

利用尿素和硝酸铵合成硝酸胍的研究

任晓红

(太化集团有限公司化肥厂, 山西 太原 030021)

摘要: 以尿素和硝酸铵为原料, 在催化剂的存在下合成硝酸胍。探讨了原料配比、反应时间、温度及催化剂的活性等参数对尿素转化率的影响, 得出适宜的工艺条件。该方法具有原料便宜易得、经济效益高等优点。

关键词: 尿素; 硝酸铵; 硝酸胍; 催化剂; 缩合反应

中图分类号: TQ 21 文献标识码: A 文章编号: 1004-7059(2003)01-0029-02

引言

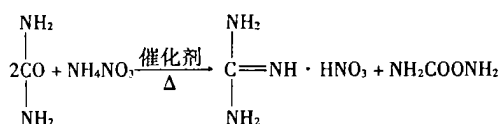
硝酸胍是一种用途广泛的化工原料, 它是生产磺胺脒、磺胺嘧啶等磺胺类药物和矿用炸药硝基胍的原料, 也用于制取碳酸胍及其它胍盐以及油漆工业、照相材料和消毒剂等方面。由于硝酸胍发出的光和热量少, 作为发射火药有其特殊的价值。

硝酸胍的制法各国有所不同, 日本和美国用双氰胺法制备, 德国采用直接法由氨基氰制取。无论哪种方法, 最初的原料都离不开石灰氮。由于石灰氮生产规模不大, 限制了胍盐的生产。我们根据有关资料, 对用尿素代替双氰胺制取硝酸胍进行了研究, 并取得了一些成效。

1 反应原理及工艺路线

1.1 反应原理

熔融态的尿素和硝酸铵在催化剂的作用下生成硝酸胍和氨基甲酸铵, 氨基甲酸铵在常压下分解为二氧化碳和氨气。



1.2 工艺路线

工艺流程示意图见图 1。

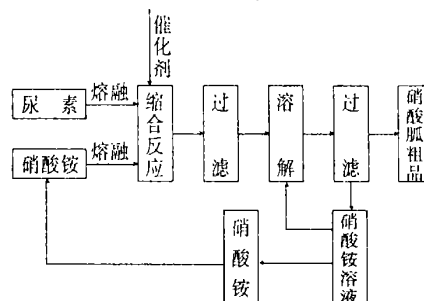


图 1 工艺流程示意图

本试验主要研究利用尿素和硝酸铵生产硝酸胍的最佳工艺条件, 即催化剂的选择、反应物料配比、反应时间、反应温度及催化剂的使用活性和再生问题。试验中尿素的用量设为恒定, 催化剂的加入量也恒定, 其它为变量。

2 试验部分

2.1 催化剂的选择

试验中选用了同分子不同结构的 2 种规格催化剂, 分别为 A 型和 B 型。

通过正交试验, 在反应温度、反应时间相同的情况下, 不同物料比的反应熔融产物中硝酸胍的含量测定见表 1(见第 33 页)。

试验中, 考虑其它因素, 配料比选用高配比。在高配比下, A 型催化剂的产率较 B 型催化剂的产率高, 同时考虑到后序催化剂再生问题, 试验选定用 A

收稿日期: 2002-09-17

作者简介: 任晓红, 女, 1966 年出生, 1988 年毕业于山西大学化学系, 现主要从事化工产品的研究开发及化工分析等工作。

型催化剂

表1 不同物料比反应物中硝酸胍的含量 %

物料比	1 1.1	1 1.35	1 1.45
A 型	45.09	45.06	46.92
B 型	42.69	44.17	45.01

2.2 配料比的选择

本试验反应是在硝酸铵始终过量、升温的条件下进行的, 因此硝酸铵的加入量直接影响反应进行的程度, 它一方面影响反应能否完全进行, 另一方面也影响后序硝酸铵的回收工作。

在催化剂一定的情况下, 试验结果如图2所示。

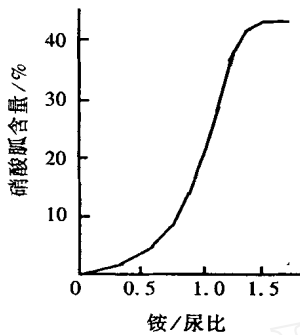


图2 配料比对结果的影响

从试验结果分析, 配料比选择在1 1.45为宜, 这样既可保证产率, 又可保证反应物的流动性, 同时又兼顾了后序硝酸铵的处理。

2.3 反应时间的选择

不同反应时间混合物中硝酸胍含量情况如图3。

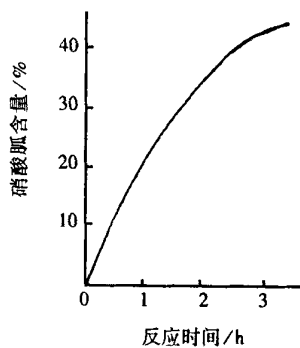


图3 反应时间对结果的影响

从图3可知, 反应时间超过2.5 h后, 硝酸胍含量基本趋于平衡, 故本试验确定反应时间为2.5 h。

2.4 反应温度的选择

试验结果如图4。

由图4可知, 并考虑到硝酸铵的分解温度210℃, 本试验确定反应温度范围为175℃~205℃。

2.5 催化剂活性的试验

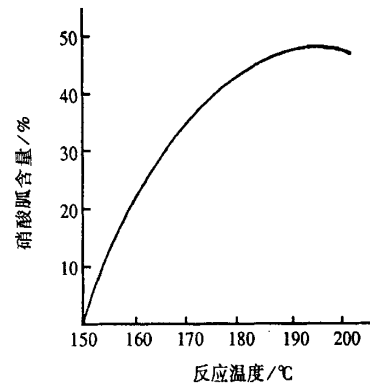


图4 反应温度对结果的影响

在正交试验基础上, 确定了最佳反应条件, 即催化剂选择A型, 反应物料配比尿/铵=1 1.45, 反应时间2.5 h, 反应温度175℃~205℃。在此条件下, 进行重复试验, 以确定催化剂的活性。试验结果如表2。

表2 催化剂的活性试验

序号	1	2	3	4	5	6	7
胍含量/%	45.26	44.65	44.61	45.14	44.61	43.74	43.00
产物总量/g	3.960	3.980	4.020	3.970	3.980	3.990	4.040

注: 反应物中尿素2.000 g, 硝酸铵2.900 g, 硅胶950 g。

分析上述结果, 催化剂的活性完全可以满足反应需求, 但当硝酸胍含量低于40%时, 需对催化剂进行再生处理。

2.6 催化剂的再生

催化剂经过多次使用后已达不到应有的活性, 需对其进行再生处理: 用熔融的硝酸铵或配有15%~20%尿素的硝酸铵混合物浸渍催化剂, 连同粘附在催化剂上的硝酸胍、硝酸铵以及副产品等同时被浸渍, 经过2次~3次后, 催化剂即可恢复活性。

3 结果与讨论

在最佳工艺条件下, 以尿素为基准计算硝酸胍的产率。当尿素的用量为2.000 g时, 产物一般为4.000 g左右, 硝酸胍含量46%左右, 硝酸胍的产率为92%。

反应中影响产率的因素是熔融物的升温速度, 反应越快达到反应温度, 其产生的副产物越少, 尿素的转化率越高。

催化剂的活性也是影响产率的主要因素, 当催化剂出现疲劳和失去相当大的活性时, 即产物中硝酸胍含量低于40%时, 应及时再生以保持其活性。

(下转第39页)

较大, 氢气消费量可观且具有显著经济效益的精细化工产品。氯碱企业由于氢气量富余且具备氢气纯度高、不含硫、催化剂不易中毒的优点, 在开发催化加氢产品方面占有得天独厚的优势, 一方面为富余的氢气找到了出路, 减少了排放氢气造成的损失; 另一方面又可以利用氢气生产高附加值的加氢产品, 从而进一步提高氯碱企业适应市场经济的竞争力。

参考文献:

- [1] 欧京阳, 王冬松 值得关注的氢气下游产品[J]. 中国氯碱, 2002(9): 25~ 28
- [2] 徐克勋 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] 孙乐芳, 张洪美 耗氢有机化学品探讨[J]. 氯碱工业, 2000(8): 18~ 22

Exploiting of Hydrogen Resource to Produce Hydrogenant Fine Chemical Products

L IU La-cheng

(Yangquan Chlor-Alkali Co L td , Shanxi Yangquan 045000, China)

Abstract: This paper introduces that the by-product hydrogen from chlor-alkali enterprises can be exploited to produce fine chemical products, such as aniline, *p*-aminophend, cyclohexylamine, 2-aminopropane, methylisobutyl ketone and so on. The application, producing process, hydrogen consumption and market prospect of these products are also discussed

Key words: hydrogen; hydrogenant product; production method; fine chemical product

(上接第 33 页)

4 结论

利用尿素和硝酸铵制取硝酸胍在优选的工艺条件下是可行的, 其产率达到了预期的目的。粗产品可由结晶法提纯, 硝酸胍的含量可达到一级品的标准。硝酸铵水溶液可在达到饱和时浓缩结晶重新回到系统使用。

参考文献:

- [1] THOMA Mathias Guanidine nitrate from a mixture

of urea and ammonium nitrate[P]. DE 3236221. 1984-04-05.

- [2] Fertilizer (Planning and Dearthment) India L td A reactor for use in the manufacture of guanidine nitrate from a mixture of urea and ammonium nitrate [P]. N 153346, 1984-07-07.
- [3] 化学工业部科学技术情报所. 化工产品手册, 有机化工原料(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. 560

Study on Synthesis of Guanidine Nitrate from Urea and Ammonium Nitrate

REN Xiao-hong

(Chemical fertilizer Plant of Taiyuan Chemical Industry Group Co L td , Shanxi Taiyuan 030021, China)

Abstract: The method of synthesis guanidine nitrate from urea and ammonium nitrate in the presence of catalyst is described in this paper. The effect of proportions of raw materials, reaction time, temperature, activity of catalyst and other parameters on the conversion of urea are investigated. The most favorable process conditions is obtained, which has advantages of economic raw materials and high benefit.

Key words: urea; ammonium nitrate; guanidine nitrate; catalyst; polymerization