

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 19/18

B01J 8/22 B01J 8/00

C01B 15/029



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00810400. X

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170627C

[22] 申请日 2000.5.25 [21] 申请号 00810400. X

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 16 [33] FR [31] 99/09260

[86] 国际申请 PCT/FR2000/001416 2000.5.25

[87] 国际公布 WO2001/005498 法 2001.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.15

[71] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国上塞纳省皮托

[72] 发明人 米歇尔·德维克

审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

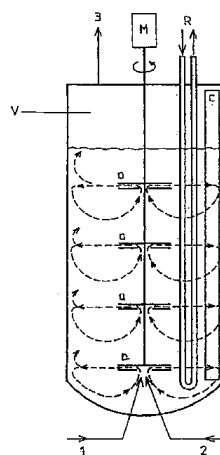
代理人 赵仁临 张平元

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称 多层反应器和它的用途以及制备过氧化氢的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种包括圆柱形立式搅拌反应器 (V) 的装置, 该反应器上安装了沿单一的纵向搅拌轴排列的离心涡轮 (a), 及其在实施若干气体组分在悬浮于液相中的固体的存在下发生反应的任何方法中的用途。该装置特别适用于直接制备过氧化氢。



1. 一种包括圆柱形立式搅拌反应器的装置，其底部安装了注入气体反应物的设备，顶部安装了气体排放设备，以及任选地安装反向挡板和/或热交换器，其特征在于，所述的反应器安装了两个或两个以上的离心涡轮，所述涡轮沿单一纵向搅拌轴规则地排列，所述注入气体反应物的设备包括嵌入搅拌轴中的管道和一组位于反应器底部的涡轮中央的小孔，以使涡轮喷出的液体流中产生大量的小气泡。
2. 权利要求 1 的装置，其特征在于该反应器的高度为直径的 1.5~10 倍。
3. 权利要求 1 的装置，其特征在于该反应器的高度为直径的 2~4 倍。
4. 权利要求 1 至 3 中任一项的装置，其特征在于所述的涡轮为辐射状的。
5. 权利要求 4 的装置，其特征在于该涡轮是带有凸缘的。
6. 权利要求 5 的装置，其特征在于该涡轮具有一个或两个中央开口。
7. 权利要求 1 至 6 中任一项的装置，其特征在于所述涡轮数目为 2~20。
8. 权利要求 1 至 6 中任一项的装置，其特征在于所述涡轮数目为 3~8。
9. 权利要求 1 至 8 中任一项的装置，其特征在于该涡轮的外径为反应器直径的 0.2~0.5 倍。
10. 权利要求 1 至 8 中任一项的装置，其特征在于该涡轮的厚度为其直径的 0.07~0.25 倍。
11. 权利要求 1 至 10 中任一项的装置，其特征在于该涡轮安装了形成螺旋的或者以一定角度或辐射状排列的叶片。
12. 权利要求 1 至 11 中任一项的装置，其特征在于，运行期间，包含悬浮固体催化剂和很多气体反应物小气泡的液相占据该反应器的下部，而连续的气相占据反应器的上部。
13. 权利要求 12 的装置，其特征在于所述的连续的气相占据反应器体积的 10~30%。
14. 权利要求 12 的装置，其特征在于所述的连续的气相占据反应器体积的 20~25%。
15. 权利要求 12 至 14 中任一项的装置，其特征在于该涡轮在搅拌停止

时浸没于液相之中。

16. 权利要求 12 至 14 中任一项的装置，其特征在于该涡轮在搅拌停止时完全浸没于所述的液相之中。

5 17. 权利要求 1 至 16 中任一项的装置，其特征在于该反应器装有一个或多个过滤器。

18. 权利要求 17 的装置，其特征在于该过滤器位于反应器的内部或外部。

10 19. 一种包括用气体反应物在悬浮于液相中的固体存在下发生反应的方法，其特征在于该气体反应物到达权利要求 1 至 18 中任一项的装置的反应器底部。

20. 一种由氢气和氧气制备过氧化氢水溶液的方法，其特征在于使用权利要求 1 至 18 中任一项的装置。

多层反应器和它的用途以及制备过氧化氢的方法

5 技术领域

本发明涉及一种其中的气体组分在悬浮于液相中的固体的存在下发生反应的方法。本发明还涉及实施该方法的装置。更具体地说,本发明涉及利用悬浮于液相中的催化剂由氧气和氢气直接制备过氧化氢的装置和方法。

10 背景技术

国际专利申请 WO 96/05138 和 WO 92/04277 披露, 氢气和氧气可以在管状反应器中发生反应, 其中存在高速循环的含水反应介质, 包括悬浮的催化剂。这样, 氢气和氧气以超过氢气可燃性极限的比例, 即氢气对氧气的摩尔浓度比大于 0.0416 的比例分散在反应介质中(Enclopédie des Gaz[气体百科全书]-Air Liquide, 909 页)。只要氢气和氧气保持小气泡的形式, 这种方法就是安全的。另外, 为了获得合理的气体反应物转化, 管状反应器的长度必须相当长, 而且不得不包括很多弯管。在这些条件下, 确保不形成气囊是困难的。此外, 含水反应介质循环的任何中断都会导致爆炸性的连续的气相出现。

20 欧洲专利申请 EP 579109 公开了氢气和氧气可以在“喷淋床(trickle bed)”式反应器中进行反应，该反应器中装填了催化剂固体颗粒，通过该催化剂，可以使含水反应介质与包含氢气和氧气的气相同向流动。然而还是难于确保这类方法是安全的，因为部分喷淋床可能有干透的危险，而且分散该反应所产生的大量的热是困难的。

25 此外, US 4009252, US 4279883, US 4681751 和 US 4772458 公开了直接制备过氧化氢的方法, 其中氢气和氧气在悬浮于含水反应介质中的催化剂的存在下于搅拌反应器中进行反应。但是, 使用搅拌反应器的缺点在于导致低的转化率或不合适的产率。

文献一般性地指出,绝对的操作安全需要牺牲产率,反之,增加过氧化氢的产率就要以安全为代价。

发明内容

因此,本发明的主题是提供一种方法,包括使气体组分在悬浮于液相中的固体的存在下发生反应的步骤,特别是在绝对安全的情况下以最佳产率直接制备过氧化氢的方法,以及实施上述方法的装置。

本发明的装置包括圆柱形立式搅拌反应器，其底部安装了注入气体反应物的设备，其顶部安装了移除气体反应物的排放设备，而且安装了沿单一纵向搅拌轴排列的，优选规则地排列的离心涡轮。该纵向轴一般由齿轮连接的电动机单元来驱动，所述的电动机单元经常位于反应器的上面或下面。依据

5 轴的长度，可以由一个或多个轴承来支撑。

反应器上还可以安装反向挡板和/或热交换器。

完整的搅拌反应器是由单一空间组成的，不存在任何固定的水平隔板。反应器的高度通常为其直径的 1.5~10 倍，优选为其直径的 2~4 倍。反应器的底部还安装了盖子，该盖子可以是扁平状的或半球形的。

10

附图说明

图 1 为本发明具体装置的简图。

图 2 是装有特定涡轮的反应器的横截面图。

图 3 说明了包括反应器外部过滤器的装置。

15

具体实施方式

该装置包括安装了离心涡轮(a)的搅拌反应器(V)，所述的离心涡轮(a)沿马达(M)驱动的搅拌轴排列。所述的反应器还安装了反向挡板(c)和热交换器(R)。注入气体反应物的设备(1, 2)安装在反应器的底部，而排放设备(3)位于

20 反应器的顶部，用来排出气体反应物。

根据图 1，能够将液体、气泡和悬浮的固体的混合物拉向反应器的中心轴，而且能够在水平面上沿径向抛出该混合物，以循环液体、气泡和悬浮的固体的混合物的任何离心涡轮均适用于本发明。

优选具有 1 个或 2 个中央开口的凸缘径流式涡轮。特别优选类似于抽吸

25 孔向下的离心水泵中所使用的凸缘涡轮。

涡轮上可以装有径向排列或以一定角度排列或形成螺旋状的叶片。

涡轮的数目取决于反应器高度与反应器直径的比例，并且通常为 2~20 个，优选 3~8 个。

两个涡轮之间的距离优选为涡轮外径的 0.5~1.5 倍；后者优选为反应器

30 直径的 0.2~0.5 倍。

涡轮的厚度优选为涡轮直径的 0.07~0.25 倍。该厚度是指涡轮的两个凸缘之间的距离。

本发明的装置还可以包括安装于反应器内部或外部的过滤器。

在运行中，反应器的下部被包含悬浮的固体催化剂和很多气相反应物的小气泡的液相所占据，而上部则为连续的气相所占据。连续的气相所占据的

35 体积为反应器总体积的 10~30%，优选为 20~25%。

涡轮沿搅拌轴排列，以便搅拌停止时它们浸没在液相中，优选完全浸

没液相中。

涡轮的旋转速度如此选择，以便每单位体积液相的可能气泡数目最大化和气泡直径最小化。

5 为了防止整个液相旋转，反应器装有反向挡板，优选由排列于涡轮四周的纵向矩形板组成。该反向挡板通常位于反应器的圆柱形器壁与涡轮之间。

这些金属板的高度一般接近于反应器的圆柱形部分的高度。其宽度通常为反应器直径的 0.05~0.2 倍。

10 所选择的反向挡板的数目为其宽度的函数，并且一般为 3~24 个，优选为 4~8 个。

反向挡板(c)优选距离反应器器壁(p)1~10 mm 纵向排列，并且朝向来自反应器中心的半径轴，如图 2 所示，该图 2 是装有特定涡轮的反应器的横截面图，其中(O)代表涡轮的吸孔，(f)代表涡轮的凸缘，而(u)代表涡轮的叶片。

15 一些或全部的反向挡板可以被热交换器替代。热交换器优选由一束立式的圆柱形管子组成，其高度接近或等于反应器的圆柱形部分的高度。

这些管子(t)通常按图 2 那样纵向排列于涡轮的周围。

这些管子的数目和直径按这样的方式确定，即保持液相温度在所需的范围之内。管子的数目通常为 8~64。

20 尽管本发明的装置可用以实施大气压下的反应，但更经常地优选在压力下操作。优选 10~80 bar 级的高压，以便提高反应速度。

反应器、搅拌设备和热交换器可以由化工领域中常用的任何材料如不锈钢(304L 或 316L)等制成。

25 在反应器的所有内表面以及搅拌设备和热交换器的外表面上，可以涂敷聚合物保护涂层，如 PVDF(聚 1,1-二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、PFA(C_2F_4 与全氟化乙烯基醚的共聚物)或 FEP(C_2F_4 与 C_3F_6 的共聚物)。也可以将涂层限定于某些磨损部件，如涡轮上。

30 该装置特别适用于直接制备过氧化氢，氢气和氧气以直径低于 3mm 优选 0.5~2 mm 的小气泡形式注入含水的液相中，优选摩尔流速使得氢气的摩尔流速与氧气的摩尔流速之比大于 0.0416，同时保持连续气相中氢气的含量低于可燃烧极限。

常用的催化剂为 US 4772458 中所描述的那些。这些催化剂是以钨和/或铂为基础的固体催化剂，任选地载在二氧化硅、氧化铝、碳或铝硅酸盐上。

除悬浮的催化剂之外，通过加入无机酸酸化的水相还可以包括过氧化氢稳定剂和分解抑制剂，如卤化物。溴化物是特别优选的，并且可以方便地与游离溴(Br_2)组合使用。

本发明还提供一种方法，包括使气体组分在悬浮于液相中的固体存在下进行反应的步骤。该方法包括在反应器的底部以单独的或混合物的方式引入气体组分(两种或多种)。当气体混合物的组分是相容的且满足安全性需要时，优选以混合物的形式引入。这种情况下，反应物的进料可以通过嵌入搅拌轴中的管道，然后再借助于一组位于反应器底部的涡轮中央的小孔来进行，按这种方式可以在涡轮喷出的液体流中产生大量的小气泡。

当该方法需要以产生着火或爆炸危险的比例供给气体组分时，气体反应物单独引入反应器，或者通过位于涡轮最低吸入孔上游的分立管道，或者通过刚好位于最低涡轮下方的分立的烧结管道。

本发明的装置可以连续或半连续地操作。

在半连续的方式中，气体反应物在规定的时间内连续地引入到反应器的下部分，该部分被包含悬浮的固体催化剂的液相所占据。

到达反应器的连续气相的过量气体反应物，一般通过保持反应器内部的不变的主压力而连续地排出。在规定的时间内结束时，使反应器出料，以回收反应产物。

当连续操作时，气体反应物和反应溶液连续地引入到反应器中，先装填悬浮于构成液相的反应溶液中的固体催化剂。过量的气体反应物连续地排出，并且借助于一个或多个过滤器，通过连续取出液相而将反应产物转移至其它容器，按这种方式可以保持固体催化剂悬浮于反应器的内部。

所述的过滤器可以由烧结的金属或陶瓷材料制成的烛形过滤器，该过滤器优选与纵向的冷却管或反向挡板并排地放置在反应器中。

该过滤器也可以放置在反应器的外部，这种情况下，过滤器优选由金属或陶瓷材料制成的中空的多孔管组成，在其内部来自反应器的包括悬浮催化剂的液相进行闭路的循环。图 3 说明了包括反应器外部过滤器的装置。所述的中空管(g)纵向排列，并在其底部供给反应器底部取出的液相，并使

在该中空管顶部收集的液相返回反应器的上部。这种连续循环可以通过泵或通过反应器的旋转涡轮所产生的局部压力增加实现。

根据图 3 所代表的本发明的优选装置，除去催化剂之后的澄清液体收集于位于多孔中空管周围的夹套中，然后通过控制阀(6)排出，按这种方式，
5 可以保持反应器中液相的水平恒定。反应溶液以计算的流速连续地泵入反应器，以使溶解于液相中的反应产物的浓度保持选定的值。有利的是，一些反应溶液可以借助于管道 7 逐步地注入到夹套(h)中，以解除过滤器的堵塞。反应溶液也可以以高压喷射，用来连续地清洁反应器中的连续的气相。

10 气体反应物通过途径 1 和 2 连续地引入到反应器的底部(b)，而那些尚未反应的气体反应物则可以通过途径 4 来循环。

直接合成过氧化氢时，选定流速的氢气通过(1)注入到底部涡轮(b)之下的液相中。选定流速的包含低比例氢气的氧气从反应器中的连续气相中取出(4)，并通过(2)进入底部涡轮(b)之下的液相。一定流量的新鲜氧气(5)注入到反应器中的连续气相中，以补偿消耗的氧气，并保持连续地气相在可燃
15 性极限之外。压力调节器(放气阀)允许过量的气体反应物(3)和新鲜氧气中可能存在的情性气体如氮气从反应器中的连续气相中排出。

本发明的装置在发生搅拌偶然停止时的优点在于，它使气体反应物的所有气泡上升，并只在重力作用下独自直接到达连续的气相。

20 实验部分(实施例)

直接合成过氧化氢水溶液的装置

容积 1500 cm³ 的反应器，包括高 200 mm 直径 98 mm 的圆柱形容器。

底和盖子是扁平形的。

可拆卸的厚度 1.5 mm 的 PTFE 套筒置于反应器的内部。

25 搅拌通过长 180 mm 直径 8 mm 的纵向不锈钢轴来提供，该轴由置于反应器盖子上的磁耦合来驱动。

可以将一个、两个或三个外径 45 mm 厚度 9mm(两个凸缘之间)的带有凸缘的涡轮以不同的选定高度固定在搅拌轴上，该涡轮上带有直径 12.7 mm 的向下的吸孔，并且带有 8 个宽度 9 mm 长度 15 mm 厚度 1.5 mm 的扁平的
30 放射状叶片，按这种方式，可以将液相分成基本上相等的体积。

底下的涡轮距底部 32 mm，第二涡轮距底部 78 mm，而第三涡轮距底

部 125 mm。

四个反向挡板的高度为 190 mm，宽度为 10 mm，厚度为 1 mm，纵向放置于容器中，并垂直于反应器的内壁，而且通过两个定心环与该壁保持 1 mm 的距离。

- 5 通过 8 个直径 6.35 mm 长度 150 mm 排列于距容器轴 35 mm 的环中的纵向管道提供冷却或加热。

恒温的水流流经该盘管。

- 10 氢气和氧气通过两个分立的直径 1.58 mm 的不锈钢管注入液相中，将该气体导入底下涡轮的中央。气体反应物注入含水的介质中，以及氧气注入连续的气相中，均借助于质量流量计来控制。在某些进行的实验中，用不同比例的氧气和氮气混合物代替氧气。

反应器内部的主压力通过放气阀保持恒定。

用串联的气相色谱测定氢气的量、氧气的量以及任选的构成反应器排放气流的氮气的量。

- 15 催化剂的制备

所使用的催化剂包含 0.7%重量的钯金属和 0.03%重量的铂，载于微孔的二氧化硅上。

所述催化剂是通过用包含 PdCl_2 和 H_2PtCl_6 水溶液浸渍具有下列特性的二氧化硅(Aldrich Ref. 28, 851-9):

- | | | |
|----|-----------|-----------------------------|
| 20 | - 平均粒度 | 5~15 μm |
| | - BET 表面积 | 500 m^2/g |
| | - 孔隙体积 | 0.75 cm^3/g |
| | - 平均孔径 | 60 $\text{\AA}$ |

然后干燥，最后在 300℃的氢气下热处理 3 小时而制备的。

- 25 然后将催化剂(10g/l)悬浮于包含 60 mg NaBr、5mg Br_2 和 12 g H_3PO_4 的溶液中，将该溶液在 40℃加热 5 小时，然后滤出催化剂、用软化水洗涤并干燥。

含水反应介质

- 30 通过将 12 g H_3PO_4 、58 mg NaBr 和 5mg Br_2 加到 1000 cm^3 的软化水中制备含水溶液。

一般的操作规程

将选定体积的含水反应介质加到高压釜中，然后加入计算量的催化剂。通过以选定的流量将氧气注入连续的气相使高压釜增压。由于压力调节器该压力保持恒定。通过冷却管束内的控温循环水，使液体介质达到选定的温度。

- 5 控制搅拌为 900 rpm，并将氢气和氧气以选定的流速注入到底下涡轮的中央。

测量来自压力调节器的气体混合物的流量及其中的氢气含量。

- 反应 1 小时之后，关闭氢气和氧气到含水反应介质的流入，并保持氧气到连续气相的注入，直到氧气中的氢气全部消失为止。然后关闭氧气的流入，并使反应器减压，最后回收过氧化氢的水溶液。
- 10

一旦回收了过氧化氢水溶液，立即将其称重，然后通过 Millipore® 过滤器上过滤分离出催化剂。

- 然后通过碘量法分析所得到的溶液，由此可以计算出过氧化氢的浓度。该合成的选择性定义为所形成的过氧化氢摩尔数除以所消耗的氢气摩尔数时所得到的百分数。
- 15

转化率定义为所消耗的氢气的体积除以引入的氢气的体积时所得到的百分数。

不同实验过程中的操作条件及所得到的结果示于下面的表中。

例如实施例 2、3、7、8、9 和 14 的操作是用两个底下涡轮完成的。

表(反应1小时)

实施 例	反应器中 的涡轮数 目	催化 剂量 (g)	含水溶液 的初始体 积(cm^3)	注入底涡 轮的 H_2 流 量(NI/h)	注入底涡 轮的 O_2 流 量(NI/h)	与 O_2 一起注 入底涡轮的 N_2 流量(NI/h)	注入连续 气相的 O_2 流量(NI/h)	反应器 中的压 力(bar)	反应器 中的温 度($^{\circ}\text{C}$)	反应器中连 续气相中的 H_2 浓度(%)	所得水溶 液中 H_2O_2 的浓度(%)	氢气转 化率 (%)	基于氢气 的反应选 择性(%)
1	1	6	430	120	240	0	2640	50	40	2.5	12.5	36	91
2	2	6	700	120	240	0	2640	50	41	1.4	12.2	60	90
3	2	9	700	120	240	0	2640	50	41	1.4	12.2	60.8	89
4	3	8.5	1000	120	240	0	2640	50	40	0.95	10.6	73	90
5	3	8.5	1000	120	240	0	2640	60	40	0.87	10.8	76	89
6	3	8.5	1000	120	240	0	2640	60	60	0.5	11.0	82	84
7	2	6	700	25	335	0	265	50	39	2.1	2.3	45	97
8	2	6	700	80	280	0	1640	50	40	1.8	8.1	53	96
9	2	6	700	100	260	0	2140	50	40	1.6	10.2	57	92
10	3	8.5	1000	120	216	24	2640	50	40	0.95	10.5	73	89
11	3	8.5	1000	120	240	60	2580	50	40	1.13	10.0	68	90
12	3	8.5	1000	120	120	480	1980	50	40	1.83	6.3	55	70
13	3	8.5	1000	100	130	520	1400	50	40	2.07	5.7	50.4	80
14	2	6	700	140	220	0	3140	50	40	1.43	13.8	61	87
15	3	8.5	1000	140	220	0	3140	50	40	0.82	12.2	74	89

实施例 1、2、3 和 4 表明，在相同的温度、压力以及 H_2/O_2 比例下，增加辐射状涡轮的数目使转化率增加，就象将多个反应器串联起来一样有效。

这是因为，如果 τ_1 代表一级(带有 1 个涡轮的反应器)转化率， τ_2 代表具有 2 个涡轮的反应器的总转化率，而 τ_3 代表具有 3 个涡轮的反应器的转化率，那么实际上适用于计算串联安装的搅拌反应器中的转化率的规则如下：

$$(1 - \tau_2) = (1 - \tau_1)(1 - \tau_1) \text{ 和}$$

$$(1 - \tau_3) = (1 - \tau_1)(1 - \tau_1)(1 - \tau_1)$$

10 利用这种关系可以外推出实现本发明的高转化率所需要的涡轮数。

实施例 7、8 和 9 表明，对于同一反应器和相同的反应条件，向液相引入浓的氢气气体混合物时，反应 1 小时之后的转化率和溶液中 H_2O_2 的含量显著增加。

15 实施例 5 和 6 表明，用本发明的反应器可以只用 3 个涡轮就获得 80% 的转化率，每 1 立方米反应器每小时超过 100 kg H_2O_2 的产量，以及非常高的选择性。

实施例 10 和 11 表明，利用本发明的反应器，使用氧气与氮气(10%至 20%)的混合物代替纯氧气，可以获得高的转化率和浓的 H_2O_2 。

使用空气(实施例 12 和 13)也给出令人感兴趣的结果。

20 同时， H_2/O_2 比例不同的实施例 14 和 15 表明，从 2 个涡轮变成 3 个涡轮使得氢气的转化率增加和反应器的连续气相中 H_2 的浓度下降。

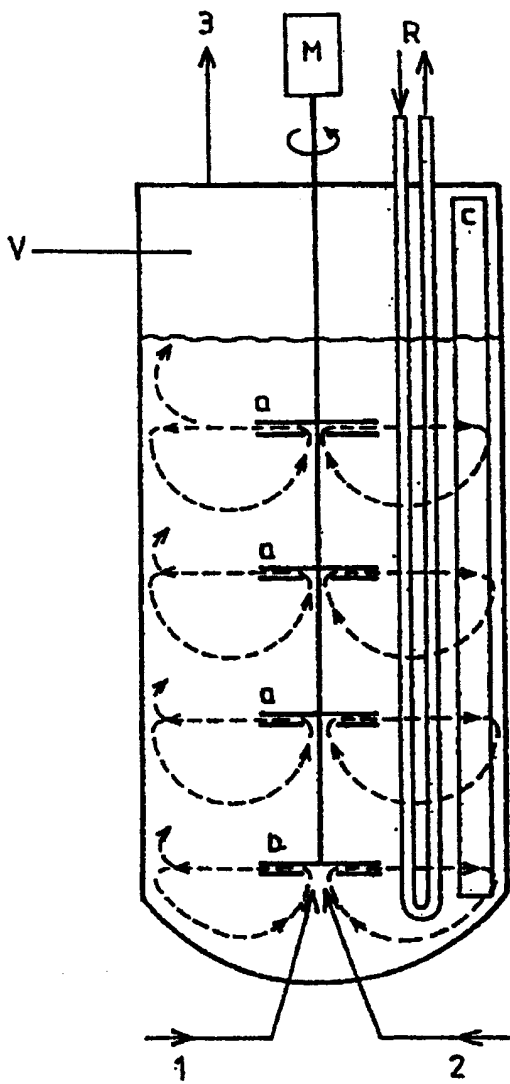


图 1

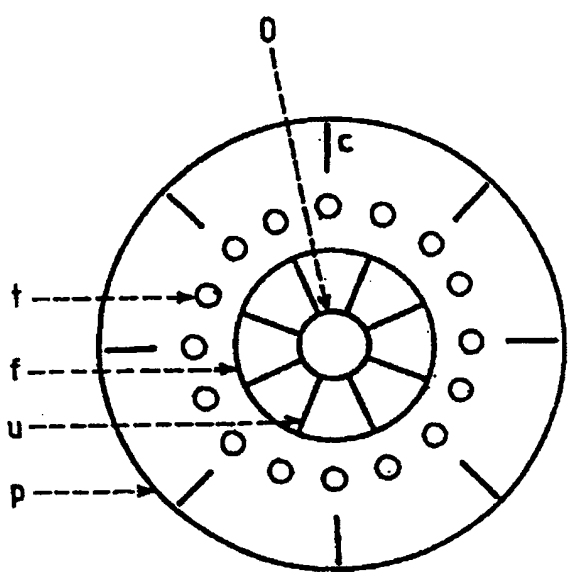


图 2

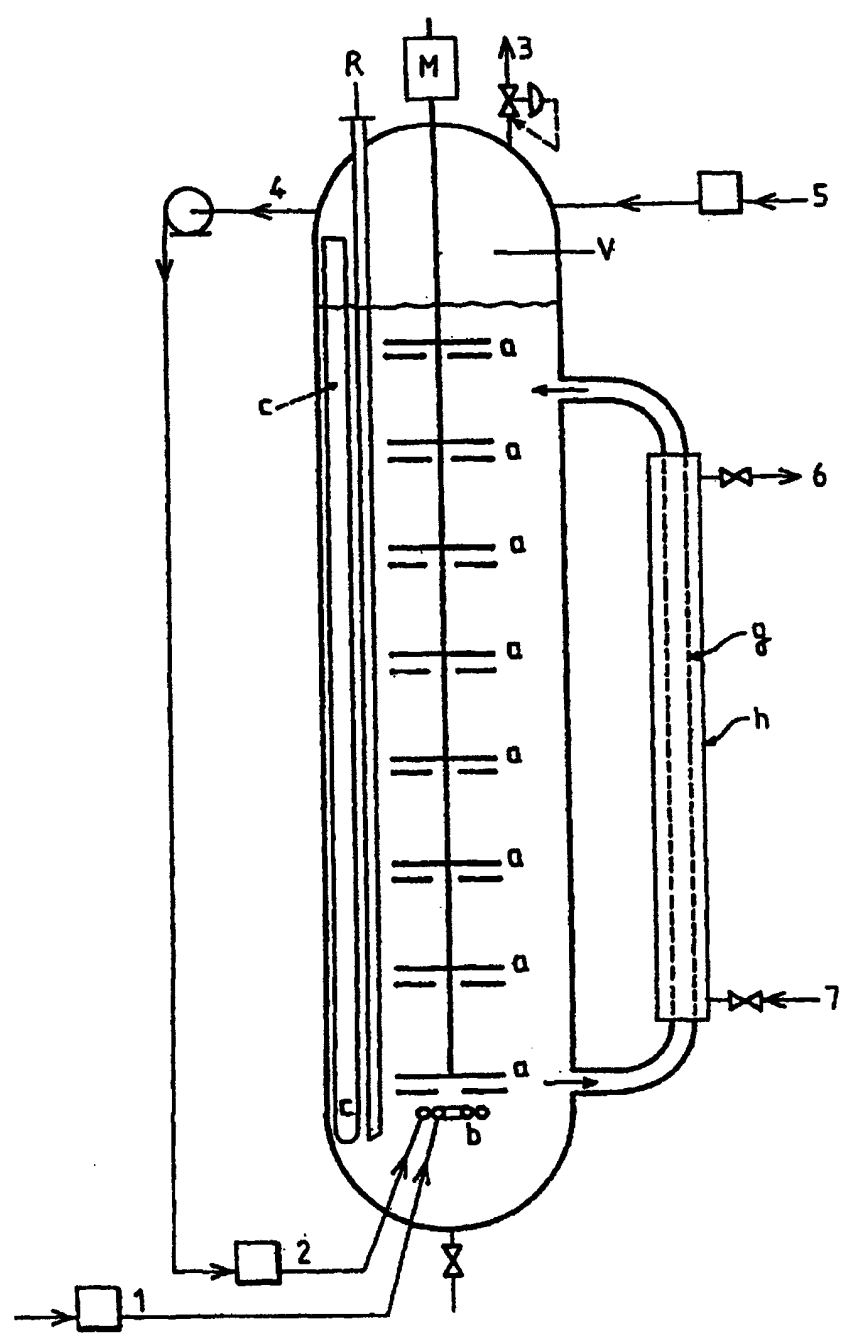


图 3