



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114984878 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(21) 申请号 202210570266.4

(22) 申请日 2022.05.24

(71) 申请人 沈阳化工研究院有限公司

地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区沈辽东
路8号

(72) 发明人 鄢冬茂 殷国强 龚党生 周川

刘嵩 张建军 魏微 孙文瑄

纪璐 王瀚德

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限

公司 21002

专利代理师 李颖 何薇

(51) Int. Cl.

B01J 19/00 (2006.01)

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 409/26 (2006.01)

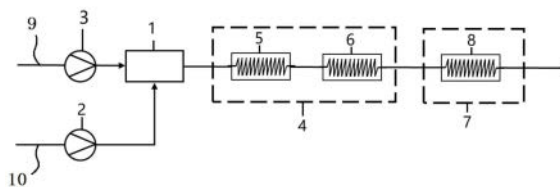
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种过氧乙酸的微反应连续合成方法及装置

(57) 摘要

本发明属于精细化工的技术领域,涉及一种过氧乙酸的微反应连续合成方法及装置。在微反应连续合成装置内将醋酸和浓硫酸混合,而后将其与过氧化氢充分混匀,混匀后于60~95℃下反应3-10min,反应后再在0~5℃下反应1-3min,冷却后即获得高含量的过氧乙酸。本发明中的微反应器利用连续流微反应技术极佳的传质、传热特性以及较小的持液体积,在提高醋酸与过氧化氢的混合效果同时,也降低了整个反应流程的压力,从而在提高产品质量的同时,也提高了过氧乙酸合成工艺的安全性。



1. 一种过氧乙酸的微反应连续合成方法,其特征在于:在微反应连续合成装置内将醋酸和浓硫酸混合,而后将其与过氧化氢充分混匀,混匀后于60~95℃下反应3-10min,反应后再在0~5℃下反应1-3min,冷却后即获得高含量的过氧乙酸。

2. 按权利要求1所述的过氧乙酸的微反应连续合成方法,其特征在于:所述反应过程中醋酸与过氧化氢的摩尔比为1.2~2.5:1。

3. 按权利要求1所述的过氧乙酸的微反应连续合成方法,其特征在于:所述醋酸和浓硫酸混合时,浓硫酸占醋酸质量的1-6%。

4. 一种权利要求1所述合成方法采用的装置,其特征在于:微反应连续合成装置内包括醋酸输入管路(9)、过氧化氢输入管路(10)、微反应器(1)、第一水浴室(4)和第二水浴室(7),所述微反应器(1)包括分散相进口管路(101)、连续相进口管路(102)、反应器出口管路(103)和混合通道(106),所述分散相进口管路(101)、连续相进口管路(102)和反应器出口管路(103)均与混合通道(106)相连,且分散相进口管路(101)与混合通道(106)之间设有微孔通道(105),醋酸输入管路(9)与所述分散相进口管路(101)相连,过氧化氢输入管路(10)与所述连续相进口管路(102)相连,第一水浴室(4)内设有反应管道组,第二水浴室(7)内设有冷却金属管道(8),且所述反应器出口管路(103)、反应管道组和冷却金属管道(8)依次串联。

5. 按权利要求4所述的装置,其特征在于:所述混合通道(106)一端与连续相进口管路(102)相连、另一端与反应器出口管路(103)相连,分散相进口管路(101)末端设有流体拓展腔(104)与微孔通道(105)一端连接,微孔通道(105)另一端与混合通道(106)相连。

6. 按权利要求4所述的装置,其特征在于:所述流体拓展腔(104)和混合通道(106)之间设有多个微孔通道(105)。

7. 按权利要求4所述的装置,其特征在于:所述醋酸输入管路(9)上设有第一恒流泵(3),所述过氧化氢输入管路(10)上设有第二恒流泵(2)。

8. 按权利要求4所述的装置,其特征在于:所述反应管道组包括反应金属管道(5)和聚合物管道(6),所述微反应器(1)的反应器出口管路(103)与反应金属管道(5)相连,反应金属管道(5)、聚合物管道(6)和冷却金属管道(8)依次串联。

一种过氧乙酸的微反应连续合成方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工的技术领域,涉及一种过氧乙酸的微反应连续合成方法及装置。

背景技术

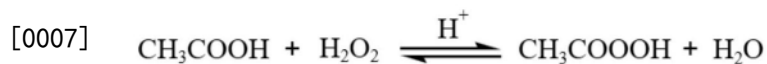
[0002] 过氧乙酸是一种绿色环保的氧化剂,因其具有较高的氧化性和优秀的抗菌能力,近年来过氧乙酸受到了越来越多的关注,广泛应用于食品加工、医疗、化工和制浆造纸等行业。因为商用过氧乙酸溶液中也含有过氧化氢,且过氧乙酸和过氧化氢对有机物的氧化机理相同。但过氧乙酸对大多数有机化合物的氧化能力远强于过氧化氢。

[0003] 过氧乙酸的生产工艺主要有乙醛氧化法、醋酸酐氧化法和醋酸氧化法三种。

[0004] (1) 乙醛氧化法采用氧气将乙醛氧化成过氧乙酸,由于乙醛和氧气的混合气易达到爆炸极限,危险性较大。

[0005] (2) 醋酸酐氧化法采用醋酸酐和过氧化氢在强酸性催化剂存在下,室温反应得到过氧乙酸溶液。醋酸酐与水反应是强放热反应,若热量移走不及时,会导致过氧化氢分解,此方法可能会生成易爆炸的二酰基过氧化物,不利于安全生产。

[0006] (3) 醋酸氧化法为过氧乙酸合成的经典工艺,将冰醋酸与质量分数为30%及以上过氧化氢溶液混合,在强酸性物质的催化下长时间反应,得到过氧乙酸溶液。反应式如下:



[0008] 综合以上三种过氧乙酸的合成方法,醋酸氧化法较为安全。但过氧乙酸属于过氧化物,过氧化物都含有过氧键(-O-O-),属于含能物质,由于过氧键结合力弱,断裂所需的能量不大,对热、振动、冲击或摩擦等都极为敏感,极易分解甚至爆炸;过氧化物与有机物、纤维接触时易发生氧化、产生火灾;反应气相组成容易达到爆炸极限,具有燃爆危险。在过氧乙酸生产过程中,如遇其他外部原因或操作不当导致的高温,热量没有及时被移走,出现热量积累,此条件下易发生过氧键断裂,导致过氧乙酸分解,在分解过程中产生大量的热量同时蒸发大量气体。如果失控反应产生的热量没有被及时移走,并且压力增加,那么反应器或容器可能会发生热爆炸。

[0009] 从产品的生命周期来看,过氧乙酸的生产、储存、运输和使用环节如有操作不当,极有可能引发事故。尽管过氧乙酸性能卓越,但是囿于其不稳定性,在大规模生产及应用上受到了严格的限制。因此,过氧乙酸的生产需要新的技术或方法来解决以上问题。

[0010] Chemical Engineering Journal 276 (2015) 91-96采用连续流微填充床反应器在超声波作用下制备过氧乙酸,微填充床反应器装填固体酸催化剂Amberlite IR-120H。在超声作用下用乙酸与过氧化氢制备过氧乙酸。结果表明,乙酸与双氧水的摩尔比为1:1,流量为30mL/h,温度为40℃,催化剂用量为471mg/cm³,反应时间<10min,得到过氧乙酸质量分数为5.125mol/L。该方法采用固体酸填充床作催化剂,辅助超声波,工艺复杂性较高。

[0011] Organic Process Research&Development 2021 25 (7), 1648-1657采用T型微混

合器和管式反应器串联,将50%的过氧化氢和加入催化量 H_2SO_4 和EDTA的乙酸引入T型混合器混合然后进入管式反应器进行反应。停留时间为10min,反应温度为55℃,过氧乙酸含量为20%。该方法停留时间较长,会在一定程度上增加设备成本,且最终产品中过氧乙酸质量分数仅为20%,含量较低。

[0012] 虽有关于过氧乙酸连续合成的研究,但是大多工艺较为复杂或产品中过氧乙酸质量分数较低。因此需要开发一种反应条件温和,工艺较为简单,且产品中过氧乙酸含量较高的连续合成工艺,便于过氧乙酸的连续合成,连续应用,实现过氧乙酸的即生成即消耗,彻底解决过氧乙酸合成及应用的安全风险。

发明内容

[0013] 本发明目的在于提供一种过氧乙酸的微反应连续合成方法及装置。

[0014] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0015] 一种过氧乙酸的微反应连续合成方法,在微反应连续合成装置内将醋酸和浓硫酸混合,而后将其与过氧化氢充分混匀,物料间快速的高效混合,以降低整个反应流程的压力,混匀后于60~95℃下反应3-10min,反应后再在0~5℃下反应1-3min,反应体系内压力为0.05-0.5MPa,冷却后即获得高含量的过氧乙酸。

[0016] 所述反应过程中醋酸与过氧化氢的摩尔比为1.2~2.5:1;浓硫酸为98%的浓硫酸,过氧化氢溶液的浓度为30~50wt%。

[0017] 所述醋酸和浓硫酸混合时,浓硫酸占醋酸质量的1-6%。

[0018] 一种所述合成方法采用的装置,在微反应连续合成装置内包括醋酸输入管路(9)、过氧化氢输入管路(10)、微反应器(1)、第一水浴室(4)和第二水浴室(7),所述微反应器(1)包括分散相进口管路(101)、连续相进口管路(102)、反应器出口管路(103)和混合通道(106),所述分散相进口管路(101)、连续相进口管路(102)和反应器出口管路(103)均与混合通道(106)相连,且分散相进口管路(101)与混合通道(106)之间设有微孔通道(105),醋酸输入管路(9)与所述分散相进口管路(101)相连,过氧化氢输入管路(10)与所述连续相进口管路(102)相连,第一水浴室(4)内设有反应管道组,第二水浴室(7)内设有冷却金属管道(8),且所述反应器出口管路(103)、反应管道组和冷却金属管道(8)依次串联。

[0019] 所述混合通道(106)一端与连续相进口管路(102)相连、另一端与反应器出口管路(103)相连,分散相进口管路(101)末端设有流体拓展腔(104)与微孔通道(105)一端连接,微孔通道(105)另一端与混合通道(106)相连。

[0020] 所述流体拓展腔(104)和混合通道(106)之间设有多个微孔通道(105)。

[0021] 所述醋酸输入管路(9)上设有第一恒流泵(3),所述过氧化氢输入管路(10)上设有第二恒流泵(2)。

[0022] 所述反应管道组包括反应金属管道(5)和聚合物管道(6),所述微反应器(1)的反应器出口管路(103)与反应金属管道(5)相连,反应金属管道(5)、聚合物管道(6)和冷却金属管道(8)依次串联。

[0023] 所述恒流泵1、恒流泵2为柱塞泵、隔膜泵、注射泵的一种。所述微反应器材质为316L不锈钢、哈氏合金、钛合金或钽材的一种。所述水浴1温度为60~95℃,水浴2温度为0~5℃。所述金属管1内径为1~5mm,壁厚为1~3mm,长度1~10m,材质为哈氏合金、钛合金或钽

材的一种。所述聚合物管1内径为1~5mm,壁厚为1~3mm,长度1~50m,材质为PEEK、PTFE的一种。所述金属管2内径为1~5mm,壁厚为1~3mm,长度1~10m,材质为哈氏合金、钛合金或钽材的一种。

[0024] 本发明所述的过氧乙酸微反应器连续合成工艺的优点是:

[0025] 本发明过氧乙酸合成工艺的安全,降低微反应工艺的成本,合成过程中采用搭建的连续流微反应装置以过氧化氢溶液、冰醋酸为原料,以浓硫酸作为催化剂,连续合成过氧乙酸。本发明利用连续流微反应技术极佳的传质、传热特性,较小的持液体积,降低了反应安全风险、提高反应收率、降低反应能耗。反应过程中由于过氧化氢、醋酸连续合成过氧乙酸后,过氧乙酸可原位用于有机物的氧化反应,所以需要一种新型的微反应器将过氧化氢、醋酸快速的高效混合,以降低整个反应流程的压力降;进一步的说:

[0026] 1.本发明中的微反应器利用连续流微反应技术极佳的传质、传热特性以及较小的持液体积,在提高醋酸与过氧化氢的混合效果同时,也降低了整个反应流程的压力,从而在提高产品质量的同时,也提高了过氧乙酸合成工艺的安全性。

[0027] 2.本发明反应装置压力较低且反应温度相对较低,并采用聚合物管道配合反应金属管道实现物料反应,降低了装置成本及能耗。

[0028] 3.本发明连续反应提高醋酸与过氧化氢的混合效果;进而提高了产品中的过氧乙酸的含量;降低了过氧乙酸合成过程中的安全风险。

附图说明

[0029] 图1为本发明的结构示意图,

[0030] 图2为图1中的微反应器结构示意图,

[0031] 图3为图2中的A处放大图。

[0032] 其中,1为微反应器,101为分散相进口管路,102为连续相进口管路,103为反应器出口管路,104为流体拓展腔,105为微孔通道,106为混合通道,2为第二恒流泵,3为第一恒流泵,4为第一水浴室,5为反应金属管道,6为聚合物管道,7为第二水浴室,8为冷却金属管道,9为醋酸输入管路,10为过氧化氢输入管路。

具体实施方式

[0033] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0034] 下述实施例中提及的溶剂提前配置,配置占醋酸质量1~6%的浓硫酸与醋酸混合,待用,反应装置中水浴1设定温度为60~95℃,水浴2温度为0~5℃;设定恒流泵1和恒流泵2的流量为5~20ml/min,具体设定值根据冰醋酸和过氧化氢的摩尔比确定。

[0035] 实施例1

[0036] 下面结合附图对本发明所使用的装置作进一步详述。

[0037] 如图1~3所示,装置包括醋酸输入管路9、过氧化氢输入管路10、微反应器1、第一水浴室4和第二水浴室7,其中如图2所示,所述微反应器1设有分散相进口管路101、连续相进口管路102和反应器出口管路103,其中醋酸输入管路9与分散相进口管路101相连,过氧

化氢输入管路10与连续相进口管路102相连,在醋酸输入管路9上设有第一恒流泵3,在过氧化氢输入管路10上设有第二恒流泵2,第一水浴室4内设有反应管道组,所述反应管道组包括反应金属管道5和聚合物管道6,第二水浴室7内设有冷却金属管道8,所述微反应器1的反应器出口管路103与反应金属管道5相连,反应金属管道5、聚合物管道6和冷却金属管道8依次串联。工作时需提前配置一定质量分数浓硫酸的醋酸溶液待用,设定第一水浴室4温度为60~95℃,第二水浴室7温度为0~5℃,并根据醋酸和过氧化氢的摩尔比设定第一恒流泵3和第二恒流泵2流量,然后醋酸溶液通过第一恒流泵3作用经由醋酸输入管路9进入微反应器1中,过氧化氢溶液通过第二恒流泵2作用经由过氧化氢输入管路10进入微反应器1中,物料在微反应器1中混合均匀后,再进入反应金属管道5进行换热并反应,然后进入聚合物管道6中继续反应,反应结束后进入到冷却金属管道8进行冷却,然后在管路末端出口取样,采用GB/T 19104-2021的方法进行滴定分析产品过氧乙酸含量。所述第一恒流泵3和第二恒流泵2为柱塞泵、隔膜泵、注射泵的一种。

[0038] 如图2~3所示,所述微反应器1包括流体拓展腔104、微孔通道105和混合通道106,其中混合通道106一端与连续相进口管路102相连、另一端与反应器出口管路103相连,分散相进口管路101、流体拓展腔104和微孔通道105依次连接,且微孔通道105与混合通道106中部相连。所述微反应器1材质为316L不锈钢、哈氏合金、钛合金或钽材的一种。

[0039] 所述装置为了能够高效混合物料其包含微孔通道105的微反应器,微孔通道105沿垂直于混合通道方向排成一列,其工作时,醋酸进入到微反应器1的分散相进口管路101,经流体拓展腔104分成多股并经由4~12个微孔通道105进入到混合通道106内,再与经连续相进口管路102进入的过氧化氢进行混合,之后经反应器出口管路103流出微反应器1进入到反应金属管道5中,在反应金属管道5进行快速换热,达到反应温度,之后进入聚合物管道6延长反应时间,反应结束后进入冷却金属管道8进行快速降温以便进行后续应用。

[0040] 如图1所述,所述反应金属管道5、聚合物管道6和冷却金属管道8均呈螺旋状以保证流体反应和换热时间,其中聚合物管道6可降低选材成本。所述反应金属管道5内径为1~5mm,壁厚为1~3mm,长度1~10m,材质为哈氏合金、钛合金或钽材的一种,所述聚合物管道6内径为1~5mm,壁厚为1~3mm,长度1~50m,材质为PEEK或PTFE的一种。所述冷却金属管道8内径为1~5mm,壁厚为1~3mm,长度1~10m,材质为哈氏合金、钛合金或钽材的一种。

[0041] 实施例2

[0042] 合成过氧乙酸为:冰醋酸和过氧化氢的摩尔比为1.2~2.5:1(优选为2.0:1),根据过氧化氢的质量分数及冰醋酸和过氧化氢的摩尔比确定恒流泵1和恒流泵2的流量。物料在室温下先通过孔分散微反应物混合均匀。再进入到金属管1中进行换热、反应,之后进入到聚合物管反应,反应结束后,进入到金属管2进行冷却,在出口取样,采用GB/T 19104-2021进行滴定分析产品过氧乙酸含量。

[0043] 具体为,将浓度为99.5wt%的醋酸与占醋酸质量1~6%的98%的浓硫酸混合形成醋酸溶液,然后醋酸溶液通过第一恒流泵3作用进入微反应器1中,而第二恒流泵2输送质量分数为30~50%的过氧化氢溶液进入微反应器1中,通过设定第一恒流泵3和第二恒流泵2的流量调节醋酸和过氧化氢的摩尔比,两股物流在微反应器1中混合均匀,其中醋酸溶液经微反应器1的流体拓展腔104分成多股并经由4~12个微孔通道105进入到混合通道106内,再与经连续相进口管路102进入的过氧化氢溶液进行混合,过氧化氢、醋酸能够快速的高效

混合,以降低整个反应流程的压力降,调节第一水浴室4温度为60~95℃,调节第二水浴室7温度为0~5℃,混合物料流出微反应器1后进入到反应金属管道5中,在反应金属管道5进行快速换热达到反应温度,之后进入聚合物管道6延长反应时间,反应结束后进入冷却金属管道8进行快速降温,最后在管路末端出口收集产品。

[0044] 利用实施例1装置按上述反应即可提高醋酸与过氧化氢的混合效果,并提高了产品中的过氧乙酸的含量,反应装置压力较低,同时反应温度相对较低,整个反应流程中反应液的持液体积较低,降低了过氧乙酸合成过程中的安全风险,也降低了装置成本及能耗。

[0045] 实施例3

[0046] 将浓度为99.5wt%的醋酸与占醋酸质量6%的浓度为98%浓硫酸混合形成醋酸溶液,配制含质量分数6%的浓硫酸的醋酸溶液待用,质量分数为30%的过氧化氢,醋酸与过氧化氢的摩尔比为2:1。利用上述微反应连续合成装置设定水浴1温度为85℃,水浴2温度为5℃。设定恒流泵1流量为12.8ml/min和恒流泵2的流量为10.3ml/min,采用微孔混合反应器,将两股物料混合物料间快速的高效混合,以降低整个反应流程的压力,两股物料混合均匀后,混合液进入到长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行升温、反应,之后进入到长20m、内径2mm、壁厚1mm的PTFE管中进行反应,最后进入到后一个长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行降温,反应停留时间4.1min,整个反应体系压力为0.1Mpa,最终产品过氧乙酸质量分数为15.41%。

[0047] 实施例4

[0048] 将浓度为99.5wt%的醋酸与占醋酸质量5%的浓度为98%浓硫酸混合形成醋酸溶液,配制含质量分数5%的浓硫酸的醋酸溶液待用,质量分数为35%的过氧化氢,醋酸与过氧化氢的摩尔比为2:1。利用上述微反应连续合成装置设定水浴1温度为80℃,水浴2温度为5℃。设定恒流泵1流量为13.1ml/min和恒流泵2的流量为9.8ml/min,采用微孔混合反应器,将两股物料混合物料间快速的高效混合,以降低整个反应流程的压力,两股物料混合均匀后,混合液进入到长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行升温、反应,之后进入到长20m、内径2mm、壁厚1mm的PTFE管中进行反应,最后进入到后一个长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行降温,反应停留时间4.1min,整个反应体系压力为0.11Mpa,最终产品过氧乙酸质量分数为18.23%。

[0049] 实施例5

[0050] 将浓度为99.5wt%的醋酸与占醋酸质量4%的浓度为98%浓硫酸混合形成醋酸溶液,配制含质量分数4%的浓硫酸的醋酸溶液待用,质量分数为50%的过氧化氢,醋酸与过氧化氢的摩尔比为2:1。利用上述微反应连续合成装置设定水浴1温度为80℃,水浴2温度为5℃。设定恒流泵1流量为15.3ml/min和恒流泵2的流量为7.6ml/min,采用微孔混合反应器,将两股物料混合物料间快速的高效混合,以降低整个反应流程的压力,两股物料混合均匀后,混合液进入到长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行升温、反应,之后进入到长20m、内径2mm、壁厚1mm的PTFE管中进行反应,最后进入到后一个长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行降温,反应停留时间4.1min,整个反应体系压力为0.13Mpa,最终产品过氧乙酸质量分数为25.86%。

[0051] 对比例1

[0052] 将浓度为99.5wt%的醋酸与占醋酸质量5%的浓度为98%浓硫酸混合形成醋酸溶

液,配制含质量分数5%的浓硫酸的醋酸溶液待用,质量分数为35%的过氧化氢,醋酸与过氧化氢的摩尔比为2:1。利用上述微反应连续合成装置设定水浴1温度为40℃,水浴2温度为5℃。设定恒流泵1流量为13.1ml/min和恒流泵2的流量为9.8ml/min,采用微孔混合反应器,将两股物料混合物料间快速的高效混合,以降低整个反应流程的压力,两股物料混合均匀后,混合液进入到长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行升温、反应,之后进入到长20m、内径2mm、壁厚1mm的PTFE管中进行反应,最后进入到后一个长10m、内径2mm、壁厚1mm的钽材管进行降温,反应停留时间4.1min,整个反应体系压力为0.11Mpa,最终产品过氧乙酸质量分数为8.56%。

[0053] 由上述实施例可见在上述微反应连续合成装置内过氧化氢、醋酸连续合成过氧乙酸,物料过氧化氢、醋酸能够快速的高效混合,进而可降低整个反应流程的压力,同时也缩短了反应时间,实施例3-5停留时间均在4.1min左右,且最终过氧乙酸质量分数较高。当原料过氧化氢为30wt%时,产品过氧乙酸含量为15.41wt%;当原料过氧化氢为35wt%时,产品过氧乙酸含量为18.23wt%。

[0054] 文献Organic Process Research&Development 2021 25 (7),1648-1657以50wt%的过氧化氢为原料,停留时间为10min,反应温度为55℃,得到过氧乙酸含量仅为20wt%。而实施例5,当原料过氧化氢为50wt%时,产品过氧乙酸含量为25.86wt%明显高于文献的值。

[0055] 而采用本发明装置,在其他条件时,采用原料过氧化氢浓度为35wt%时,产品过氧乙酸含量仅为8.56wt%。证明了该装置需要与工艺的配合才能达到良好的效果。

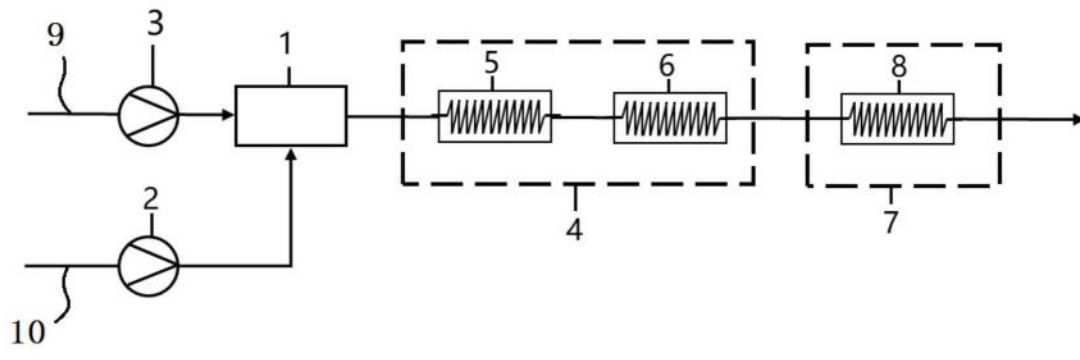


图1

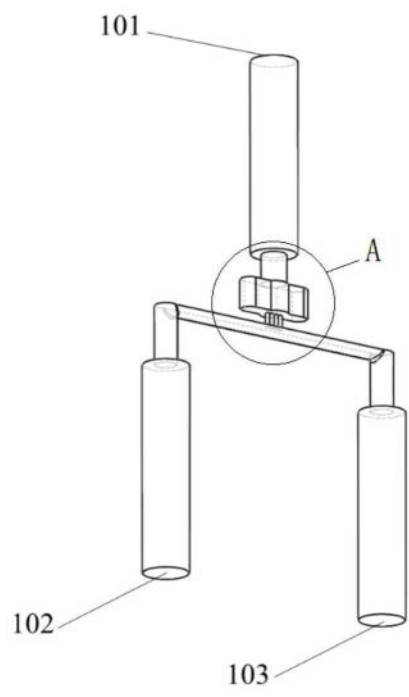


图2

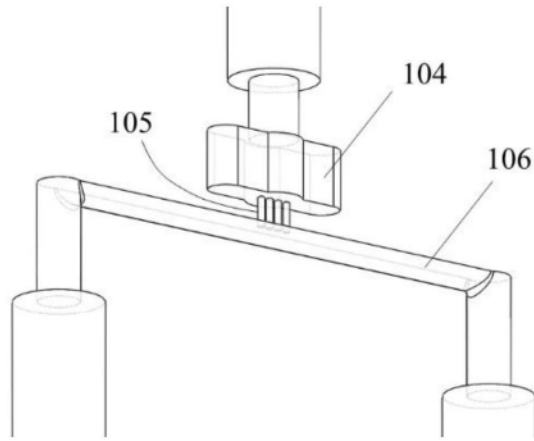


图3