

## 15℃时 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 四元体系相平衡

张朝, 郭康宁, 曹吉林

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

**摘要:** 为了改进过氧化尿素合成的生产工艺, 采用等温法测定了 15℃时 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 四元体系及其三元子体系 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 和 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的相平衡数据, 依据所绘相图分析, 结合热重和 XRD 表征, 得出实验条件下 NaCl 和尿素能形成新的加合物 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl, 其热稳定性比纯尿素高. 根据相图计算, 15℃时 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系合成过氧化尿素的适宜条件范围较宽, 在母液不利用的情况下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的收率为 58.08%; 而在 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中, NaCl 对过氧化尿素形成没有盐析效应.

**关键词:** 过氧化尿素; 氯化钠; 过氧化氢; 相平衡; 加合物

**中图分类号:** TQ123.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)01-0074-05

### 1 前言

过氧化尿素是尿素和过氧化氢形成的加合物, 是近年来开发的一种重要的精细化工产品. 过氧化尿素具有杀菌广谱、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<sup>[1-3]</sup>. 作为一种固体氧化剂和氧源提供试剂, 过氧化尿素可广泛用于漂白、纺织、废物处理、日用化工、医药、农业、养殖业等领域<sup>[4]</sup>.

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<sup>[5-8]</sup>, 该工艺理论上 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和尿素 1:1 (摩尔比)就可结合生成固体过氧化尿素, 但因 2 种物质受溶解度和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不稳定极易分解的影响, 限制了过氧化尿素生产工艺的制定. 尿素和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加合形成过氧化尿素后, 剩余母液中所含部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和尿素的循环利用始终是该工艺的一个关键问题. 虽然采用传统的减压蒸发浓缩可实现该母液的循环<sup>[9]</sup>, 但不可避免地产生原料浪费, 特别是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的损失.

本工作提出用 NaCl 盐析法降低母液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和尿素的工艺设想, 其理论基础是 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 相图, 对此四元体系至今还未见研究报道. 为减少 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解损失, 过氧化尿素合成温度不宜过高, 本工作在 15℃下, 对 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 四元体系及所含三元子体系 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 进行了相平衡数据测定和相图分析. 其中, 三元体系 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 相平衡至今尚未见研究报道; 三元体系 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的报道<sup>[10]</sup>只限于 0, 10 和 50℃.

### 2 实验

#### 2.1 化学试剂

实验所用尿素、NaCl 及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均为分析纯试剂, 水为去离子水.

#### 2.2 实验装置及实验方法

溶解度测定实验装置见图 1, 测定相平衡的玻璃管 5 (容积 30 mL) 浸在温度控制精度为 ±0.1℃ 的恒温水浴中, 玻璃管口用搅拌棒上带有的橡皮盖封闭, 以避免相平衡实验过程中管内水分挥发.

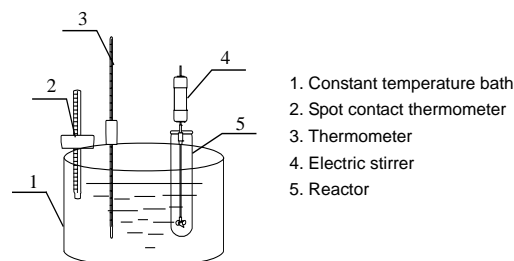


图 1 测定过氧化尿素溶解度实验装置

Fig.1 Experimental apparatus for measurement of sodium urea peroxide solubility

实验时先将水浴温度控制在设定值, 然后将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、尿素和 H<sub>2</sub>O (四元体系测定时还需加 NaCl) 按一定配比加入玻璃管 5 中, 开动搅拌, 达到平衡时停止搅拌, 使玻璃管内的液固相静置分层, 然后分别取出清液和湿固相进行分析. 实验表明相平衡时间为 5 h.

#### 2.3 分析测试方法

XRD 采用日本理学 D/MAX2200 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 K $\alpha$  射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA) 测定, TG 用美国 Perkin-Elmer DTA 1700 型差热分析仪测定, 尿素含量采用甲醛法滴定<sup>[11]</sup>, NaCl 含量采用莫尔法确定, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量采用高锰酸钾滴定, 水含量用差减法计算, 固相确定采用湿渣法.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 15 °C 时 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 三元体系溶解度数据及相图

表 1 为 15 °C 时 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 三元体系溶解度数据, 根据表 1 绘制相图如图 2.

表 1 15 °C NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 三元体系溶解度数据

Table 1 The solubilities of NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 15 °C

Composition of liquid phase (%, ω)		Wet residue of solution (%, ω)		Equilibrium solid phase
NaCl	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	NaCl	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
1.53	51.62	1.42	68.75	U <sup>1)</sup>
11.06	46.50	7.21	69.32	U
13.64	42.75	9.11	65.10	U
14.01	42.98	33.21	57.87	U+UL <sup>2)</sup>
14.45	43.27	29.43	45.32	U+UL
17.43	36.33	26.37	39.49	UL
18.03	33.74	29.28	38.09	UL
19.89	25.59	40.05	33.14	L <sup>3)</sup> +UL
20.16	25.55	68.6	13.48	L+UL
21.73	19.46	68.25	8.06	L
23.72	11.17	66.52	7.05	L
25.97	2.33	79.80	1.23	L
0.00	48.00			U
35.70	0.00			L

Note: 1) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 2) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:NaCl; 3) NaCl.

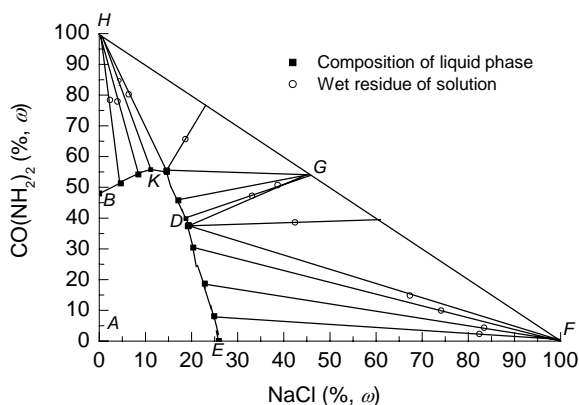


图 2 15 °C 时的 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O 体系相图

Fig.2 Phase diagram of CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O system at 15 °C

由图 2 可知, 15 °C 时 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O 三元体系存在 2 个共饱点、5 个结晶区. 点 K 为 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 的共饱点, D 为 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 和 NaCl 的共饱点. 5 个结晶区分别为: CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 结晶区 BKH, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 与 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的结晶区 KHG, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 的结晶区 KGD, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 和 NaCl 的共结晶区 GDF, NaCl 的结晶区 DEF. 由相图分析确定 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 为目前尚未报道过的加合物, 对其进行表征分析.

#### 3.2 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 加合物的热重和 XRD 分析

图 3 为加合物 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 的热重分析图谱, 由图可看出, 在温度低于 160 °C 时该加合物没有失重,

600 °C 后产品不再发生变化, 此时的失重率为 57%. 由于此物质含有水分, 所以失重过高, 由此计算此加合物的组成比例为 1:1. 尿素的分解温度是 132.7 °C<sup>[12]</sup>, 加合物的分解温度高于纯尿素, 说明 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 NaCl 形成的加合物提高了尿素的稳定性.

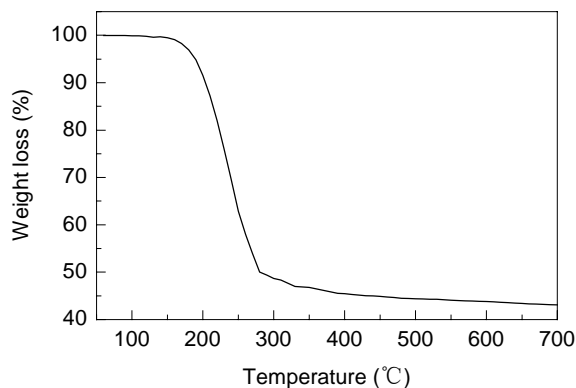


图 3 加合物 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 的热重分析图

Fig.3 TG curve of CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl additive

图 4 为 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 加合物的 XRD 谱图. 由 MDI Jade 查得尿素的 XRD 衍射峰 2θ 分别为 22.138, 24.568, 29.250; NaCl 的 XRD 衍射峰 2θ 分别为 27.428, 29.039, 31.384, 48.281. 与加合物 XRD 谱图比较可发现, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 加合物是不同于尿素和 NaCl 的一种新结构物质. 由 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O 体系相图和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 的热重分析图谱可以看出, 此加合物中 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 NaCl 摩尔比为 1:1, 两者通过配位作用形成加合物. 实验发现此加合物极易吸潮.

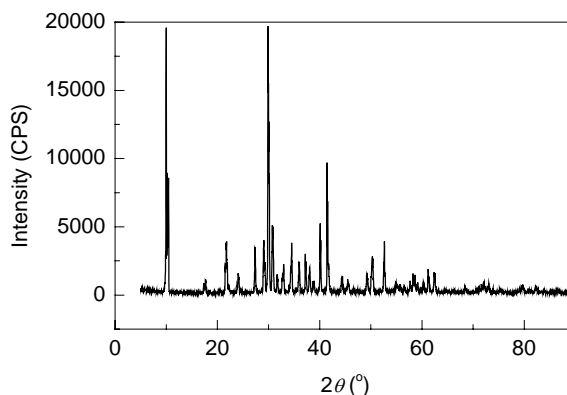


图 4 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl 加合物的 XRD 谱

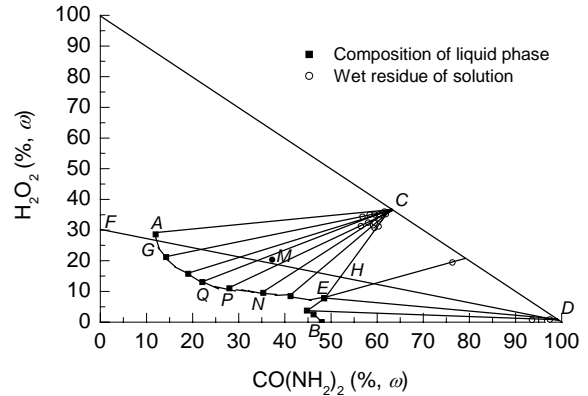
Fig.4 XRD pattern of CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl additive

#### 3.3 15 °C 时 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 三元体系溶解度数据及相图

表 2 为 15 °C 时平衡液相中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量较低时 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 三元体系部分溶解度数据, 根据表 2 绘制相图如图 5.

表2 15℃时的CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系相平衡数据Table 2 The phase equilibrium data of CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 15℃

Composition of liquid phase (% , ω)		Wet residue of solution (% , ω)		Equilibrium solid phase
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
46.21	2.54	93.55	0.78	U <sup>1)</sup>
44.76	3.78	96.89	0.34	U
48.56	7.76	97.47	0.87	U+UH
48.48	7.74	72.54	14.21	U+UH
48.51	7.73	76.34	19.39	U+UH
44.95	7.53	60.32	31.17	UH
41.24	8.45	59.47	30.67	UH
38.18	8.87	59.15	31.48	UH
35.32	9.49	59.52	32.27	UH
30.87	10.06	58.04	32.44	UH
28.01	10.98	60.50	33.50	UH
25.24	11.62	56.51	31.25	UH
22.09	13.01	60.52	35.13	UH
19.08	15.73	58.37	34.97	UH
16.59	18.24	59.48	35.01	UH
14.25	21.13	56.82	34.37	UH
12.76	24.07	61.62	35.98	UH
11.99	28.58	61.91	35.14	UH
48.00	0.00			U

Note: 1) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.图5 15℃时的CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系相图Fig.5 Phase diagram of CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 15℃

由图5可知, 15℃时CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O三元体系存在1个共饱点、3个结晶区. 点E为CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>和CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的共饱点. 3个结晶区分别为: CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结晶区ACE, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>的共结晶区DEC, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>的结晶区BDE.

表3 15℃时NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系相平衡数据Table 3 The phase equilibrium data of NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 15℃

Composition of liquid phase (% , ω)			Composition of liquid phase [g/100 g dry salt] <sup>1)</sup>			Wet residue of solution (% , ω)			Equilibrium solid phase
NaCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	NaCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
1.13	7.28	51.19	1.89	12.21	67.79	0.86	17.49	57.90	U+UH
4.93	7.04	49.23	8.05	11.50	63.39	4.70	19.45	55.18	U+UH
8.92	7.05	48.89	13.75	10.87	54.19	5.46	16.51	60.87	U+UH
10.94	7.15	49.25	17.47	10.32	48.49	7.07	18.14	60.14	U+UH+UL
10.63	6.91	49.66	17.21	10.30	48.80	7.72	5.37	64.81	U+UH+UL
10.71	7.08	49.52	15.75	10.41	48.57	10.79	19.63	56.85	U+UH+UL
12.17	6.00	49.00	18.11	8.93	48.88	10.13	5.09	73.21	U+UL
12.15	3.07	47.07	20.00	5.05	60.53	33.51	1.64	43.71	U+UL
14.14	0.39	45.57	21.53	0.59	66.38	29.23	2.91	55.47	U+UL
13.08	7.56	46.25	19.55	11.30	49.49	14.16	15.18	52.38	UL+UH
13.63	7.95	42.67	21.21	12.37	55.65	23.3	10.44	49.48	UL+UH
15.03	8.58	39.73	24.29	13.87	57.89	19.28	12.86	45.77	UL+UH
16.17	9.39	36.94	26.08	15.01	60.01	10.18	18.76	43.66	L+UL+UH
16.21	9.34	36.74	26.01	14.99	60.53	36.65	6.72	38.58	L+UL+UH
16.42	9.02	36.99	25.99	15.03	60.18	47.13	4.02	16.46	L+UL+UH
16.80	6.92	37.54	30.78	12.69	63.24	46.96	4.39	16.25	UL+L
16.14	9.65	30.65	34.67	10.61	77.18	41.62	6.17	35.71	UL+L
18.37	3.79	32.65	38.64	7.97	82.46	42.13	1.68	27.64	UL+L
20.73	5.92	23.765	41.52	5.03	98.37	56.33	2.80	20.00	UL+L
20.48	0.29	27.71	43.37	1.87	106.28	48.02	0.20	30.23	UL+L
15.25	9.50	36.38	26.48	16.49	63.58	10.13	18.80	43.63	UH+L
16.50	9.75	32.93	28.70	16.96	68.97	12.86	19.14	42.71	UH+L
16.98	9.62	31.07	32.15	18.21	73.39	35.88	13.61	34.92	UH+L
17.30	11.47	28.57	32.17	20.00	74.40	80.11	2.93	15.25	UH+L
17.98	13.07	26.39	31.25	22.76	74.10	17.41	21.27	41.68	UH+L
16.92	15.27	23.17	32.10	26.73	80.62	13.42	22.53	40.33	UH+L
16.57	16.71	19.77	31.22	31.61	88.49	10.37	24.17	37.03	UH+L
19.28	17.02	16.58	31.55	34.37	89.10	47.00	12.19	13.07	UH+L
14.99	20.36	15.40	29.54	40.11	97.05	11.08	25.52	31.75	UH+L
15.54	23.03	13.33	29.95	44.37	92.67	10.66	25.99	32.72	UH+L
11.67	21.63	14.60	24.35	45.17	108.76	7.96	26.84	32.24	UH+L
0.00	48.56	7.76	0.00	10.72	77.56				
14.01	0.00	42.98	24.12	0.00	75.47				
19.89	0.00	25.59	43.77	0.00	119.88				

Note: 1) Composition of liquid phase except water.

### 3.4 15 °C 时 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 四元体系溶解度数据及相图

表3为15 °C时平衡液相中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含量较低时NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O四元体系部分溶解度数据, 根据表3绘制对应的相图如图6所示, 其中图6(a)是水图, 图6(b)是干盐图。

由图6(b)可知, 15 °C时CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系存在2个共饱点、4个结晶区。点E为CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

与NaCl和CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl的共饱点, 点F为CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>和CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl的共饱点。4个结晶区分别为: CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>结晶区ABFC, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl结晶区EFCD, NaCl结晶区EDNG, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结晶区BFEG。图6(b)表明CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NaCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>三者没有形成加合物, NaCl的加入对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的盐析效应不明显。

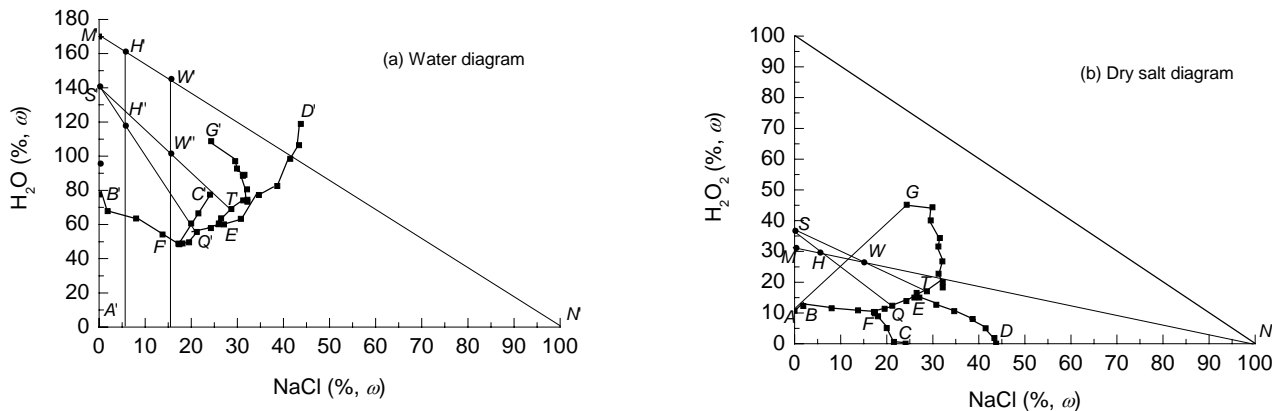


图6 15 °C 时 NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系相图  
Fig.6 Phase diagrams of NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 15 °C

### 3.5 合成过氧化尿素的相图分析

以30%的双氧水和尿素为原料, 利用15 °C时CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O三元体系相图进行过氧化尿素合成的分析, 进料点一定在直线DF上(见图5), 连接溶解度曲线上的点和C点必与DF相交, 根据杠杆规则, 曲线点到交点的长度与交点到C点的长度比越大, 过氧化尿素的收率越高。经过逐点计算, 可知点Q, P, N的过氧化尿素收率基本相同。因此, 15 °C时生产过氧化尿素的最佳进料配比为CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:0.51。取M点进料, 进料量为1 kg(其中尿素为0.3687 kg, 30%过氧化氢为0.625 kg)时, 按照杠杆规则, 得到的固相与液相的质量比为0.431, 实际可合成过氧化尿素0.3012 kg, 以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为关键反应物, 可得出H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的收率为58.08%, 此即为15 °C时生产过氧化尿素的最佳收率, 可用于指导过氧化尿素的工业生产。

按15 °C时三元体系最佳条件配比反应, 反应后的母液理论上总质量为0.6988 kg, 含CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>为25.24%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为11.62%, 在NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O四元体系干盐图和水图上分别为点M和M'。三元体系中的固相点在四元体系中为S[如图6(b)]。

向母液中加入NaCl, 随着NaCl加入量增大, 体系

点沿着MN由M向N移动。如图6(b)所示, 当体系点移动到H时, 水图上相应水值点H'高于饱和水值H'', 此时溶液未达饱和状态。同理, 当体系点移动到W时, 水图[图6(a)]上相应水值点W'高于饱和水值W'', 此时溶液仍未达饱和状态。经逐点考察溶液都未达到饱和状态, 所以NaCl的加入并不能起到盐析的作用。

## 4 结论

(1) 实验测定了15 °C时NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O两个三元体系和NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O四元体系的溶解度数据, 并依据绘制的相图分析了结晶区和共饱点, 结果表明, NaCl和CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>可形成摩尔比为1:1的加合物CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NaCl, 该加合物的热稳定性比纯尿素高。

(2) 依据相图分析可知, 尿素与30%(w)的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成过氧化尿素15 °C时适宜配比范围较宽, 在合成母液不利用的情况下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>最佳收率为58.08%, 此即为15 °C时生产过氧化尿素的最佳收率, 可用于指导工业中过氧化尿素的生。

(3) 在NaCl-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O四元体系中NaCl对过氧化尿素的制备没有盐析效应。

## 参考文献:

- [1] 沈来. 过碳酸酰胺产品特性及其应用 [J]. 化工中间体, 2001, (9): 13-16.
- [2] 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.
- [3] 方正东, 邹光中, 肖凡. 过碳酸铵的合成及其稳定性研究 [J]. 化工生产与技术, 2004, 11(3): 10-13.
- [4] 王安奇, 唐少红. 稳定、高活性氧含量的过氧化尿素的制备、应用及发展前景 [J]. 辽宁化工, 2001, 30(9): 414-416.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 宋怀俊, 唐亮, 陈红丽, 等. 过氧化尿素工艺条件优化 [J]. 贵州化工, 2006, 31(1): 13-15.
- [8] 张翀, 沈小平, 王强. 过氧化尿脲合成方法的研究 [J]. 湖北化工, 2000, (4): 13-14.
- [9] 曹吉林, 李梦青, 谭朝阳, 等. 固体消毒剂过氧化尿素湿法合成 [J]. 过程工程学报, 2005, 5(5): 517-520.
- [10] 赵红坤, 曾之平, 曹漫祥, 等. 尿素-过氧化氢-水三元相图研究 [J]. 化学世界, 1999, (4): 211-214.
- [11] 王美兰, 贺萍, 许卉, 等. 甲醛法测定尿素总氮含量的若干问题 [J]. 大学化学, 2002, 17(6): 35-37.
- [12] 曹吉林, 刘秀伍, 薛丽静, 等. 25 °C 和 35 °C 时  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$  三元体系相平衡研究 [J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5): 864-868.

Phase Equilibrium of Quaternary  $\text{NaCl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  System at 15 °C

ZHANG Chao, GUO Kang-ning, CAO Ji-lin

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

**Abstract:** In order to improve the synthesis production process of urea peroxide, the phase equilibrium data of quaternary  $\text{NaCl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  system and its subsidiary system of  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$  were measured at 15 °C by means of isotherm. The results of phase diagram analysis, thermogravimetry and X-ray diffraction indicated that sodium chloride and urea additive could form in this system, and the additive thermal stability was better than  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . The phase diagram calculation of ternary  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  system at 15 °C showed that the suitable conditions of urea peroxide synthesized from ternary  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  had a broad range, and sodium chloride had no influence on the formation of urea peroxide in the quaternary system. The yield of hydrogen peroxide was 58.08% if remaining solution was not used.  $\text{NaCl}$  did not have salting effect on the formation of urea peroxide in the system.

**Key words:** urea peroxide; sodium chloride; hydrogen peroxide; phase equilibrium; additive