



反应器设计为螺旋管型式,一方面可以节省空间,便于反应温度的控制;另一方面,通过控制反应器内流体接近于湍流状态,破坏造成结晶的条件,从而减少甚至避免由于结晶堵塞反应器的情况发生。实验采用的流程如图 1 所示。

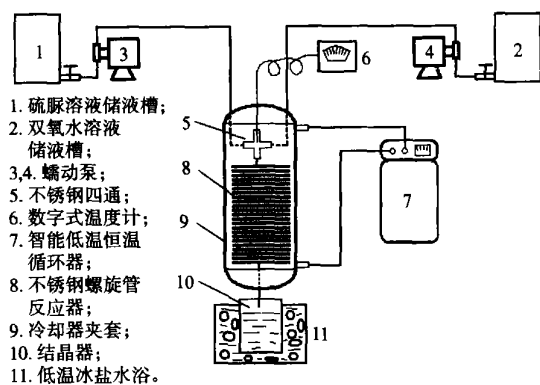


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow sketch of experimental set-up

### 1.3 原料与仪器

工业硫脲,河南中原化工厂提供;30%双氧水,分析纯,北京化工厂;B T01-YZ1515 型蠕动泵(天津市协达电子有限公司);DTY-8A 型智能恒温循环器(北京市德天佑科技有限公司);UV-2100 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)。

### 1.4 实验步骤

称取一定量的硫脲溶于适量水中,置于储槽 1 中;配制一定浓度的双氧水溶液置于储槽 2 中。将硫脲溶液和双氧水溶液分别由两台蠕动泵 3,4 输送,在四通 5 处混合,混合处的温度由数字式温度计 6 显示,混和物边反应边进入螺旋管反应器 8 中进行反应,反应放出的热量由智能低温恒温循环器 7 提供的冷冻循环液经过换热夹套 9 迅速移走,反应混和物则从反应器进入结晶器 10,在冰盐浴 11 中冷却结晶。低温恒温循环器内循环液温度控制在 2 左右。反应混合物在结晶器中冷却结晶 30~40 min,然后真空抽滤得到大的晶体,并用冷水洗涤一次,在 55℃ 下烘干,分析。

按照上述实验步骤,本文主要考察了原料流量、原料浓度和助剂碳酸氢铵加入量对产品收率和质量的影响,并优选出了合适的工艺条件。

### 1.5 产品分析方法

二氧化硫脲和硫脲含量采用紫外分光光度法同时测定<sup>[9]</sup>;产品中硫酸盐含量采用国家专业标准 ZBG 13003-90 进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 进料流量的选择

硫脲与双氧水的反应速度较快,反应过程中放出大量的热,所以两种原料一旦混合将快速反应并释放热量,严格控制两种原料的流量不仅可以控制适当的反应时间,而且对产品的收率和质量都有利。实验考察了混合物流量对反应结果的影响,结果如表 1 所示。实验中采用较大量的冷冻液经由夹套强制循环,冷冻量充足,可以使反应温度维持在 10℃ 以下;所用硫脲溶液质量分数初步确定为 10%,双氧水为 30%;双氧水与硫脲的摩尔比约为 2:1。

表 1 进料流量对 TD 收率和质量的影响

Table 1 Effect of feed rate on yield and purity of TD

硫脲体积流量 / (mL/min)	TD 收率 / %	TD 质量分数 / %
45	—	—
50	65.5	95.2
55	73.3	96.8
60	78.6	97.9
65	74.4	97.1
70	70.2	95.3

从表 1 可以看出,硫脲体积流量为 45 mL/min 时,从反应液中结晶出来的 TD 较多,最终堵塞管式反应器;流量为 60 mL/min 时,TD 粗品的收率和纯度都较高。由于 TD 在水中的溶解度不大,所以流量太低时,反应液在管中停留时间过长,结晶量增大,结晶速度较快最终将管式反应器堵塞;流量过大时,原料在混合处的反应剧烈,局部放热量大且不能快速移走,导致副反应增加,TD 收率和纯度都降低。

### 2.2 原料浓度的选择

对于该合成反应来说,低原料浓度可获得较多 TD,但稀溶液会增大 TD 在母液中的损失量;高浓度的原料在混合处反应剧烈,热量无法快速移走,会造成副反应增多,且 TD 容易从反应液中结晶析出堵塞管路。因此,原料浓度存在最佳值。实验中维持反应液温度在 0~10℃ 之间、硫脲流量为 60 mL/min、硫脲质量分数为 10%、双氧水与硫脲的摩尔比为 2 的情况下,实验考察了不同双氧水浓度对 TD 收率和质量的影响,结果如表 2 所示。

由表 2 可见,用质量分数 20% 的双氧水所得产品 TD 质量分数最高,达到 99.1%。这说明此条件

下,反应效果较好,不仅副反应少,产品中硫酸盐质量分数达到最低值,而且产品收率和质量较好。表 2 同时表明,双氧水由 20% 增加到 30% 时,TD 收率和硫酸盐质量分数都变化较明显,这是因为浓度增加,反应放出的热量增大,反应液温度升高,加剧了 TD 的深度氧化;双氧水降低到 10% 时,TD 收率有所下降,产品中硫酸盐质量分数降低不明显。这是因为双氧水从 20% 降到 10% 时,反应液浓度降低,反应热放热强度减小,温升减小导致副反应较少,硫酸盐质量分数无明显降低。

表 2 双氧水浓度对 TD 收率和质量的影响

Table 2 Effect of  $H_2O_2$  concentration on yield and quality of TD

双氧水质量 分数/ %	TD 收 率/ %	TD 质量分 数/ %	硫酸盐质量 分数/ %
30	78.6	97.7	0.16
25	79.8	98.6	0.13
20	81.2	99.1	0.11
15	80.7	98.9	0.11
10	79.4	99.0	0.10

### 2.3 碳酸氢铵加入量的选择

由反应机理可以看出,当反应液 pH 值小于 2 时,硫脲与双氧水反应仅生成甲脒化二硫,而不会生成二氧化硫脲;当 pH 值高于 6.4 时,TD 易深度氧化,且伴生次硫酸,次硫酸还原能力很强,与双氧水迅速作用生成硫酸,加剧了系统中的副反应。因此,为了减少副反应的发生,维持反应液 pH 值在 2~6 之间至关重要,实验中选择加入碳酸氢铵为助剂,也有利于维持溶液的弱酸性环境。此外,实验中维持反应温度在 0~10 之间、硫脲流量为 60 mL/min、硫脲质量分数为 10%、双氧水为 20%,在双氧水与硫脲摩尔比为 2 的情况下,考察了不同碳酸氢铵加入量对 TD 产品的影响,结果如表 3 所示。

表 3 碳酸氢铵加入量对反应效果的影响

Table 3 Effect of quantity of  $NH_4HCO_3$  on reaction performance

碳酸氢铵占硫脲的 质量分数/ %	反应溶液 pH 值	TD 收 率/ %	TD 质量 分数/ %
0	<2	81.3	98.6
4	2~2.5	82.4	98.8
5	2.5~3	83.6	99.0
6	3~4	84.5	99.3
7	4	83.0	98.9

由表 3 可见,与未加入之前相比,添加碳酸氢铵助剂后,TD 的收率和质量都有所增加,其加入量存在一最佳值。当碳酸氢铵的加入量为原料硫脲质量的 5%~6% 时较好,此时溶液的 pH 值在 2.5~4 之间,是反应较适宜的酸性环境,达到了稳定反应液 pH 值的效果,TD 收率和纯度较高。

### 3 结论

基于对硫脲与双氧水间歇反应生产二氧化硫脲过程的理论分析,本文开发了二氧化硫脲的连续管式反应工艺。经过较系统的实验研究,最终得出了适宜的反应工艺条件:维持反应液温度在 0~10 之间、双氧水与硫脲的摩尔比为 2 的情况下,硫脲溶液的最佳流量是 60 mL/min;较适宜的原料约为硫脲溶液 10%,双氧水质量分数约为 20%;助剂碳酸氢铵的加入量为原料硫脲质量的 5%~6%。在此工艺条件下,经过连续管式反应工艺制备的二氧化硫脲粗品收率可达 80% 以上,且 TD 质量分数达到 99% 以上,产品中硫酸盐含量也满足国家专业标准要求。

### 参 考 文 献

- [1] 李兴田,赵思远. 二氧化硫脲合成工艺的优化[J]. 化学工业与工程技术,2004,25(2):28-29
- [2] 程凤侠,安秋凤,吴小妹,等. 常用染料可被拔色性能的研究[J]. 西北轻工业学院学报,2000,18(4):23-26
- [3] 寿文毓. 二氧化硫脲的制备[J]. 化工生产与技术,2000,7(1):30-32
- [4] 张国政,郑淑娴,卢冠忠,等. 硫脲与过氧化氢合成二氧化硫脲过程的热效应[J]. 华东理工大学学报,1996,22(2):206-210
- [5] 衣首志,陈金川,叶巧珍,等. 延长二氧化硫脲产品保质期的研究[J]. 天津轻工业学院学报,2002,43(4):39-41
- [6] 韦长梅. 双氧水氧化硫脲制备二氧化硫脲方法的优化[J]. 淮阴师范学院学报,2003,2(3):216-219
- [7] 郑淑娴,卢冠忠. 间歇法合成二氧化硫脲[J]. 华东化工学院学报,1993,19(2):244-248
- [8] 郑淑娴,卢冠忠,汪仁,等. 间歇法合成二氧化硫脲[J]. 华东化工学院学报,1993,(2):243-248
- [9] 徐嘉凉,汤晓东. 紫外分光光度法同时测定二氧化硫脲和硫脲的含量[J]. 石油化工,1998,27(10):759-761

## Continuous synthesis of thiourea dioxide with a pipe-style reactor

ZHAO Pei-yue CHEN Xiao-chun WU Xin-ying SUN Wei LIU Shi-wei  
YUAN Yin-shi LIU Hu

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The batch synthesis of thiourea dioxide (TD) in an aqueous solvent was changed to a continuous pipe-style process in this paper. The influences of the feed rate of the raw materials, reactant concentration and the quantity of the promoter, ammonium bicarbonate on the performance of TD synthesis were investigated. Through experimental study, the suitable reaction conditions such as the reaction temperature, raw material ratio, reaction time, reactant concentration, etc. were obtained. Under the suitable conditions, the yield and purity of TD product were higher than 80% and 99%, respectively.

**Key words:** thiourea; thiourea dioxide; continuous reaction technology; pipe reactor

(责任编辑 云志学)

(上接第 71 页)

## Synthesis, characterization and structure determination of a novel LCuX compounds coordinated by the $\beta$ -diketiminato ligand [L = Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC(Me)CHC(Me)O, X = Cl]

ZHAO Qing CAO Wei-liang YANG Zuo-ying ZHANG Jing-chang

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A novel LCuX [L = Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NC(Me)CHC(Me)O, X = Cl] compound was coordinated by the  $\beta$ -diketiminato ligand and plenty of drying CuCl<sub>2</sub>, and characterized by elemental analysis, NMR and infrared spectra techniques. Such  $\beta$ -diketiminato ligand was prepared in a toluene solvent in light of the theory of co-boiling of oil and water. The geometries of the ligand and the complex were optimized in terms of the DFT method, a Local Spin Density Approximation Calculations. The IR spectra were also calculated and compared with the experimental data. And the results are reasonable.

**Key words:**  $\beta$ -diketiminato; N,N-diethyl-ethylenediamine; coordination compound; quantum chemical calculation

(责任编辑 曾宪玉)