

# 湿法生产过碳酰胺原料配比的理论分析和实验研究

王鸿显 任保增\*# 刘瑛## 赵红坤##

(南通师范学院化学系 江苏南通 226007 \*郑州大学化工学院 郑州 450002 ##商丘师范学院化学系 河南商丘 476000)

**摘 要** 以 10°C 下尿素-过氧化氢-水三元相图为基础,对湿法生产过碳酰胺过程中的原料配比(尿素饱和溶液质量/双氧水质量)对产品质量和过氧化氢收率进行了研究,确定了最佳原料配比为 1.242~1.396,此时过碳酰胺的析出量为 0.178kg,过氧化氢的收率为 21.5%。在间歇反应器中进行了试验验证,其结果与理论分析是一致的。

**关键词** 过碳酰胺 尿素 过氧化氢 最佳原料配比

## Theoretical and Experimental Investigation on Ratio of Feed Stock for the Production of Percarbamide via Moist Method

Wang Hongxian, Ren Baozeng\*#, Liu Ying##, Zhao Hongkun##

(Department of Chemistry, Nantong Normal Institute, Jiangsu Nantong 226007 \*Institute of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002 ##Department of Chemistry, Shangqiu Normal Institute, He'nan Shangqiu 476000)

**Abstract** Based on ternary phasediagram of urea-hydrogen peroxide-water at 10°C, the dependence of ratio of feed stock and yield to hydrogen peroxide for the production of percarbamide via moist method was investigated. The optimum ratio of feed stock was from 1.242 to 1.396 and the corresponding mass of percarbamide was 0.178kg and yield to hydrogen peroxide was 21.5%. Experiment was carried out in a batch reactor, the experimental result was consistent with that of theoretical analysis.

**Key words** Percarbamide, Hydrogen peroxide, Urea, Ratio of feed stock

过碳酰胺, 又称过碳酸酰胺、过氧化尿素、过氧化氢尿素、过氧化碳酰胺、过氧化合尿素, 化学式为  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , 是过氧化氢与尿素的加合物, 是一种重要的精细化工产品。其活性氧含量高(高达 16.7%)、水溶液近中性、在水中的溶解度大, 水溶液有极强的杀菌消毒性能, 且使用浓度低、杀菌速度快、消毒后不留残余物。鉴于上述优良性能, 过碳酰胺被广泛应用于日化、生化、化工、饮食、医药、纺织等行业<sup>[1]</sup>, 特别是近年来过碳酰胺在有机合成中用作氧化剂<sup>[2~6]</sup>, 显示出比其它氧化剂较为优越的性能。随着研究的不断深入, 其用途亦会愈来愈广泛。

据文献报道<sup>[7~12]</sup>, 过碳酰胺的制备方法有湿法工艺和干法工艺两种。干法工艺要求的双氧水浓度较高(85(wt)%左右), 且存在设备复杂、技术条件苛刻、能耗高、产品稳定性差等缺点。大多数过碳酰胺的制备采用湿法工艺, 即采用低浓度的双氧水与饱和或过饱和的尿素溶液反应, 添加一定量的稳定剂并控制反应温度, 经过滤、干燥得产品, 母液循环使用。但是最佳原料配比的报道却差别较大。本文以尿素-过氧化氢-水三元相图<sup>[13]</sup>为基础, 研究了 30(wt)%的过氧化氢溶液与饱和的尿素溶液反应的原料配比对过碳酰胺的产量及收率的影响, 得到了最佳原料配

王鸿显 男, 46 岁, 教授, 主要从事无机化学和无机化工的教学和科研工作。\*联系人

2002-04-08 收稿, 2002-05-31 修回

比，以期为过碳酰胺的工业化生产提供理论依据。

1 过碳酰胺制备最佳原料配比的理论研究

这里以 10°C 尿素-过氧化氢-水三元体系相图(图 1)为例进行讨论。10°C 尿素饱和溶液的浓度为 45.71%，为相图中的 B 点；A 点为 30(wt)%的过氧化氢溶液，P 点为纯的过碳酰胺。当尿素的饱和溶液加入到 30(wt)%的过氧化氢溶液时，体系点沿着 AB 线由 A 点向 B 点移动。到达 M 点时，纯的过碳酰胺产品开始析出；随着尿素饱和溶液的加入，过碳酰胺的量先是增多，到达某一点时再减少，体系点到达 N 点时，过碳酰胺全部溶解。因此希望的体系点在 MN 之间。由相图可知，过碳酰胺的析出量存在一最大值，换句话说，存在一最佳原料配比，使过碳酰胺的析出量最大。

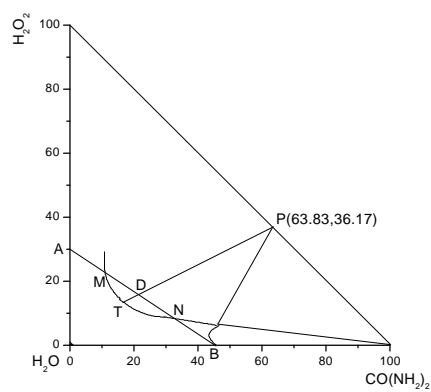


图 1 10°C 尿素-过氧化氢-水三元体系相图  
Fig.1 The ternary phase-diagram of urea-hydrogen peroxide-water at 10° C

为求得最佳原料配比，对 MN 间的溶解度曲线进行了拟合，其方程式为：

$$y = \frac{1}{0.00486 + 0.00376x}$$

式中 y 为过氧化氢的质量百分比浓度；  
x 为尿素的质量百分比浓度。

表 1 不同原料配比时过碳酰胺的析出量和过氧化氢的收率  
Tab.1 Mass of percarbonamide and yield to hydrogen peroxide at various ratio of feed stock

平衡液的组成		析出的 固相量/kg	收率(以 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 计)/%	加入尿素溶液 的质量/kg	原料配比 <i>R</i>
尿素浓度/(Wt)%	过氧化氢浓度/(Wt)%				
10° C 时的计算结果					
12.71	18.933	0.079	9.6	0.508	0.508
11.48	20.823	0.047	5.6	0.407	0.407
14.6	16.735	0.118	14.2	0.656	0.656
15.94	15.433	0.139	16.7	0.758	0.758
17.87	13.879	0.16	19.3	0.906	0.906
21.17	11.840	0.177	21.4	0.171	0.171
22.00	11.418	0.178	21.5	1.242	1.242
22.5	11.178	0.178	21.5	1.287	1.287

平衡液的组成		析出的 固相量/kg	收率(以 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 计)/%	加入尿素溶液 的质量/kg	原料配比 <i>R</i>
尿素浓度/(Wt)%	过氧化氢浓度/(Wt)%				
10° C 时的计算结果					
23.00	10.948	0.178	21.4	1.332	1.332
23.68	10.650	0.176	21.3	1.396	1.396
24.00	10.515	0.175	21.1	1.427	1.427
25.00	10.115	0.171	20.6	1.528	1.528
26.52	9.562	0.16	19.3	1.694	1.694
28.00	9.079	0.145	17.5	1.874	1.874
29.77	8.562	0.119	14.4	2.123	2.123
0° C 时的计算结果					
6.68	22.98	0.061	7.381	0.305	0.305
8.12	20.46	0.121	14.597	0.466	0.466
9.13	18.47	0.185	22.352	0.624	0.624
10.00	15.13	0.362	43.641	0.983	0.983
11.72	13.04	0.481	57.984	1.301	1.301
14.01	10.24	0.725	87.467	1.930	1.930
17.78	8.73	0.790	95.190	2.436	2.436
22.11	7.36	0.789	95.139	3.076	3.076
25.05	7.03	0.614	73.988	3.267	3.267
27.95	6.38	0.464	55.987	3.702	3.702
30.71	5.99	0.197	23.762	4.008	4.008

对于溶解度曲线上的任一点  $T(x,y)$ , 直线 PT 的斜率  $K$  为:

$$K = \frac{36.17 - y}{63.83 - x}$$

$$\text{其方程为: } y - 36.17 = K(x - 63.83) \quad (1)$$

直线 AB 的方程为:

$$y = -0.656x + 30 \quad (2)$$

联立方程(1)、(2)可求得直线 PT 与直线 AB 的交点 D 的横坐标  $X_D$  为:

$$X_D = \frac{63.83K - 6.17}{K + 0.656}$$

以 1kg 双氧水为计算基准, 加入的尿素溶液的质量  $G(\text{kg})$  为:

$$\frac{G}{1} = G = \frac{\overline{AD}}{\overline{DB}} = \frac{X_D}{45.71 - X_D}$$

析出产物过碳酰胺的质量  $M(\text{Kg})$  为:

$$M = \frac{X_D - X_0}{63.83 - X_0} (G + 1)$$

过氧化氢的收率  $h = \frac{\text{产品中过氧化氢的质量}(\text{kg})}{1\text{kg双氧水中过氧化氢的质量}(\text{kg})} \times 100\%$

原料配比  $R = \frac{\text{加入的尿素质量}}{\text{双氧水质量}}$

表 1 列出了 0°C 和 10°C 下固相过碳酰胺的析出量和过氧化氢的收率与原料配比的关系。将其绘制成图, 如图 2 所示。

由图 2 可知, 当原料配比在 1.242~1.396 之间, 即尿素饱和溶液的加入量为 1.242~1.396kg 时, 过碳酰胺的析出量最大, 为 0.178kg, 相应过氧化氢的收率 21.5%。

为验证上述理论分析的结果, 本文在间歇反应中以工业尿素和工业双氧水 30(wt)% 进行了试验。首先在 10°C 下将尿素配成饱和溶液, 慢慢加入到 1kg 双氧水中并不断搅拌, 反应温度控制在  $10 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。反应 40min 后, 真空抽滤, 滤渣于真空干燥器中干燥, 即得干燥的过碳酰胺产品。称重, 用高锰酸钾法滴定分析产品中过氧化氢的含量。加入的尿素溶液质量(原料配比)与析出的过碳酰胺产品的关系如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 实际反应所得的过碳酰胺的质量与过氧化氢收率与理论分析的结果是一致的, 但稍有些偏低。这是由于过滤过程中过碳酰胺的损失所致, 并且在干燥的过程中过碳酰胺部分分解。

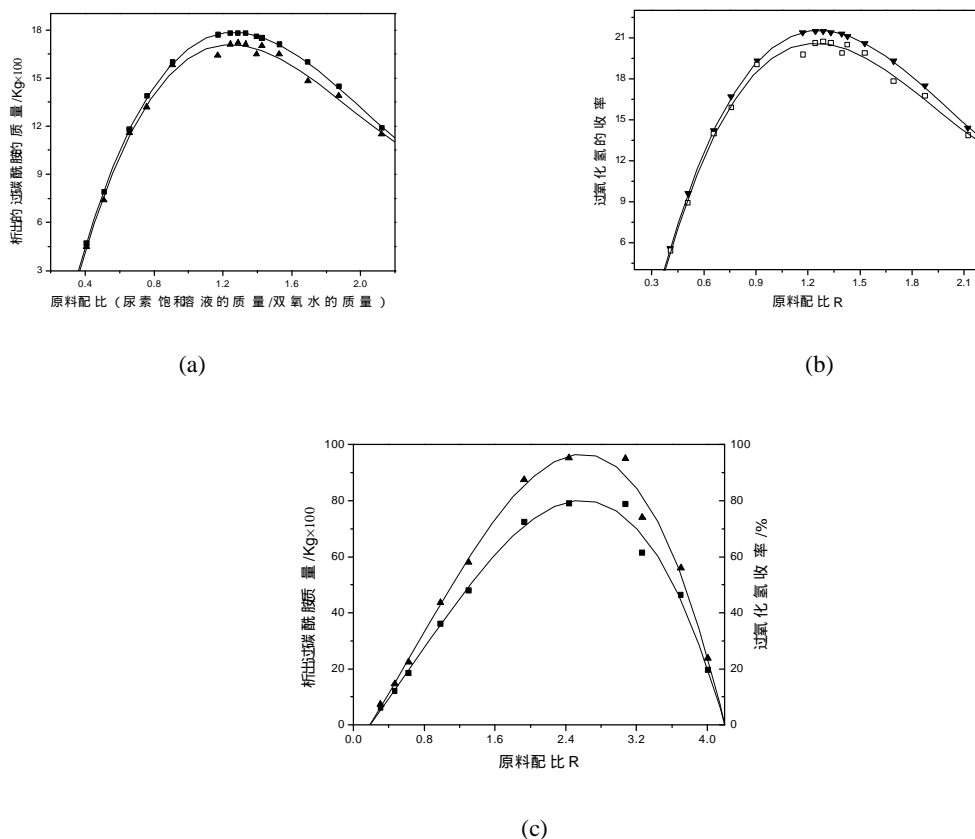


图 2 过碳酰胺产量和过氧化氢的收率与原料配比的关系

Fig.2 Dependence of mass of percarbamide and yield to hydrogen peroxide on the ratio of feed stock

■ 过碳酰胺的理论产量      过氧化氢的理论收率  
▲ 过碳酰胺的实际产量      □ 过氧化氢的实际收率  
(a)及(b)为 10°C 的计算及实验结果      (c)为 0°C 的计算结果

## 2 结论与讨论

本文以 10°C 下尿素-过氧化氢-水三元相图为基础, 对湿法生产过碳酰胺过程中, 原料配比(尿素饱和溶液质量/双氧水质量)对产品质量和过氧化氢收率进行了研究, 确定了最佳原料配比为

1.242~1.396, 此时过碳酰胺的析出量为 0.178kg, 过氧化氢的收率为 21.5%。

在间歇反应器中, 以工业双氧水和工业尿素对上述分析结果进行验证。实验结果和理论分析是一致的。

#### 参考文献

- [1] 江镇东. 化工之友, 1998,(1):13.
- [2] 梅允福. 浙江化工, 2000, 31(1):17~19.
- [3] Adam W, Kumar R, Reddy T L et al. Angew. Chem., 1994: 880.
- [4] Boehlow T R, Spilling C D. Tetrahedron Lett., 1996,37: 2717.
- [5] Adam W, Mitchell C M. Angew. Chem., 1994: 533.
- [6] Kaukorat T, Neda I, Schmutzler R Z. Naturforsch. B, 1995,50:1518.
- [7] 袁 伟, 童津泓. 上海化工, 1998,23(22):36~38.
- [8] Rossberger, Erwin. Ger. Offen. Patent: 3444552,1982.
- [9] 丹治纪美男, 析卷桥, 町田清. JP: 58167557, 1983.
- [10] Shinakova E P, Oshchepkova N N. RP: 910609, 1982.
- [11] 王 敏, 时常鑫, 葛战勤 等. 河北化工, 1998,(1):1213.
- [12] 谢 毅, 张文昭. 工艺试验. 1998,12(3):33~35.
- [13] 赵红坤, 曾之平, 曹漫祥 等. 化学世界, 1999,40(4):211~214.