

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C01B 15/013

B01J 20/26



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94115258.8

[45]授权公告日 1997 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1036261C

[22]申请日 94.9.13 [24]颁证日 97.9.20

[21]申请号 94115258.8

[30]优先权

[32]93.9.13 [33]JP[31]227272/93

[73]专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 下川茂喜 南川好次 村上征志

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

[56]参考文献

GB1197655 1970. 7. 8 C01B15/02

GB1326282 1973. 8. 8 C01B15/02

US4999179 1991. 3.12 C01B15/01

US5055286 1991.10. 8 C01B15/01

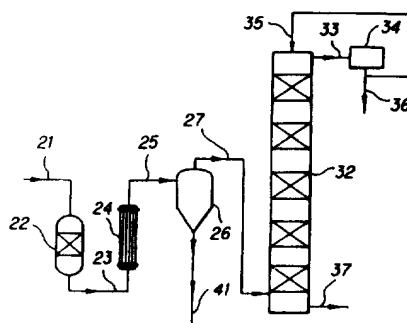
审查员 0000

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 过氧化氢水溶液浓缩与提纯的方法

[57]摘要

本发明涉及过氧化氢水溶液浓缩和提纯的改进方法,包括,在蒸发器中将粗制过氧化氢水溶液蒸发为带有雾状伴生液体的蒸汽的蒸发步骤、在气—液分离器中将蒸汽与液体雾分离以及在分馏柱中将蒸汽进行分馏的步骤。本发明的改进是在将粗制过氧化氢溶液引入蒸发器前,用多孔合成吸附树脂进行接触处理,以便从粗制过氧化氢水溶液中除去有机杂质,使之按有机碳计算不超过 50ppm (重量)。



权 利 要 求 书

1、一种粗制过氧化氢水溶液的浓缩和提纯方法，包括的步骤有：在蒸发器中将过氧化氢水溶液蒸发为带有雾状伴生液体的蒸汽、在气-液分离器中将蒸汽从液体雾中分离以及在分馏柱中使蒸汽进行分离，其特征在于，在引入蒸发器前，将粗制过氧化氢水溶液通过充满多孔合成吸附树脂的柱进行接触处理，以便从粗制过氧化氢水溶液中除去有机杂质，所述接触处理使粗制过氧化氢水溶液中的有机杂质的含量以有机碳计不超过 50ppm(重量)。

2、根据权利要求 1 所述的改进方法，其特征在于，多孔合成树脂是苯乙烯和二乙烯基苯的交联共聚树脂。

3、根据权利要求 1 所述的改进方法，其特征在于，所述多孔合成树脂是卤化的苯乙烯和二乙烯基苯的交联共聚树脂。

4、根据权利要求 1 所述的改进方法，其特征在于，粗制过氧化氢水溶液在充满多孔合成吸附树脂柱中通过的速率是要使其中的空间速度是在每小时 1 到 50 范围内。

说明书

过氧化氢水溶液浓缩 与提纯的方法

本发明涉及过氧化氢水溶液浓缩与提纯的方法。特别是本发明涉及过氧化氢水溶液浓缩与提纯的改进方法，其中，例如将以蒽醌方法获得的粗制过氧化氢水溶液在蒸发器中蒸发为蒸汽和伴生液体，蒸汽在气-液分离器中与伴生液体分离并将无伴生液体的蒸汽引入分馏柱，在该柱中浓缩为高纯度浓缩的过氧化氢水溶液，该过氧化氢水溶液适用于电子工业或作为半导体器件制造中所需的超高纯过氧化氢溶液的基本溶液以及用作各种化学反应中的试剂。

如所周知，通常地用涉及蒽醌自氧化反应的所谓蒽醌方法制备过氧化氢。在蒽醌方法中，即，在有氢化催化剂存在下，在水不溶有机溶剂中，使 2-烷基蒽醌氢化以得到相应的蒽氢醌化合物，在该蒽氢醌化合物通过过滤与催化剂分离后，用氧或空气使其氧化，以再生起始的蒽醌化合物并同时生成过氧化氢，用水提取过氧化氢，得到过氧化氢水溶液。如此制得的过氧化氢水溶液含有相当量作为杂质的有机物质，包括蒽醌化合物和有机溶剂以及其降解产物，因此，常用的做法是通过用水不溶的有机溶剂进行萃取而除去在过氧化氢水溶液中的有机杂质，得到一种含有降低量有机杂质的初次纯化的过氧化氢水溶液，以下称为粗制过氧化氢溶液。在粗制过氧化氢溶液中的过氧化氢含量通常在15到40%（重量）范围内，因此，

在大多数情况下针对过氧化氢含量而言，溶液必须浓缩，甚至对杂质含量的问题也可搁置不顾，因为工业上需要的过氧化氢水溶液应含有的过氧化氢量是在30到70（重量）%。

在美国专利3,073,755、英国专利1,326,282、日本专利公开37-8256、日本专利公开45-34926等中已提出过各种方法以作为用于浓缩和提纯粗制过氧化氢溶液的方法。各种这些现有技术工艺方法主要使用一种装置系统，其中，将粗制过氧化氢溶液在蒸发器中蒸发成蒸汽和雾状伴生液体，在气-液分离器中将该雾状伴生液体分离并从蒸汽中除去，将没有液体雾的蒸汽引入分馏柱，在其中进行分馏，而得到浓缩与提纯的过氧化氢水溶液。

用上述现有技术方法所制得的过氧化氢水溶液可用于许多方面，不仅用作各种化学反应的试剂，而且也可用作漂白剂、化学抛光剂等。近年来的趋势，在电子工业领域，包括半导体器件和印刷电路板的制备中，对过氧化氢水溶液的要求逐年增加。当过氧化氢水溶液用于电子工业的这些应用中时，过氧化氢水溶液对有机和无机杂质必需具有极高纯度，这一点是非常必要的，而用上述常用方法以浓缩和提纯粗制过氧化氢溶液所制备的过氧化氢水溶液则在这一点上往往不能令人满意。

即，当要求适用于电子工业的高质量过氧化氢水溶液时，上述惯用的过氧化氢水溶液的浓缩和提纯的方法还具有一些问题。粗制过氧化氢溶液除了含有很低但其浓度不可忽略的有机杂质外，还含有来自装置表面、管线等的无机杂质。此外，有时，粗制过氧化氢溶液往往含有稳定剂，该稳定剂是制造过程中加到反应混合物中以防止过氧化氢分解。尽管这些有机和无机杂质是不能蒸发的，但是，

由于在气-液分离器中不完全的气-液分离，使来自气-液分离器和引入分馏柱的蒸汽中有时含有这些杂质，它们以雾状液体伴随着蒸汽，因此，从分馏柱所得的浓缩和提纯的过氧化氢水溶液必定被这些杂质所污染。无需说，以前曾经做过各种建议和尝试，以便基于各种原理包括所谓去雾器等来改进使用气-液分离器的气-液分离方法的效率。

尽管已经做过许多建议和尝试，但是，极难达到从在蒸发器中的粗制过氧化氢溶液中所产生的蒸汽中完全除去极细雾状颗粒的伴生液体，因为，由于过氧化氢的不稳定性，使得当蒸汽与气-液分离器的接触表面接触时，在气-液分离器中的蒸汽的接触表面不可能非常大。尽管有上述关于气-液分离效率的问题存在，然而尚未开发出令人满意的气-液分离方法、气-液分离器的类型或结构及其操作条件以满足适用于电子工业的浓缩和提纯的过氧化氢水溶液的纯度要求。

因而本发明的目的是提供一种甚至在电子工业也适用的从粗制过氧化氢溶液制备高纯度浓缩的过氧化氢水溶液的方法。鉴于上述问题，由于在气-液分离器中不完全的气-液分离所致，通过在蒸发器中蒸发粗制过氧化氢溶液而产生的蒸汽，与伴生的雾状液体一起导入气-液分离器而导致污染由分馏柱底部所得的浓缩和提纯的过氧化氢水溶液。

因此，本发明提供一种从粗制过氧化氢水溶液制备浓缩和提纯的过氧化氢水溶液的方法，其中包括的步骤有：在蒸发器中将粗制过氧化氢水溶液蒸发为带有雾状的伴生液体的蒸汽；在气-液分离器中将蒸汽从液体细雾中分离；将无液体细雾的蒸汽在分馏柱中分

馏，本发明的改进包括将粗制过氧化氢水溶液在引入蒸发器之前用多孔合成吸附树脂进行接触处理，以便将有机杂质从粗制过氧化氢水溶液中去除到要使过氧化氢溶液在用吸附树脂接触处理后所含的有机杂质质量不超过50 ppm 重量（以有机碳计算）。

图1是用于浓缩和提纯粗制过氧化氢水溶液的惯用装置系统流程图。

图2是按本发明改进的用于浓缩和提纯粗制过氧化氢水溶液的装置系统流程图。

图3是旋流器的示意透视图。

图4是细雾分离器的轴向截面示意图。

如上所述，本发明方法的最大特征是将粗制过氧化氢水溶液在引入蒸发器之前进行特殊的预处理，方法的其余操作与使用图 1所示流程图的装置系统的惯用方法实际上是相同的。在此惯用流程图中，得自蒎醌方法的粗制过氧化氢水溶液通过管线1，引入蒸发器2，在该装置中蒸发成蒸汽，该蒸汽与雾状的伴生液体一起通过管线3而进入气-液分离器4。在气-液分离器4，含有过氧化氢、水蒸汽和挥发性杂质的蒸汽与大多数雾状伴生液体分离，该伴生液体含有与蒸汽相保持平衡的过氧化氢水溶液并含有非挥发性的杂质。当在气-液分离器4中从蒸汽分出的伴生液体再循环到蒸发器2，尽管其中部分通过管线12而排放以防止非挥发性杂质的积累，从气-液分离器4中出来的蒸汽通过管线5在分馏柱6的中间高度部位引入分馏柱6。在分馏柱6中，通过与从管线9引入柱顶部的回流水接触，使在分馏柱6中上升蒸汽中的过氧化氢浓度逐渐降低，该蒸汽从分馏柱6顶部出来，并几乎不含过氧化氢，通过管线7而引入冷凝器8，在那里，

水蒸汽 冷凝成冷凝水，该冷凝水部分 返回到管线9，作为回流水，而部分从管线10排出。另一方面，在分馏柱6 下降的下流液体中的过氧化氢浓度逐渐增加，并作为浓缩和提纯的过氧化氢水溶液经过管线11而从柱6 底部排出。粗制过氧化氢溶液的蒸发、气-液分离和分馏通常在减压下进行。

因为通常在上述方法中所得的浓缩和提纯的过氧化氢水溶液在纯度上并不十分令人满意，推测是由于在气-液分离器4 中气-液分离效率不完全所致。发明人曾进行过广泛研究以解决该问题，并基于意外的发现而达到，气-液分离的效率大大依赖于作为加入蒸发器2 料液的粗制过氧化氢溶液中所含的杂质含量，或特别是有机杂质含量，因此，当进入蒸发器的粗制过氧化氢溶液中的有机杂质含量不同时，甚至在同类型气-液分离器中，气-液分离的效率可大有差异。换言之，只有当加入蒸发器中的粗制过氧化氢溶液中的有机杂质含量降低到一定水平，例如低于按有机碳计的 50 ppm 重量时，才能在气-液分离器中的气-液分离达到高效率。因此，本发明人带着要发现有效地除去有机杂质的方法的目的而进一步继续其研究，从而导致本发明的确定。按照本发明，在进入蒸发器之前将粗制过氧化氢溶液通过与多孔吸附树脂接触而进行预处理。

参照阐明本发明方法流程图的图2，按照本发明 用于粗制过氧化氢溶液浓缩和提纯的方法叙述如下。将粗制过氧化氢通过管线21引入充满多孔吸附树脂珠的吸附树脂柱22，通过与树脂接触，使粗制过氧化氢水溶液不含有机杂质。然后，将溶液通过管线23引入蒸发器24，在该器中蒸发溶液以产生包括过氧化氢、水蒸汽和挥发性有机杂质、伴有与蒸汽相平衡的液体细雾并含有非挥发性杂质的蒸

汽。将伴有液体细雾的蒸汽通过管线25引入气-液分离器26，在其中十分有效地将蒸汽从液体细雾中分离。收集于气-液分离器26的液体部分作为过氧化氢水溶液从管线41排出，而无液体部分的蒸汽则通过管线27而引入分馏柱32，最好在分馏柱的底部或接近底部的高度处引入，在其中，由于与通过管线35供应到柱顶部的回流水的逆流相接触而使在上升蒸汽中的过氧化氢浓度逐渐降低；而在下流液体中的过氧化氢浓度则逐渐增加，因此，浓缩和提纯的过氧化氢溶液通过管线37而在柱底部排出。将分馏柱32顶部排出的蒸汽通过管线33引入冷凝器34，在其中蒸汽冷凝为基本不含过氧化氢的冷凝水，它部分通过管线36而排放掉；部分作为回流水返回到分馏柱32顶部。当然可把冷凝水全部排掉，而用新鲜去离子水作为回流水替代。通过管线37从分馏柱32底部排出的高纯度浓缩过氧化氢溶液储存于槽（图中未示出）中以便运输和装运。

填充吸附树脂柱22以在其中与粗制过氧化氢溶液接触的多孔吸附树脂，代表性的是苯乙烯和二乙烯基苯的交联共聚树脂。这种吸附树脂有几种规格以珠的形式并以商标名例如Amberlites XAD-1、XAD-2、XAD-4和XAD-16（每一种都是Rohm & Haas公司产品）、Sepabeads SP207和SP825（每一种都是Mitsubishi化学工业公司的产品）等而可商购。氯化的或溴化的苯乙烯和二乙烯基苯的共聚树脂也适用。将粗制过氧化氢溶液通过充满吸附树脂的柱以进行溶液和树脂的有效接触是一个方便的方法。粗制过氧化氢溶液在该接触处理中的温度可在0到40℃范围内。当溶液通过树脂充满的柱中时，其空间速度应在每小时约1到约50，最好在每小时5到30。粗制过氧化氢溶液通常含有100到200 ppm（重量）的非挥发性有机杂质

(按总有机碳(TOC)计算), 当适当地进行树脂接触处理, 在溶液中的TOC含量可以降到50 ppm 或更低, 或者最好降到40 ppm 或更低。

在蒸发器中上述吸附处理后的粗制过氧化氢溶液的蒸发速率最好要这样, 以使将引入蒸发器的溶液所含纯过氧化氢量作为 100, 在气-液分离器中分离的并从其中排出的浓缩过氧化氢溶液含有40~75的净过氧化氢。粗制过氧化氢溶液在蒸发器中的蒸发操作是在压力为50毛到200毛范围内, 或最好在60到150毛范围内进行的, 并且该蒸发器是要这样操作即在蒸发器出口处或, 即, 在气-液分离器的入口处的蒸汽的温度是在40°C到90°C范围, 最好在60°C到90°C。

气-液分离器的类型并不特别限制, 而旋流器和所谓雾分离器可令人满意地使用。旋流器通常是带切向入口的普通旋流器, 或多叶片(sirocco)型的旋流器, 其中优选是示于附图3中的前一类型的标准旋流器。按照化学工业手册或Perry's Chemical Engineers' 手册, 六版, 20~84页和附图20~106中的指导, 标准旋流器的尺寸比例可不受限制地选用。以 D_c 表示旋流器的直径, 示于图3中最可取的尺寸范围包括: $B = 1/4 \cdot D_c$ 到 $1/5 \cdot D_c$; $h = 1/2 \cdot D_c$; $l = 1/2 \cdot D_c$ 到 $2/5 \cdot D_c$; $H_1 = D_c$ 到 $2 \cdot D_c$; 和 $H_2 = 2 \cdot D_c$ 。在上述蒸发器关于温度和压力的运转条件下, 当旋流器的直径 D_c 按这样方式选择即要使旋流器入口处的蒸汽流速度在10米/秒到150米/秒, 或最好在20米/秒到100米/秒时, 则可保证旋流器的良好性能。旋流器的材料可以是不锈钢或铝, 但优选的是铝或铝基合金, 因为不锈钢表面具有可能会促使进入其中与其接触的过氧化氢进行分解的问题。

上述雾分离器型的气-液分离以其径向截面图示于附图4。雾分离器的工作元件具有的结构是通过将大量网状物一个在另一个上堆

积而制得，其中，空间空隙比，即：在网状物积层中不受构成网状物的丝或线所占据的空间除以积层的总体积，最好是在95到99%范围内，而表面面积，即：每单位网状物积层总体积中形成网状物的丝或线的全部表面面积，最好是在150到1000 m²/m³范围内。网状物的积层最好具有厚度H₃是100 mm 到1000 mm 范围内。在上述有关的温度和压力的蒸发器运转条件下，当雾分离器的直径D_m是按这种方式选择，即在雾分离器入口的蒸汽流速度为1米/秒到50米/秒，最好5米/秒到25米/秒时，则气-液分离能获得优良效率。碳氟树脂丝和铝丝可用作构成雾分离器的网状物的材料。其它金属是不可取的，因为它可能污染过氧化氢溶液，并可能因与构成雾分离器的网状物的如此大表面面积相接触而促使过氧化氢的分解。

分馏柱的结构与操作条件可按常规进行。引入到分馏柱顶部的回流水是要这样控制速率即要使从分馏柱底部排出的浓缩和提纯的过氧化氢水溶液含有40（重量）%到70（重量）%的过氧化氢。

尽管这里对于在气-液分离器中的气-液分离效率大大地受引入蒸发器的粗制过氧化氢溶液中有有机杂质的性质或特别是其含量的影响的这样的机理还不能给出令人信服的解释，但可以假定，这个作用与下列现象有关，当粗制过氧化氢溶液激烈搅拌而引起泡沫时，含有大量有机杂质的溶液会造成更强烈的泡沫。换言之，可能有这样情况一旦沉积于旋流器壁上或雾分离器的网状物上的液体雾的分散性受到液体的粘度或其起泡性质的影响。

如从上述所了解那样，本发明提供一种解决下面问题的方法，在附图1的流程图中所示常规装置系统中所制得的浓缩和提纯的过氧化氢水溶液的质量不够高，可能是由于在气-液分离器中气-液

分离的低效率，使得相当量的液体细雾伴随着引入分馏柱中的蒸汽，导致在从分馏柱排出的浓缩和提纯的过氧化氢水溶液中的有机和无机非挥发性杂质量增加。

在以下给出的实施例和比较例，更详细地说明本发明的改进，尽管本发明范围不受这些实施例限制。

实施例1

用于粗制过氧化氢的浓缩和提纯的装置系统是按照附图2所示流程图构建，其中包括，具有内径为600 mm 和高度为1000 mm 并以250升吸附树脂(Sepabeads SP20, 同上) 填充的吸附树脂柱；作为气-液分离器的是在Perry's Chemical Engineer's 手册中所描述的类型标准旋流器，示于图3中的其尺寸Dc、B、h、l、H1和H2分别为：1240 mm、310 mm、620 mm、620 mm、2480 mm和2480 mm；以及一个具有柱直径为 1700 mm、以瓷填料填充到高度为 6000 mm 的铝制分馏柱。

将含有32% (重量) 的过氧化氢、38 ppm (重量) 的蒸发残渣、90 ppm (重量) 的总有机碳(TOC)和3500 ppb (重量) 钠的粗制过氧化氢溶液以 5100升/小时的恒速连续加入到吸附树脂柱中，其中的钠主要是由于作为过氧化氢稳定剂所加入的15 ppm (重量) 十水焦磷酸钠和20 ppm (重量) 氨基三(亚甲基磷酸) 而引入的。这种加料速率相当于在吸附树脂柱中的空间速度每小时20.4 (基于树脂珠的体积)。

当建立运转的稳定状态，其在蒸发器出口的温度为68°C到70°C 和压力为90到100毛，按物料平衡计算，回流水的加料速率约为1500升/小时，在旋流器入口的气体流速约为 60米/秒 时，在旋流

器底部以1600公斤/小时速率得到含64% (重量) 过氧化氢的浓缩过氧化氢溶液; 并从分馏柱底部以1400公斤/小时的速率得到含54 (重量) %过氧化氢的浓缩和提纯的溶液。

这样制得的浓缩和提纯的过氧化氢溶液含有按原子吸收分光光度法所测定的作为无机杂质的钠量为12 ppb (重量) 以及按在 JIS K 1463中所规定方法测定的蒸发残渣为4 ppm (重量)。从吸附树脂柱出来的溶液含28 ppm (重量) 的TOC。

实施例2

操作与实施例1基本相同, 只是气-液分离器是具有内径Dc 960 mm 的在Perry's Chemical Engineer手册中所描述的标准旋流器。在旋流器入口的气流速度按物料平衡计算是约100米/秒。

从分馏柱底部所得的浓缩和提纯的过氧化氢溶液含有15 ppb (重量) 的钠和5 ppm (重量) 的蒸发残渣。

比较例1

操作基本上与实施例1相同, 只是粗制过氧化氢溶液直接加入蒸发器而未经过吸附树脂柱。

从分馏柱底部所得的浓缩和提纯的过氧化氢溶液含有75 ppb (重量) 的钠和11 ppm (重量) 的蒸发残渣。

比较例2

操作基本上与实施例2相同, 只是粗制过氧化氢溶液直接加入蒸发器, 而未经过吸附树脂柱。

从分馏柱底部所得的浓缩和提纯的过氧化氢溶液含有110 ppb (重量) 的钠和15 ppm (重量) 的蒸发残渣。

实施例3

操作与实施例1大致相同，只是吸附树脂柱以250升的另一种吸附树脂(Amberlite XAD-2, 同上)填充，并用雾分离器代替作为气-液分离器的旋流器，该雾分离器的雾分离元件是由碳氟树脂丝(Aflon, Asahi玻璃公司产品)制成的网状物多层积层，高250 mm，它具有的空间比为98%，表面面积为380 m²/m³。当建立稳定状态其在蒸发器的出口温度为68到70℃，压力为90到100毛，回流水的加入速率约为1500升/小时，则从雾分离器底部以1600公斤/小时速率排出含过氧化氢64（重量）%的浓缩过氧化氢溶液；并在分馏柱底部以1400公斤/小时速率得到含过氧化氢54（重量）%的浓缩和提纯的过氧化氢。按物料平衡计算，在雾分离器入口的气流速度约为7米/秒。从吸附树脂柱出来的溶液含有35 ppm（重量）的TOC。

从分馏柱底部得到浓缩和提纯的过氧化氢溶液含有小于10 ppb（重量）的钠和3 ppm（重量）的蒸发残渣。

比较例3

操作基本上与实施例3相同，只是粗制过氧化氢溶液直接加入蒸发器中，而未经过吸附树脂柱。

从分馏柱底部得到的浓缩和提纯的过氧化氢溶液含有95 ppb（重量）的钠和14 ppm（重量）的蒸发残渣。

比较例4

操作基本上与实施例3相同，只是粗制过氧化氢溶液直接加入蒸发器中而未通过吸附树脂柱，并且在雾分离器中网状物积层增高至500 mm。

从分馏柱底部得到的浓缩和提纯的过氧化氢溶液含有88 ppb（重量）的钠和12 ppm（重量）的蒸发残渣。与比较例3相比，甚

至增加雾分离器内的网状物积层高度也只有很小的改进。

说明书附图

图 1

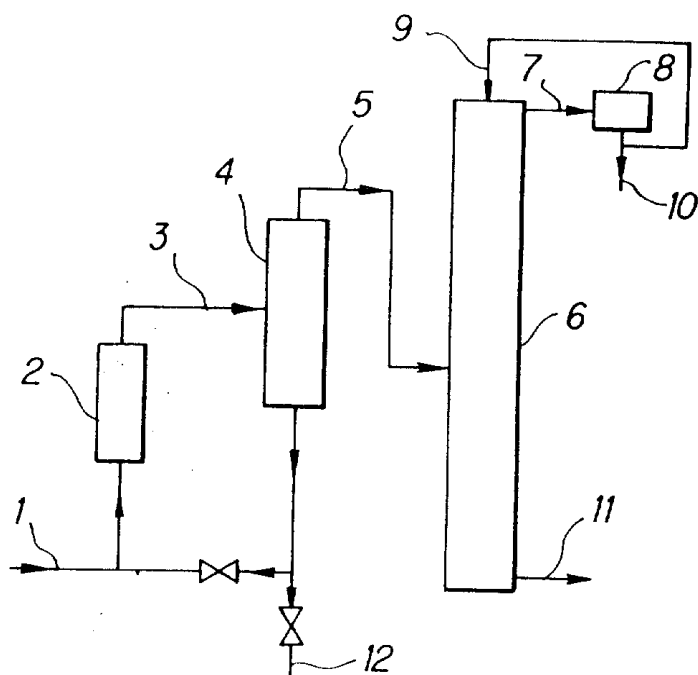


图 2

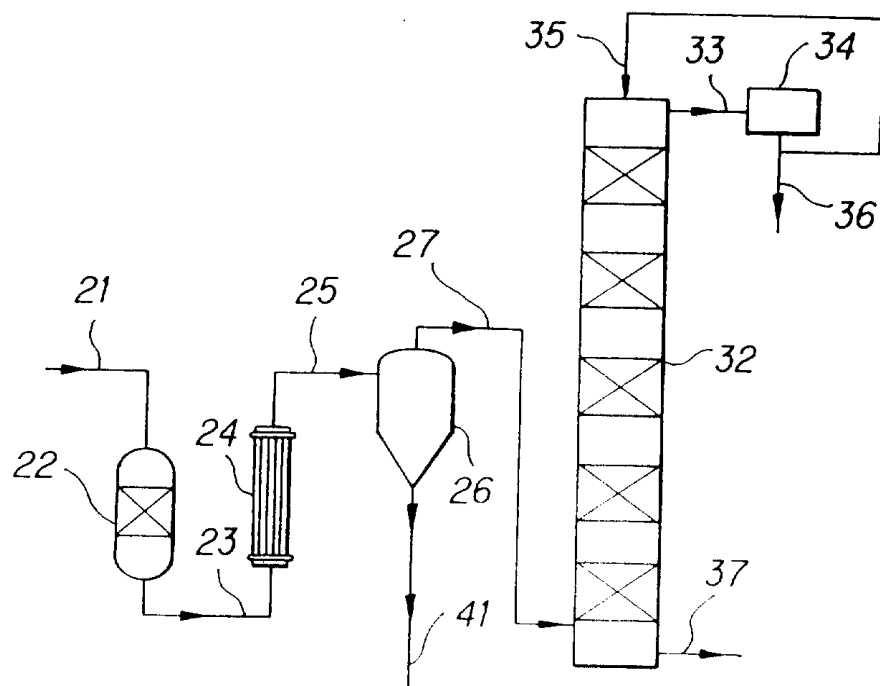


图 3

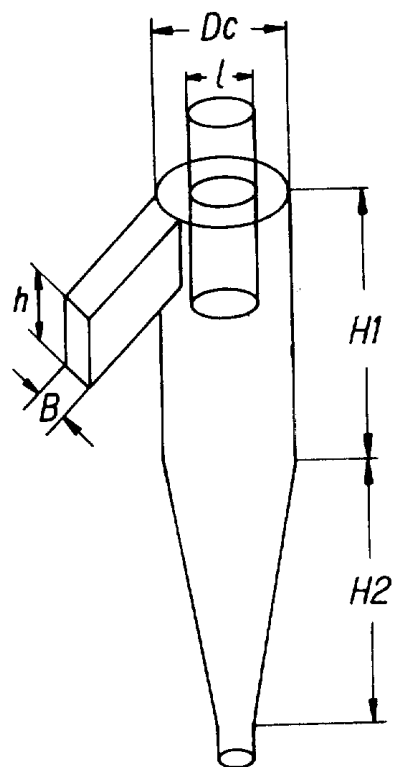


图 4

