

固体消毒剂过氧化尿素湿法合成

曹吉林, 李梦青, 谭朝阳, 路玉玮, 郜杰

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 通过考察反应物配比、反应温度、反应时间、稳定剂种类及其用量等因素对湿法制备过氧化尿素实验的影响, 确定了过氧化尿素合成的最佳条件为: 过氧化氢与尿素的物料配比(摩尔比)1.1:1, 反应温度 30℃以下, 以低温为宜, 反应时间 50 min, 稳定剂水杨酸的加入量为尿素质量的 0.5%。该条件比文献报道的低温反应易实施, 且合成过程中过氧化氢损失很少。针对合成过氧化尿素后母液的回收利用, 提出了减压蒸馏实现母液过氧化氢循环的闭路新工艺路线, 依据测定的 50℃过氧化氢-尿素-水体系相平衡数据所绘相图, 对新工艺进行了讨论。

关键词: 过氧化尿素; 过氧化氢; 尿素; 固体消毒剂; 相平衡; 合成

中图分类号: TQ123.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)05-0517-04

1 前言

过氧化尿素[CO(NH₂)₂·H₂O₂]是过氧化氢以氢键方式结合到尿素上形成的 1:1 加合物, 是一种无毒、无味的白色结晶粉末, 与过氧化氢、过氧乙酸、过碳酸钠和其他固体过氧化物相比, 过氧化尿素具有杀菌谱广、杀菌力强、使用浓度低、消毒时间短、消毒后无残余毒性等特点。作为一种固体氧化剂和氧源的提供试剂, 过氧化尿素可广泛应用于漂白、纺织、废物处理、日用化工、医药、农业、养殖业等领域。

目前, 过氧化尿素的生产普遍采用双氧水与尿素反应合成的湿法工艺, 该工艺理论上过氧化氢和尿素 1:1(摩尔比)就可结合生成固体过氧化尿素, 但因两种物质受溶解度和过氧化氢不稳定极易分解的影响, 使过氧化尿素生产工艺的制定受到了限制。由目前过氧化尿素合成的文献^[1-5]报道可发现其中 2 个主要问题: (1) 过氧化氢与尿素合成过氧化尿素后, 剩余溶液中仍含有的部分过氧化氢和尿素的稀溶液循环利用问题。这对于以高浓度过氧化氢为原料生产是可以进行的, 但高浓度过氧化氢更易分解, 过氧化氢利用率降低。对于浓度 35% 的常规过氧化氢原料, 过氧化氢母液的循环利用必须进行蒸发浓缩, 但目前还缺乏有关相图的理论指导。(2) 由于过氧化尿素是高附加值精细产品, 它的生产文献报道较多, 但适宜的工艺条件说法不一, 还有待继续研究。鉴于此, 本实验从提高原料过氧化氢利用率和产品稳定性出发, 对过氧化尿素湿法生产封闭循环工艺进行了研究。

2 实验

2.1 化学试剂

过氧化氢(浓度 30%)、尿素、丙烯酸、碳酸钠、硫

酸、草酸等, 均为分析纯, 所用水为去离子水。

2.2 分析测试方法

溶液中尿素含量测定采用甲醛法, H₂O₂ 含量测定用高锰酸钾标准溶液滴定法, H₂O 含量测定采用差减法。

2.3 仪器装置

实验所用反应装置和蒸馏装置见图 1 和 2, 恒温水浴温度的控制精度为±0.1℃。

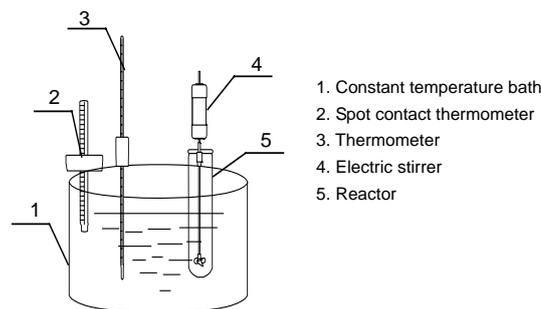


图 1 合成过氧化尿素实验装置图
Fig.1 Synthesis equipment of urea peroxide

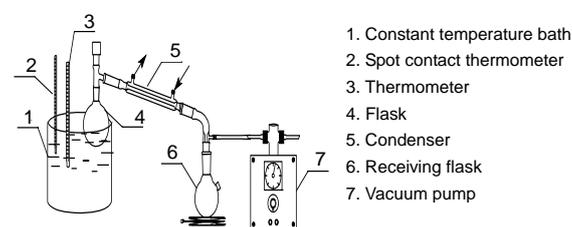


图 2 蒸馏母液装置示意图
Fig.2 Distillation equipment of remaining solution

3 过氧化尿素合成的适宜条件分析

影响过氧化尿素合成的主要因素有原料配比、反应

温度、反应时间、稳定剂种类及用量等. 以产品活性氧和收率为目标函数, 固定尿素加入量为 20 g, 分别加入浓度 30% 的过氧化氢和一定量的稳定剂, 进行过氧化尿素的合成实验.

3.1 物料对比对合成过氧化尿素的影响

以水杨酸为稳定剂(加入量为尿素质量的 0.5%), 在反应温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 50 min 的实验条件下, 改

变反应物过氧化氢和尿素的摩尔配比, 实验所得产品过氧化氢收率和活性氧含量见表 1. 从表可以看出, 随 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (摩尔比)的增加, 过氧化氢单程收率逐渐降低, 产品过氧化尿素的活性氧含量先增加后降低, 出现一峰值, 并在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为 1.1~1.3 时活性氧含量高于 16.40%. 综合产品收率和活性氧含量两方面考虑, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2=1.1:1$ 时最好.

表 1 物料对比对过氧化氢收率和产品活性氧含量的影响

Table 1 Effect of molar ratio of reactants on H_2O_2 yield and reactive oxygen content in product

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
H_2O_2 yield in single run (%) ¹⁾	54.37	54.08	53.21	51.23	50.22	46.16	44.81	43.27	40.11
Reactive oxygen content (%) ²⁾	15.50	15.91	16.01	16.38	16.41	16.57	16.55	16.22	16.00

Note: 1) The mass of H_2O_2 in dry product compared to the total addition H_2O_2 as reactant; 2) The mass percentage of O_2 in dry product.

3.2 反应温度对合成过氧化尿素的影响

由 0 和 10°C 尿素-过氧化氢-水三元相图^[6]可知, 反应温度越低, 产品过氧化尿素的溶解度就越低, 因此降低反应温度有利于提高产品收率. 表 2 是 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2=1.1:1$ (摩尔比)、稳定剂水杨酸加入量为尿素质量的 0.5%、反应时间 50 min、于不同温度下进行反应, 最后都在 10°C 冷却结晶, 过滤湿固相常温自然晾干所得产品的实验结果.

由表可以看出, 随反应温度升高, 由于 H_2O_2 的热分解增加, 使产品的活性氧含量和过氧化尿素的单程收率逐渐降低, 但在温度低于 30°C 时变化不明显, 40°C 以上时变化显著. 从产品活性氧含量和过氧化氢收率两方面考虑, 采用常温 25°C 左右反应, 反应后低温 10°C

冷却结晶可达到与低温反应近似相同的效果, 但前者可节省冷却消耗的能量.

3.3 反应时间对合成过氧化尿素的影响

反应温度 25°C 、物料摩尔比 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2=1.1:1$ 、稳定剂水杨酸加入量为尿素质量的 0.5% 条件下, 进行不同反应时间的过氧化尿素合成实验, 实验结束后, 反应体系在 10°C 冷却结晶, 过滤湿固相常温自然晾干, 所得产品的实验结果见表 3.

由表可以看出, 反应时间从 10 min 增加到 50 min 时, 产品的活性氧含量和过氧化氢的单程收率都增加, 当时间增加到 60 min 时, 活性氧含量和过氧化氢的单程收率却都降低, 由此可见反应时间 50 min 比较适宜.

表 2 反应温度对产品活性氧含量、过氧化氢单程收率和分解率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on reactive oxygen content in product, H_2O_2 yield in single run and H_2O_2 decomposition rate

$T(^{\circ}\text{C})$	10	15	20	25	30	40	50	60
Reactive oxygen content (%)	16.50	16.48	16.44	16.42	16.41	16.21	15.55	14.23
H_2O_2 yield in single run (%)	51.01	50.31	50.26	50.22	50.19	48.56	40.39	33.26
H_2O_2 decomposition rate (%) ¹⁾	0.79	0.82	0.89	0.90	0.92	2.77	3.56	4.78

Note: 1) The mass of decomposed H_2O_2 compared to the total addition of H_2O_2 as reactant in percentage.

表 3 反应时间对过氧化氢单程收率、分解率及产品活性氧的影响

Table 3 Effect of reaction time on H_2O_2 yield in single run, H_2O_2 decomposition rate and reactive oxygen content in product

$t(\text{min})$	10	15	20	25	30	40	50	60
Reactive oxygen content (%)	15.50	15.58	15.59	15.78	16.01	16.41	16.41	16.23
H_2O_2 yield in single run (%)	41.01	42.31	43.26	45.22	46.19	48.56	50.22	49.41
H_2O_2 decomposition rate (%)	0.33	0.42	0.49	0.50	0.52	0.71	0.90	1.18

3.4 稳定剂对合成过氧化尿素的影响

过氧化氢极易受微量金属离子的影响而分解, 因此在过氧化尿素合成过程中, 需加入一种能与金属离子络合的稳定剂, 以防止过氧化氢分解. 在反应温度 25°C 、物料摩尔比 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2=1.1:1$ 、反应时间 50 min 的条件下, 选用不同稳定剂进行过氧化尿素的合成实验, 实验结束后将体系在 10°C 冷却结晶, 进行固液分离, 湿固相常温自然晾干, 分析其组成, 结果见表 4. 可以

看出, 不加稳定剂时过氧化氢的单程收率明显比加入稳定剂低, 这是由于在过氧化尿素合成过程中过氧化氢分解所致, 稳定剂水杨酸加入量为尿素质量的 0.5% 时, 过氧化氢收率和产品活性氧含量最高, 而在相同稳定剂用量情况下, 磷酸二氢钾、酒石酸钾钠、柠檬酸 3 种稳定剂均不及水杨酸, EDTA 与水杨酸接近, 因此水杨酸和 EDTA 作为过氧化尿素合成过程中的稳定剂比较适宜, 本实验以水杨酸为稳定剂.

表 4 稳定剂种类及其用量对过氧化氢单程收率及产品活性氧的影响

Table 4 Effects of stabilizing agent type and quantity on H₂O₂ yield in single run and reactive oxygen content in product

Stabilizing agent type	None	Salicylic acid				KH ₂ PO ₄	EDTA	Sodium potassium tartrate	Citric acid
Portion (%) ¹⁾	0	0.3	0.5	1.0	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
H ₂ O ₂ yield in single run (%)	40.01	48.56	50.31	50.30	49.96	48.83	50.11	48.33	48.54
Reactive oxygen content (%)	15.21	16.32	16.41	16.40	15.66	16.44	16.55	16.01	16.32

Note: 1) The mass percentage of stabilizing agent compared to urea added.

从以上分析可知, 以浓度 30% 的双氧水和尿素为原料合成过氧化尿素的适宜条件为: 原料摩尔比 H₂O₂/CO(NH₂)₂=1.1:1, 反应时间 50 min, 反应温度常温, 稳定剂选用水杨酸, 其加入量为原料尿素质量的 0.5%.

4 CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O 体系相图及应用

4.1 CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O 体系相图

过氧化尿素合成后剩余母液中过氧化氢的质量含量一般在 16% 左右, 从工业生产考虑, 必须加以利用. 由于温度升高时 H₂O₂ 易分解, 因此对母液进行减压蒸馏浓缩是减少母液中 H₂O₂ 分解的有效措施. 目前文献[6]已报道 0, 10, 25 °C 时 CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O 体系的相平衡数据, 但还未见较高温度的相平衡数据实验. 为此本研究从实际可操作减压温度出发, 对该体系 50 °C 时的相平衡数据进行了测定. 测定方法见文献[7], 该体系的相平衡时间为 4 h, 测定结果见表 5.

表 5 CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O 三元体系液相平衡数据

Table 5 Phase equilibrium data of CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O system at 50 °C

Solution (% , ω)		Wet solids (% , ω)		Equilibrium solid phase
Urea	H ₂ O ₂	Urea	H ₂ O ₂	
67.00	0	0	0	A
67.03	5.15	81.90	3.10	A
66.49	8.28	74.93	6.19	A
66.76	8.63	79.28	5.50	A
65.10	13.21	79.34	8.01	A
64.38	15.94	68.72	17.08	A+B
64.01	16.07	63.83	29.84	A+B
63.65	15.81	64.08	20.71	A+B
63.81	15.94	72.95	17.50	A+B
63.83	15.67	63.28	23.87	A+B
57.10	16.60	60.97	29.16	B
52.10	17.31	55.96	25.83	B
46.59	19.78	55.64	29.85	B
40.84	23.81	54.77	30.66	B
33.33	29.83	50.93	33.33	B
29.96	35.21	46.26	35.37	B

Note: A, urea peroxide; B, urea.

图 3 为利用 10 °C 时文献值和 50 °C 时实验值所绘 CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O 体系相图的叠加. 其中 DFG 区、CEF 区、CDF 区分别是 50 °C 时部分过氧化尿素的结晶区、尿素结晶区和过氧化尿素与尿素的共结晶区; 其中 DF'G' 区、CE'F' 区、CDF' 区分别是 10 °C 时部分过氧化尿素的结晶区、尿素结晶区和过氧化尿素与尿素的共结

晶区. 图中点 A 为过氧化尿素[CO(NH₂)₂·H₂O₂]的组成点, 点 N 为合成过氧化尿素后的剩余母液组成点, 点 M 为母液 N 减压蒸发后的浓缩液组成点, 点 Q 为浓缩液 M 冷却到 10 °C 析出固相后的母液组成点, 点 S 为母液 N 减压蒸发的蒸出液组成点.

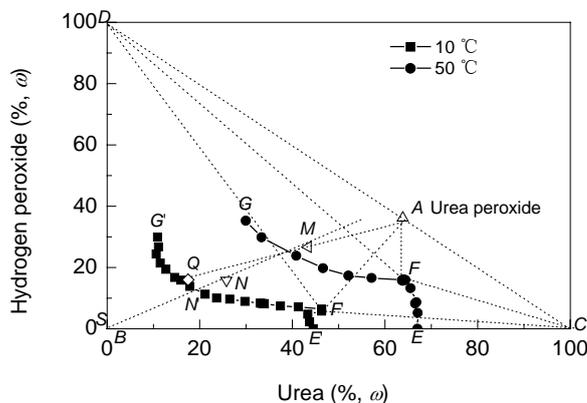


图 3 10 °C 和 50 °C 时 CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O 三元体系相图
Fig.3 The phase diagram of CO(NH₂)₂-H₂O₂-H₂O at 10 °C and 50 °C

4.2 过氧化尿素合成后剩余母液的利用

实际合成过氧化尿素后的母液组成为: 过氧化氢 15.80%, 尿素 25.70% (在图 3 中可用点 N 表示); 取 100 g 在 50 °C, 0.099 MPa (真空度) 条件下进行减压蒸馏实验, 蒸发 1 h 后无液滴流出, 停止蒸发. 分别对蒸出液 S 和浓缩液 M 进行分析, 结果见表 6.

由表可以看出, 母液蒸发过程中 (N→M) 过氧化氢分解损失率为 2.62%, 尿素的分解损失率为 1.11%, 二者分解损失量都较少, 蒸出液 S 中过氧化氢含量为 1.02% (由于该组成点在相图上与水的组成点 B 非常接近, 故未画出), 可经过处理排放或作为消毒水使用. 从相图可以看出, 组成点 S, N, M 在同一直线上. 对 M 浓缩液降温冷却到 10 °C, 分离可得过氧化尿素 29.48 g, 液相 27.89 g (组成点 Q). 从相图分析可知, 补加适量尿素于 Q 母液中可使体系点落在 MNS 线上 N' 点, 对该点进行类同 N 母液的操作, 可实现合成过氧化尿素后母液的合理利用. 上述实验数据点在相图上的变化规律与理论分析是一致的, 说明利用该体系相图进行生产的理论指导是可行的.

表6 合成过氧化尿素后母液循环使用的实验结果

Table 6 Experimental result of recycling utilization of the solution after urea peroxide synthesis

Mother liquor	Composition of mother liquor (% , ω)			Mass of mother liquor (g)	Operation process	Crystallization of solid urea peroxide (g)	Decomposition rate of H_2O_2 (%)	Decomposition rate of urea (%)
	H_2O_2	$CO(NH_2)_2$	H_2O					
<i>N</i>	15.81	24.80	59.40	100	<i>N</i> → <i>M</i>			
<i>M</i>	26.20	43.00	30.80	57.00	<i>M</i> → <i>Q</i>	29.48	2.62	1.11
<i>S</i>	1.02	0	98.98	42.40				
<i>Q</i>	15.44	18.78	65.82	27.89	<i>Q</i> → <i>N'</i>			

5 结论

(1) 以 30% 的过氧化氢和尿素为原料制备过氧化尿素的适宜条件为: 原料摩尔比 $H_2O_2/CO(NH_2)_2=1.1:1$, 反应时间 50 min, 反应温度常温, 稳定剂选用水杨酸, 其加入量为原料尿素质量的 0.5%.

(2) 合成过氧化尿素后的母液可通过减压蒸馏实现循环利用, 此过程中过氧化氢的分解率较低.

(3) 依据 10 和 50 °C 时 $CO(NH_2)_2-H_2O_2-H_2O$ 体系相图分析表明, 实现过氧化尿素湿法生产封闭循环是可行的.

参考文献:

- [1] 吴天天, 苏婷婷, 姜恒. 合成过氧化尿素之稳定剂研究 [J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 15(1): 25-27.
- [2] 孙晓然, 唐桂芬. 过氧化氢脲制备新工艺 [J]. 河北理工学院学报, 2001, 23(1): 59-61.
- [3] 欧阳贻德, 唐正姣, 何寿林, 等. 过氧化尿素的制备及其稳定剂的研究 [J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(8): 35-36.
- [4] 谢毅, 张文昭. 过氧化尿素的研制与用途 [J]. 化工时刊, 1998, 12(3): 33-35.
- [5] 张翀, 沈小平, 王强. 过氧化氢脲合成方法的研究 [J]. 湖北化工, 2000, (4): 13-14.
- [6] 赵红坤, 赵丽, 曾之平, 等. 尿素-过氧化氢-水三元相图研究 [J]. 化学世界, 1999, (4): 211-214.
- [7] 曹吉林, 白鹏, 王世昌, 等. 25 °C 和 100 °C 时 $H_3BO_3-Na_2SO_4-NaCl-H_2O$ 体系相平衡的研究 [J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(1): 1-4.

Synthesis of Solid Disinfectant Urea Peroxide by Hydro-processes

CAO Ji-lin, LI Meng-qing, TAN Zhao-yang, LU Yu-wei, GAO Jie

(Chemical Engineering School, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: By means of the study on the effects of molar ratio of hydrogen peroxide to urea, reaction temperature and time, type and quantity of stabilizing agent on preparation of urea peroxide by hydro-processes, the suitable synthesis conditions of urea peroxide have been determined. They are molar ratio of hydrogen peroxide to urea 1.1:1, reaction temperature below 30 °C, reaction time 50 min, stabilizing agent salicylic acid and its quantity 0.5% of urea. Carrying out these conditions is easier than those reported in the literature, and the loss of hydrogen peroxide in the preparation process of urea peroxide is also lower. In accordance with the utilization of remaining solution containing hydrogen peroxide after preparing urea peroxide, a new technology, namely vacuum distillation process, is proposed to realize recycling utilization of remaining solution. On the basis of phase diagram analysis of urea-hydrogen-peroxide-water system, the new technology is further discussed.

Key words: urea peroxide; hydrogen peroxide; urea; solid disinfectant; phase equilibrium; synthesis