 예는 탄소, 실리카 및 알루미늄이다. 과산화수소 생성의 당해 분야에 공지된 기타 촉매가 본 발명에 사

용될 수 있음이 이해될 것이다.

바람직하게, 과산화수소 안정제 (15) 소정량을 탱크 (16)에 첨가한다. 안정제 (15)는 약 1 내지 7, 바람직하게는 1 내지 3 범위의 pH를 갖는 산성 용액일 수 있다. 본 발명에 유용한 산의 예는 염산, 인산, 브롬산 및 기타 시판되는 무기산이다. 전형적으로, 물에 첨가되는 안정제(15)의 양은 반응 매질의 약 1% 이하이다. 탱크 (16)내 용액 (17)은 자동 또는 수동 교반 수단 (18)으로 교반할 수 있다.

용액 스트림 (20)은 유입 스트림 (24)으로서 재순환 펌프 (22)로 순환된다. 액체 스트림 (24)은 파이프 라인 반응기 (26)에 수령되고 파이프라인 반응기 (26)의 파이프 (27)를 충전시킨다. 액체 스트림 (24)은 반응기 (26)내 연속 기체상 또는 신장된 기포의 존재를 피하기 위해서 초당 10 피트 이상의 유동 속도를 갖는다. 분산된 기포 체제는 물이 초당 10 피트 이상의 속도인 경우 발생하는 것으로 공지되어 있다 [참조문헌: 'The Flow of Complex Mixtures of Pipes.' G.W. Govier, Robert Kreiger Publishing Company, Malabar, Florida, page 523]. 바람직하게, 액체 스트림 (24)의 유동 속도는 초당 10 피트 이상 내지 초당 약 50 피트 이상의 범위이다. 가장 바람직하게, 액체 스트림 (24)의 유동 속도는 초당 약 11 내지 약 20 피트의 범위이다. 더욱 높은 속도에서, 파이프를 통한 압력 강하는 너무 커지고 촉매는 마찰을 통하여 손실된다.

파이프라인 반응기 (26)는 바람직하게 180° 굴곡부와 결합된 복수의 파이프 (27)로 형성된다. 결합된 파이프 (27)는 수직 또는 수평으로 배열될 수 있다. 반응기 파이프가 수직으로 배향되는 경우 중요한 장점이 달성됨이 밝혀졌다. 이것은 수평으로 배향된 파이프의 상단에서 영역내 기체 기포의 축적을 피한다. 기체 기포는 각각이 반응이 일어남에 따라 냉각되기에 충분한 액체에 의해서 둘러싸인 수직 파이프에 균일하게 분포된 채로 존재한다. 수직 파이프의 사용은 또한 기체 액체 혼합물이 완전하게 혼합되도록 유지하기 위해서 수평 파이프 내에 배플링을 설치할 필요가 없다.

파이프의 길이 및 직경 (27)을 원하는 유동 속도를 제공하기 위해서 예비측정한다. 바람직하게, 파이프 (27)는 1/2 내지 10 인치의 크기 범위에 대해서 0.147 내지 1.125 인치의 벽 두께를 갖는 U.S. 스케줄 80 또는 160과 같은 시판되는 중량 벽 파이프로 형성된다. 본 발명의 실행에 유용한 파이프 (27)는 1/2 인치 내지 적어도 10 인치 범위의 직경을 지닐 수 있다. 파이프라인 반응기 (26)의 바람직한 길이는 반응기에 사용된 결합된 파이프 (27)의 수에 따라 널리 변할 수 있다. 전형적으로, 결합된 파이프 (27)는 약 50 내지 약 60,000 피트 범위의 총 길이를 지닌다. 바람직하게, 결합된 파이프 (27)는 약 1,000 내지 약 20,000 피트의 길이를 지닌다.

파이프라인 반응기 (26)에 사용된 파이프의 수가 파이프라인 반응기 (26)내 주입점 또는 패스의 수를 변화시키기 위해서 변할 수 있음이 이해될 것이다. 바람직하게, 파이프라인 반응기 (26)의 패스의 수는 약 6 개 내지 약 48 개의 패스이다.

파이프라인 반응기 (26)는 약 30 내지 약 300 atm 범위의 압력에서 작동한다. 압력은 바람직하게 1200 psi 이상 (약 80 atm)이고, 바람직하게 약 1500 psi 이상이며 가장 유리하게 2000 내지 5000 psi의 범위이다. 더욱 높은 압력의 다른 장점은 압력이 높을수록 용액에서의 수소의 용해도가 더욱 커진다는 점이다.

반응 온도는 보통 0 °C 내지 60 °C의 범위이다. 수성 매질의 온도가 낮을수록 용액에서의 수소의 용해도가 더욱 높다. 반응 온도는 자켓팅을 각 파이프 (27)에 제공함으로써 또는 냉각체가 증발되거나 냉각액이 용액이 순환되는 용기 내에 파이프라인 반응기 (26) 전부를 설치함으로써 유지될 수 있다. 최상의 결과는 파이프라인 반응기 전부가 작동 도중 실질적으로 연속적으로 냉각되는 경우 수득될 수 있음이 밝혀졌다.

수성 반응 매질의 용적측정 유동과 기체 수소 및 산소의 응집체 유동의 비를 시스템이 기포 유동 체제 내에 존재함을 보장하는 수준으로 유지함이 중요한 것으로 밝혀졌다. 용적측정 유동 비의 선택은 반응기 작동자의 기술에 속한다. 생산성에 있어서의 장점이 더 낮은 L/G 비에서 작동함으로써 달성된다. 그러나, 비가 너무 낮은 경우, 시스템은 분산된 기포 유동 체제가 아닐 것이고, 폭발성 조건 발생의 가능성을 초래한다. 반응 시스템 압력을 증가시킴으로써, 반응기의 해당 용적내 단위 시간당 더 많은 과산화수소를 생성함이 가능하다. 유동 비가 300 내지 25의 범위 내에서, 바람직하게 이 범위의 하한에서 유지되고, 유동하는 액체의 속도가 상기와 같이 초당 10 피트 이상으로 존재하는 경우, 매우 작은 기포의 체제는 적합한 수성 매질에 의해서 둘러싸인다. 이것은 기포가 폭발의 위험을 초래하는 절대 과열 및/또는 유착이 일어나지 않음을 보장한다. 통계적으로, 물을 형성하는 수소 및 산소 기포의 반응으로 인한 온도의 국부적 증가는 바람직하게 3 °C 이하이다. 이것은 본 발명의 용적측정 유동을 및 속도로 달성된다.

수소 (28)의 기체 스트림이 지점 (31)에서 유동 액체 스트림 (24)으로 밸브 (30)에 의해서 주입된다. 액체 스트림 (24)은 파이프 (27)의 지점 (31)과 (33) 사이를 유동한다. 수소가 액체 스트림 (24)에 용해된다. 산소 (34)의 기체 스트림은 밸브 (32)에 의해서 지점 (33)에서 액체 스트림 (24)으로 주입된다. 파이프라인 반응기 (26) 내에, 용해된 수소 (28)는 용액에 과산화수소를 형성시키기 위해서 기체 산소 (34)와 반응한다.

바람직하게, 기체 수소 (28)와 기체 산소 (34)를 복수의 미세한 기포를 생성하기 위해 적은 직경 노즐에 의해서 액체 스트림 (24)으로 스파징한다. 바람직하게, 노즐은 신속하게 유동하는 액체 스트림 (24)에 의해 둘러싸인 미세한 기포를 생성하기 위해서 약 0.01 인치 내지 약 0.50 인치 범위의 직경을 갖는다. 수소 및 산소의 미세한 기포는 유동하는 액체 스트림 (24)에 의해서 둘러싸이기에 충분히 적은 크기이다. 액체 스트림의 용적은 단일 기포가 폭발하는 경우에 둘러싸인 액체가 반응기 체제 전부에 걸쳐 폭발의 증폭을 방지하기 위해서 기포내 폭발을 신속하게 급냉할 수 있도록 충분히 대규모이고 연속적이다. 액체 스트림 (24)의 유동을 및 미세한 기포의 주입은 액체 스트림 (24)의 분산 기포 체제를 제공한다.

추가 기체 수소 (28)가 액체 스트림 (24)으로의 용해를 위해 지점 (36), (47), (51), (56) 및 (60)에 각각의 밸브 (35), (46), (50), (55) 및 (59)를 갖는 파이프라인 반응기 (26)를 통한 복수의 패스에 주입될 수 있다. 추가 기체 산소 (34)가 용해된 수소와 반응하기 위해 각 지점 (41), (49), (54), (58)

및 (62)에 각각의 밸브 (40), (48), (53), (57) 및 (61)을 갖는 수소 주입점 (36), (47), (51), (56) 및 (60)의 다운스트림으로 주입될 수 있다.

바람직하게, 산소 도입 지점은 수소가 매우 작은 분산된 기포와 같이 수성 매질 전반에 걸쳐서 분포되도록 하고 수소의 주요 부분을 수성 매질에 용해시키도록 하기 위해서 수소 주입점으로부터 충분히 떨어져 있다. 바람직하게, 제 2의 수소 용적과 신장된 반응 영역을 따라 도입되는 후속 수소 용적은 미리 도입된 수소의 약 50 %가 산소와 반응한 후, 바람직하게는 미리 도입된 수소의 적어도 75 %가 반응한 후 도입된다.

다중-패스 반응 후, 스트림 (64)은 파이프라인 반응기 (26)로부터 유동한다. 반응기로부터의 오프-기체가 가연성 범위인 경우, 희석 기체 (66)가 스트림 (64)에 첨가될 수 있다. 본 발명의 실행에 유용한 희석 기체의 예는 질소이다. 공기가 질소 대신에 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 반응기 배기구에서 혼합물에 관한 순환이 이루어지는 동시에, 불활성 기체로서 순수 질소가 아닌 공기를 사용함으로써 실질적인 경제성을 달성함이 가능하다.

압력 감소 밸브 (68)가 유입 혼합물 (69)의 압력을 감소시키기 위해 기체-액체 분리기 (70)에 앞서 사용될 수 있다. 기체 액체 분리기 (70)는 액체 (72)를 기체 (74)와 분리한다. 미반응 산소, 가능하게 질소 및 분리기 (70)로부터의 약간의 미반응 수소를 함유하는 기체 (74)가 재순환된 기체 압축기 (78)로 재순환될 수 있고 지점 (75)에서 액체 스트림 (24)으로 주입될 수 있다. 이것은 상기와 같은 더욱 안정한 작동을 제공한다. 또한, 분리된 기체 (74)는 밸브 (76)로 퍼어질 수 있다. 발명의 실행에 유용한 기체 액체 분리기가 당해 분야에 공지되어 있음이 이해될 것이다. 스트림 (72)은 기체 액체 분리기 (70)에 앞서 반응기를 일련으로 연결시키기 위해 추가의 파이프라인 반응기 (26)에서 수령될 수 있다.

촉매와 산의 수용액에 과산화수소 산물을 함유하는 분리된 액체 (72)는 필터 케익 (82)으로서 촉매를 회수하기 위해 필터 (80)로 보내어지거나 촉매는 원심분리 또는 사이클론에 의해 회수될 수 있다. 필터 케익 (82)은 촉매를 재순환시키기 위해서 탱크 (16)로 첨가될 수 있다. 여과물 (84)은 과산화수소 산물과 산 수용액을 포함한다. 여과물 (84)은 산을 여과물로부터 제거하기 위해 이온 교환 장치 (86)에서 수령된다.

이온 교환 장치 (86)로부터 과산화수소 산물 (88)이 과산화수소 산물로서 직접 사용될 수 있다. 또한, 과산화수소 산물 (88)은 농축된 과산화수소 산물 (94)을 생성하기 위해서 과산화수소 산물 (88)을 농축하기 위한 컬럼 (90)에서 수령될 수 있다. 컬럼 (90)은 증발 또는 증류 컬럼일 수 있다. 컬럼 (90)으로부터 제거된 물 (92)이 구성수로서 물 스트림 (12)으로 재순환될 수 있다.

파이프라인 반응기 (26)에 의해 생성된 과산화수소 산물 (82)의 농도는 파이프라인 반응기 (26) 패스내 수소 및 산소의 주입 수에 의존한다. 바람직하게, 과산화수소 산물 (82)은 용액 중의 약 1 % 내지 약 30 %의 과산화수소 범위의 농도를 지닌다. 바람직하게, 과산화수소 산물 (94)은 70 % 이하의 농도를 지닌다.

본 발명은 과산화수소를 생성하기 위해 경제적이고 안전한 방법을 제공하는 장점을 지닌다. 방법은 특히 이렇게 불활성 기체 또는 화학적 체제를 반응기 내에 주입하지 않고, 이로 인해 비용을 감소시킨다. 파이프라인 반응기의 전 체제는 반응기와 폭발성 기체상 형성을 방지하기 위한 신속하게 유동하는 액체 스트림내 분산된 기포 체제를 포함한다. 파이프라인 전부가 과산화수소 생성을 위해 사용된다. 또한, 반응기의 높은 표면적 대 용적 관계는 반응기로부터의 열의 저비용으로의 제거를 제공한다.

## 실시에

### 실시에 1

#### 연속 공정

산 안정제와 함께 불활성 담체에 침착된 현탁된 8족 금속 촉매의 순환하는 수성 스트림이 200 기압 (3000 psi)에서 도 1에 도시된 반응기에서 시간 당 반응기당 195,000 파운드의 유동율로 일련으로 작동되는 2개의 관형 반응기의 첫번째 반응기로 운반된다. 반응기는 각각 180 ° U 밴드에 의해 함께 연결되는 100 피트 길이의 4' 스케줄 160 파이프를 이루어진다. 액체 유동율은 13 피트/초의 액체 속도를 지닌다. 액체 스트림이 15 °C에서 반응기로 도입된다.

반응기에서 수소 기체 시간당 유입물 27.2 파운드가 13 피트/초로 유동하는 액체 스트림에 미세한 개별 기포를 형성하기 위해서 노즐을 통하여 주입된다. 이것은 연속 액체상과 적은 고르게 분산된 개별 기포를 갖는 기포 유동 체제를 생성한다. 기체-액체 분리기로부터의 재순환된 기체가 공정 유체로 주입될 수 있다. 과산화수소를 형성하기 위해서 수소와 반응하는 미세하게 분산된 기포로서 432 lbs/시간의 주입이 이어진다. 증가된 농도의 과산화수소를 형성하기 위해서 먼저 수소 및 이어서 산소의 각 반응기에 대한 반복 주입이 이어진다. 반응열은 반응기 파이프 외부에서 냉각수 (또는 냉각제)의 순환에 의해서 제거된다.

제 2 반응기를 통과시킨 후, 유출물은 기체-액체 분리기에 앞서 압력 감소 밸브를 통하여 유동한다. 질소 또는 기타 희석제 기체를 분리기로부터의 배출 기체가 수소 및 산소의 폭발성/가연성 한계 외에 존재함을 보장하기 위해서 필요한 만큼 반응기 유출물에 첨가한다. 이러한 기체는 제 1 반응기로 재순환되거나 대기로 배기될 수 있다.

액체상이 수성 매질에 재현탁될 수 있도록 현탁 촉매 슬러리를 제거하기 위해서 액체상이 여과된다. 이것은 각 성분의 농도가 필요한 만큼 검사되고 조절되는 혼합 탱크에서 수행된다. 이것은 과산화수소를

위한 안정제로서 사용되는 산을 포함한다. 원하는 과산화수소 산물을 함유하는 필터로부터의 여과물은 과산화수소 산물로부터 잔류 산가를 제거하기 위해서 이온 교환 또는 동등한 제제에 걸쳐서 통과한다. 이어서 이러한 산물은 직접 사용될 수 있거나 증발기 또는 증류 컬럼에서 70 % 이하의 하기 통상의 실행의 농도로 농축될 수 있다. 과산화수소의 연간 100,000,000 파운드의 총 생산이 이러한 두 반응기로부터 생성될 수 있다.

## 실시예 2

### 배치 반연속 공정

도 2는 본 발명의 공정을 배치, 반연속 방식으로 작동시키는 다른 방법을 도시한다. 산성 수용액에 8족 금속 촉매와 불활성 지지체로 이루어진 반응 매질의 미사용 배치는 밸브 (1)를 통하여 분리기 (2)로 충전된다. 용액은 밸브 (3) 및 재순환 펌프 (4)에 의해서 반응기로 충전된다. 일단 시스템이 충전되면, 미사용 용액의 유동은 폐쇄 밸브 (1)에 의해서 중단된다. 시스템의 압력은 폐쇄 밸브 (5)에 의해서 증가된다.

매질의 속도는 초당 10 피트 이상으로 유지된다. 재순환 기체는 지점 (12)에서 수소 전에 주입된다. 수소는 주입 시스템 (6)으로 주입된다. 도입된 수소의 양은 하기 매질에서 용해도 한계 이하이다. 수소 벌크의 흡수를 보장하기 위해서 충분한 떨어진 다운스트림 (파이프 길이 7)에서 지점 (8)에 산소가 도입된다. 전 용량에서, 수소 유동은 시간당 약 15 파운드이고 산소 유동은 시간당 약 250 파운드이다. 충분한 파이프 길이 (9)가 과산화수소의 최대 전환을 허용하기 위해서 산소 주입의 다운스트림에 제공된다. 파이프라인은 5 내지 30 °C의 작동 온도를 유지하기 위해서 파이프 외부에서 냉각제로 냉각한다.

반응기 유출물은 기체 (10)를 액체로부터 배출시키기 위해서 분리기로 보내진다. 배출 기체가 가연성 영역에 있는 경우, 공기 또는 질소는 분리기에 앞서 주입된다. 이러한 기체 스트림은 반응기로 재순환될 수 있다. 배출 기체가 가연성 영역에 있는 경우, 질소 (13)가 유출물 스트림으로 주입된다.

펌프 (4)는 과산화수소가 원하는 농도, 바람직하게 4 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게 5 내지 8 중량%에 도달할 때까지 액체 매질을 재순환시킨다. 기체 주입은 1 내지 3 시간 동안 계속될 것이다. 이어서 분리기, 펌프 및 파이프를 포함하는 반응 시스템이 배수된다. 이어서 시스템은 상기 요약된 절차에 이어 미사용 반응기 충전물로 재충진된다. 이러한 배치 반연속 절차는 연간 1,000,000 내지 1,500,000 파운드의 과산화수소 산물을 생성한다. 동일한 길이의 더 적거나 큰 직경의 파이프로, 각각 더 적거나 많은 양의 과산화수소가 생성된다.

## 실시예 3

### 제 1 개질 배치 반연속 공정

실시예 2에 기재된 배치 반연속 공정이 반응 시스템의 자본 비용 및 작동 비용을 감소시키기 위해 개질된 공정으로 수행될 수 있다. 제 2 반응 매질 펌프가 반응기 내용물을 압력에서 재순환시키기 위해서 충전 펌프 (4)와 평행하게 제공됨을 제외하고 도 2의 기본 흐름도가 사용된다. 나중 도면은 반응기로부터의 유출물 라인으로부터의 압력 감소 밸브 (5)를 분리기 (2)로부터의 다운스트림 기체 유출물 라인으로 재배치함으로써 수반된다.

작동시, 분리기내 작동 압력은 반응 과정 전반에 걸쳐서 높게 (1,000 내지 4,000 psi) 유지된다. 압력은 분리기 액체 위의 '헤드' 기체에 의해서 유지된다. 재순환될 기체는 압력 감소 밸브의 재순환 압축기 업스트림으로 들어간다. 라인 (10)의 배출 기체는 압력 감소 밸브를 통하여 통과한다. 공정을 이런 방식으로 원심분리함으로써, 반응 유출물의 잔존하는 용해된 기체가 용액에 머무르고, 동시에 이것이 압력에 잔존하므로 분리기를 통하여 통과한다. 따라서, 반드시 기체를 재순환하는 반응기 유출물에 재용해시킬 필요가 없고 분리된 액체와 비반응 기체는 실시예 2에서와 같이 재가압될 필요가 없다. 공정을 이렇게하여 원심분리함은 재순환 펌프, 재순환 압축기, 분리기 및 공정의 기타 부품의 자본 및 작동 비용을 감소시켜야 한다.

## 실시예 4

### 제 1 개질된 연속 공정

산 안정제와 함께 불활성 담체에 침착된 현탁된 8족 금속 촉매의 재순환 수성 스트림이 도 1에 도시된 반응기에서 일련으로 작동되는 2 개의 관형 반응기의 첫번째 반응기로 운반된다. 반응기는 각각 180 ° U 밴드에 의해 함께 연결되는, 수직 배향된 100 피트 길이의 4' 스케줄 160 파이프를 이루어진다. 액체 스트림이 15 °C에서 반응기로 도입된다.

반응기에서 수소 기체가 액체 스트림에 미세한 개별 기포를 형성하기 위해서 노즐을 통하여 주입된다. 이것은 연속 액체상과 적은 고르게 분산된 개별 기포를 갖는 기포 유동 체제를 생성한다. 기체-액체 분리기로부터의 재순환된 기체가 공정 유체로 주입된다. 과산화수소를 형성하기 위해서 수소와 반응하는 미세하게 분산된 기포로서 산소의 주입이 이어진다. 증가된 농도의 과산화수소를 형성하기 위해서 먼저 수소 및 이어서 산소의 각 반응기에 대한 반복 주입이 이어진다. 액체 매질의 용적 대 수소 및 산소 기체의 응집체 용적의 비는 낮을 수 있지만 압력이 더이상 기포 유동 체제가 아닌 값 이하의 아니다. 반응열은 반응기 파이프 외부에서 냉각수 (또는 냉각제)의 순환에 의해서 제거된다.

제 2 반응기를 통과시킨 후, 유출물은 기체-액체 분리기에 앞서 압력 감소 밸브를 통하여 유동한다. 공기를 분리기로부터의 배출 기체가 수소 및 산소의 폭발성/가연성 한계 밖에 존재함을 보장하기 위해서 필요한 만큼 반응기 유출물에 첨가한다. 이러한 기체의 벌크는 제 1 반응기로 재순환되거나 대기로 배기될 수 있다.

액체상이 수성 매질에 재현탁될 수 있도록 현탁 촉매 슬러리를 제거하기 위해서 액체상이 여과된다. 이것은 각 성분의 농도가 필요한 만큼 검사되고 조절되는 혼합 탱크에서 수행된다. 이것은 과산화수소를 위한 안정제로서 사용되는 산을 포함한다. 원하는 과산화수소 산물을 함유하는 필터로부터의 여과물은

과산화수소 산물로부터 잔류 산가를 제거하기 위해서 이온 교환 또는 동등한 제제에 걸쳐서 통과한다. 이어서 이러한 산물은 직접 사용될 수 있거나 증발기 또는 증류 컬럼에서 70 % 이하의 하기 통상의 실행의 농도로 농축될 수 있다. 과산화수소의 연간 100,000,000 파운드의 총 생산이 이러한 두 반응기로부터 생성될 수 있다.

본 발명은 바람직한 양태에 관하여 기재되었지만, 이러한 기재는 제한하려는 의도가 아니다. 변형이 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있음이 당해분야 통상의 기술자들에게 이해될 것이다.

#### 실시예 5

##### 제 2 개질된 연속 공정

도 3에 도시된 반응기 시스템에서 수행된 공정은 과산화수소를 고 수율로 제조한다. 도 3에 도시된 반응기는 하기를 제외하고 도 1에 도시된 반응기와 동일하다: 도 1에서 재순환 기체의 첨가는 유입물 (75), 제 1 수소 유입물의 다운스트림 및 제 1 산소 유입물의 업스트림에서 수행된다. 도 3에서, 재순환 기체의 첨가는 75a, 제 1 수소 유입물의 업스트림에서 수행된다.

#### 실시예 6

##### 제 2 개질된 배치 반연속 공정

도 4에 도시된 반응기 시스템에 따라 수행된 공정은 과산화수소를 고 수율로 제조한다. 반응기는 하기를 제외하고 도 2에 도시된 반응기와 동일하다: 도 2에서 순환 기체는 산소/재순환 기체 스트림을 형성하면서 유입물 (12)에서 산소 공급물로 첨가된다. 이러한 스트림은 수소 유입물의 유입물 다운스트림에서 액체 반응기 유동으로 첨가된다. 도 4에서, 재순환 기체의 첨가는 12a에서 수행된다. 재순환 기체는 수소 유입물의 산소 업스트림과 결합되지 않는다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(a) 신장된 반응 영역에 반응을 위해 미세하게 분리된 촉매를 함유하는 수성 반응 매질의 연속 유동을 성립시키고;

(b) 1 내지 12 몰의 산소와 1 몰의 수소를 연속적으로 유동하는 수성 매질로 스파징하며, 수소와 산소는 연속 유동의 경로를 따라 서로 멀리 떨어진 지점에서 스파징하고 이렇게 하여 각각 수성 매질에 수소 및 산소의 분산된 매우 작은 기포를 형성하며;

(c) (i) 수성 매질의 유동 대 기체 수소 및 산소의 응집체 유동의 용적 비를 25 내지 300으로

(ii) 수성 매질의 선형 유동율을 초당 적어도 10 피트로; 및

(iii) 반응 압력을 적어도 1200 p.s.i로 유지하며;

(d) 반응이 일어난 후, 반응 매질을 기체-액체 분리기로 도입하며 미반응 기체를 과산화수소를 함유하는 수성 반응 매질로부터 분리한 다음;

(e) 과산화수소를 수성 매질로부터 회수하는 단계를 포함하는, 촉매의 존재하에 수소와 산소의 반응에 의

한 과산화수소의 제조방법.

#### 청구항 2

(a) 신장된 반응 영역에 반응을 위해 미세하게 분리된 촉매를 함유하는 수성 반응 매질의 연속 유동을 성립시키고;

(b) 1 내지 12 몰의 산소와 1 몰의 수소를 연속적으로 유동하는 수성 매질로 스파징하며, 수소와 산소는 연속 유동의 경로를 따라 서로 멀리 떨어진 지점에서 스파징하고 이렇게 하여 각각 수성 매질에 수소 및 산소의 분산된 매우 작은 기포를 형성하며;

(c) (i) 수성 매질의 선형 유동율을 초당 적어도 10 피트로; 및

(ii) 반응 압력과 수성 매질의 유동 대 수성 수소 및 산소의 응집체 유동의 용적 비를 공정이 폭발성이 될 수 있는 수준 이상의 수준으로;

(d) 반응 매질을 기체-액체 분리기로 도입하며 미반응 기체를 과산화수소를 함유하는 수성 반응 매질로부터 분리한 다음;

(e) 과산화수소를 수성 매질로부터 회수하는 단계를 포함하는, 촉매의 존재하에 수소와 산소의 반응에 의한 과산화수소의 제조방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 수성 매질의 유동 대 기체 수소 및 산소의 응집체 유동의 비가 적어도 10인 방법.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서, 수성 매질의 유동 대 기체 수소 및 산소의 응집체 유동의 비가 적어도 25인 방법.

#### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 공기가 수성 반응 매질로부터 분리된 미반응 기체로 첨가되고, 이로 인해 이들이 불활성화 되는 방법.

#### 청구항 6

제 2 항에 있어서, 반응을 실질적으로 연속적으로 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 7

제 2 항에 있어서, 압력이 적어도 1200 p.s.i.인 방법.

#### 청구항 8

제 2 항에 있어서, 압력이 1500 p.s.i. 내지 5000 p.s.i.인 방법.

#### 청구항 9

제 2 항에 있어서, 신장된 반응 영역내 다수 지점에서 매질로 수소를 주입하고 산소를 주입하는 단계를 반복하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 10

제 2 항에 있어서, 수소 기포가 신속하게 유동하는 매질에 의해 둘러싸이거나 급냉되기에 충분히 작은 크기의 직경을 갖는 방법.

#### 청구항 11

제 2 항에 있어서, 수성 매질이 산성인 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 산성 매질이 1 내지 3의 pH인 방법.

#### 청구항 13

제 2 항에 있어서, 반응이 가연성 범위 내에서 일어나고, 산소 대 수소의 용적 비가 1:1 내지 20:1인 방법.

#### 청구항 14

제 2 항에 있어서, 75 % 이상의 수소가 잔존하는 수소가 대기로 배기되기 전에 신장된 반응 영역에서 반응하는 방법.

#### 청구항 15

제 2 항에 있어서, 수소가 먼저 도입되는 방법.

#### 청구항 16



제 2 항에 있어서, 수소가 미세한 기포로서 수성 매질 전반에 걸쳐서 분포되고 실질적으로 이에 용해된 후, 산소가 도입되는 방법.

**청구항 17**

제 2 항에 있어서, 산소 도입의 이전 지점을 지나는 적어도 50 %의 수소가 반응한 후, 제 2 수소 용적이 도입되는 방법.

**청구항 18**

제 2 항에 있어서, 수성 매질의 속도가 15 피트/초 이상인 방법.

**청구항 19**

제 2 항에 있어서, 반응이 연속적으로 수행되는 방법.

**청구항 20**

제 2 항에 있어서, 반응이 बै치 반연속식으로 수행되는 방법.

**청구항 21**

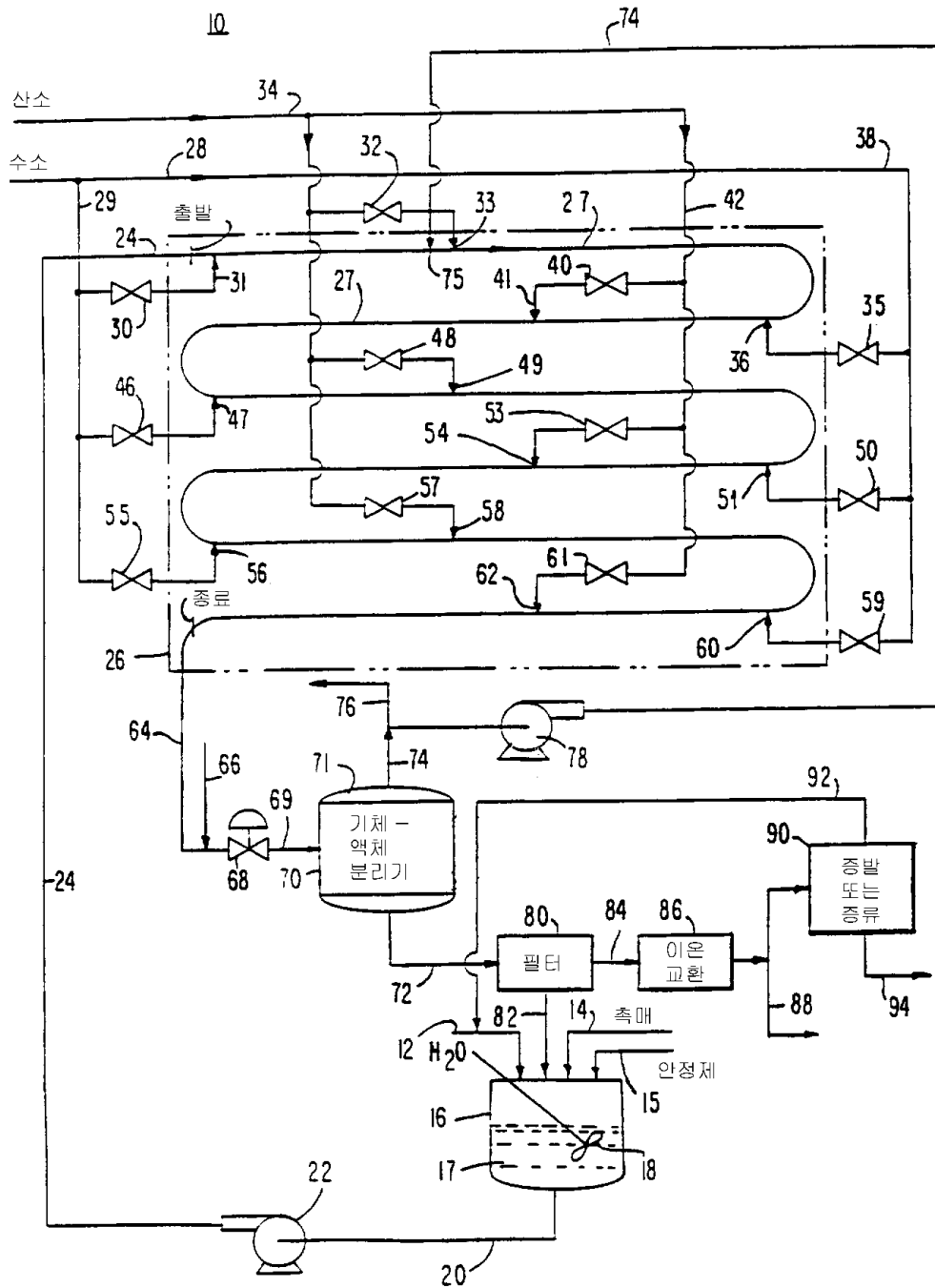
제 2 항에 있어서, 반응기가 수직 배향으로 신장된 파이프로 구성되는 방법.

**청구항 22**

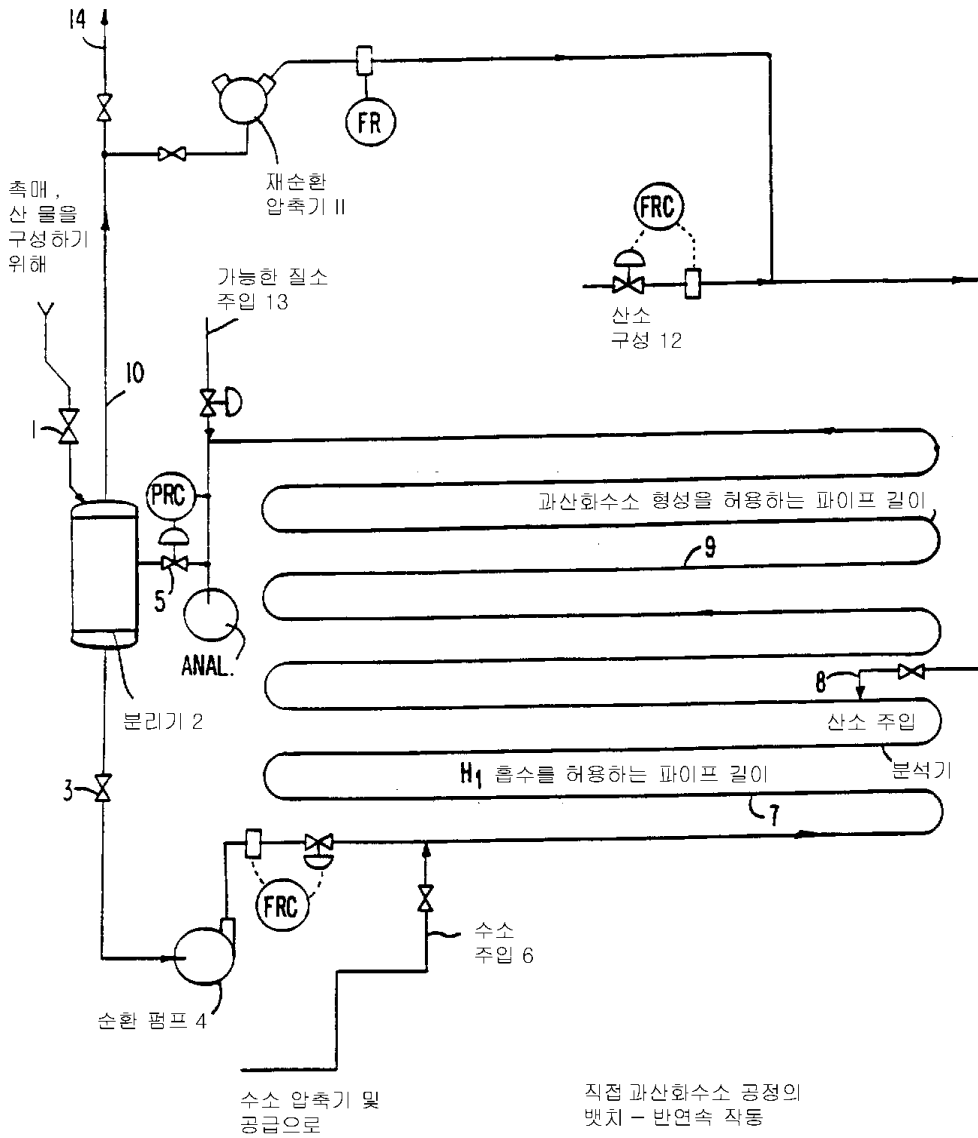
제 2 항에 있어서, 반응기의 유출물로부터 배기된 기체가 제 1 수소 유입물의 업스트림 지점에서 반응기로 재순환되고 제 1 수소 유입물이 제 1 산소 유입물의 업스트림으로 배치되는 방법.

**도면**

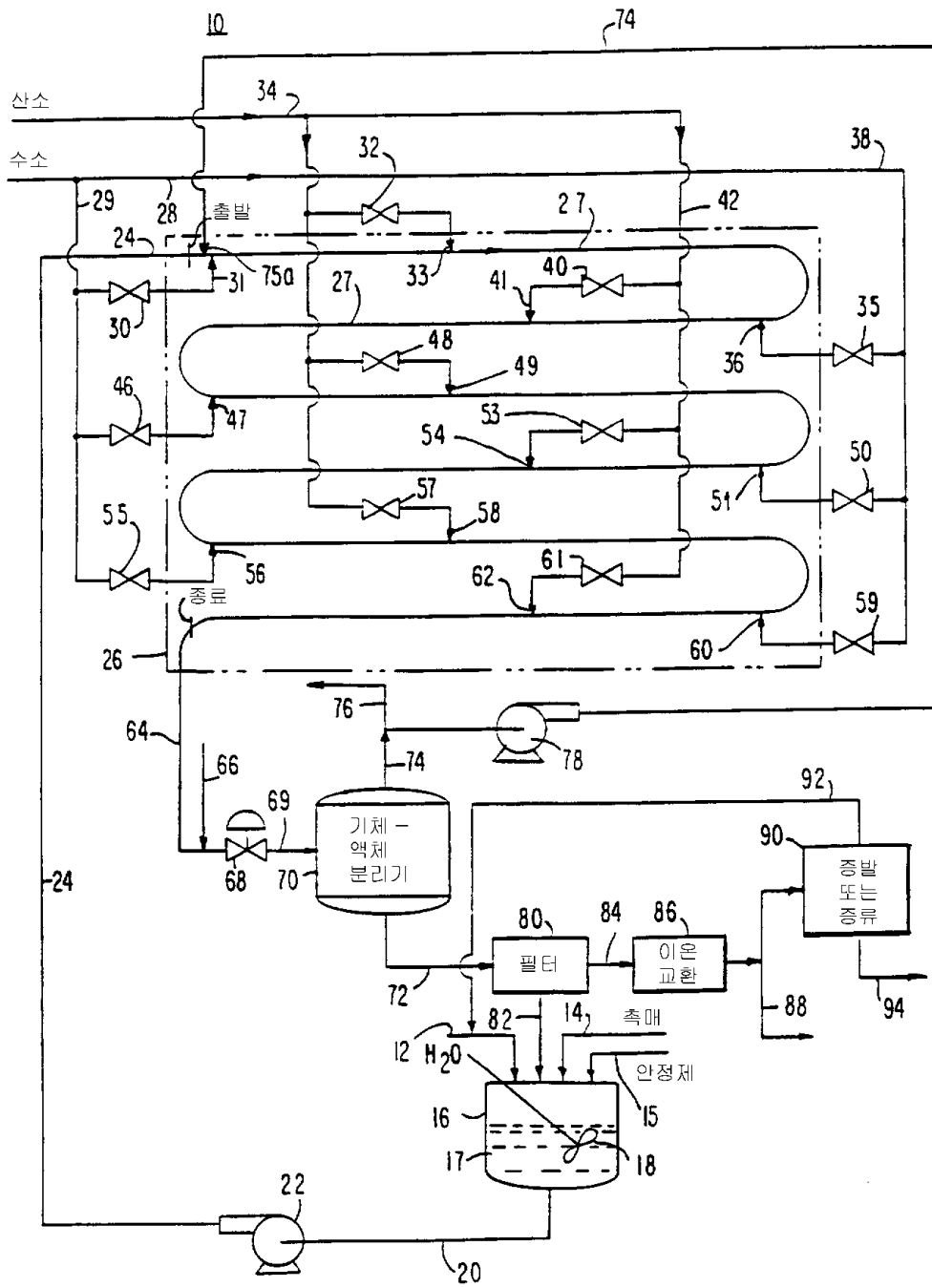
도면1



도면2



도면3



도면4

