

硝酸脲的制备

陈颖超,王光龙  
(郑州大学化工学院,河南 郑州 450001)

摘要:研究了硝酸脲制备过程中可控因素的影响以及固体硝酸脲的晶体形状、吸湿性、水溶液的酸性、X 射线衍射图、核磁共振图、红外图谱。实验表明硝酸脲制备过程中的主要影响因素为:尿素与硝酸的比例、硝酸的浓度、反应温度及反应时间等。其中最佳工艺条件是:n(尿素):n(硝酸)=1:1,硝酸浓度为 5.5mol/L,反应温度为 20℃,反应时间为 20 min;显微镜下观测其晶体呈现棱柱状;吸湿性比较弱;水溶液的酸性较同等浓度的硝酸弱而比柠檬酸强;X 射线衍射图表明生成物与可能生成的其它物质的 X 射线衍射图完全不同;核磁共振及红外图谱证明生成的产物为比较纯的硝酸脲。  
关键词:硝酸脲;制备;影响因素;物性  
中图分类号:TQ444.2 文献标志码:A 文章编号:1008-1267(2009)02-0042-03

尿素和硫酸、磷酸、硝酸、草酸等可以生成脲盐。硝酸是一种非常重要的化工产品,但是作为液态酸在很多时候运输、使用不便。工业上很多地方迫切需要固体酸来替代。硝酸脲就是固体酸,常温下呈固态,溶于水后显酸性,酸性较硝酸稍低,其化学稳定性较好,在很多场合能有效弥补液体硝酸的不足。  
目前国内外对硝酸脲物理化学性质的研究非常有限,尤其是国内的一些相关论文很少进行详细的实验研究。因此作者拟对固体硝酸脲制备过程中的主要影响因素及其晶体形状、吸湿性、溶液的酸性、晶体的 X 射线衍射,红外,核磁共振进行测定与分析,为理论研究及工业化应用提供参考。

1 实验部分

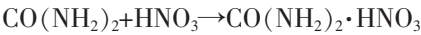
1.1 实验原料和仪器

实验原料:尿素(分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司),硝酸(质量分数 65%~68%,分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司),柠檬酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心)。  
实验仪器:HH-601 超级恒温水浴(天津市泰斯特仪器有限公司),JJ-1 增力电动搅拌器(江苏金坛市中大仪器厂),DHZ-D( )循环水真空泵(巩义市英峪华玉仪器厂),B2 型高倍双筒摄像显微镜(厦门 MOTIC 光学有限公司)PHS-2C 型数显酸度计(杭州东星仪器厂),101A-2 型干燥箱(上海市实验仪器总厂),PSX 智能型恒温湿培养箱(宁波莱福科技有

限公司),X'Pert X-衍射仪(荷兰帕纳科公司),Bruker 300MHZ 核磁共振仪,Irprestige-21 傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津)。

1.2 原理

尿素分子中存在高度极化的氨基基团,其中 N 原子中有未配对的电子,这就是决定了它具有复合化合物的特性,尿素水溶液呈微碱性,每个尿素分子中含有两个氨基,能与强酸作用生成盐,与硝酸的反应式是:



1.3 实验步骤

首先做单因素实验,见表 1,2,3,4,然后再做正交实验确定最佳工艺条件,见表 5。最后对生成物的一些基本性质进行测定研究。

表 1 尿酸和硝酸物质的量比(简称比)与收率的关系  
(硝酸浓度 5.5 mol/L,温度 20℃,时间 20 min)

比	1:1	1:1.5	1:2
收率/%	68.10	64.83	55.66

表 2 硝酸浓度与收率的关系(比 1:1,温度 20℃,时间 20 min)

硝酸浓度/mol·L <sup>-1</sup>	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5
收率/%	56.10	69.11	73.37	68.13	74.47

表 3 反应温度与收率的关系  
(比 1:1,硝酸浓度 5.5 mol/L,时间 20min)

反应温度/℃	20	4.5	70
收率/%	74.88	71.95	69.31

收稿日期:2008-10-30

表 4 反应时间与收率的关系  
(比 1:1,硝酸浓度 5.5 mol/L,温度 20℃)

反应时间/min	10	20	30
收率/%	70.94	74.19	71.30

表 5 合成硝酸脲正交实验表

因素	温度/℃	硝酸浓度/mol·L <sup>-1</sup>	n(尿素):n(硝酸)	反应时间/min	收率/%
1	20	3.5	1:1	10	62.25
2	20	5.5	1:1.5	20	68.07
3	20	7.5	1:2	30	58.98
4	45	3.5	1:1.5	30	54.65
5	45	5.5	1:2	10	53.98
6	45	7.5	1:1	20	74.37
7	70	3.5	1:2	20	43.40
8	70	5.5	1:1	30	77.77
9	70	7.5	1:1.5	10	69.13
极差	0.024	0.141	0.194	0.020	

2 讨论分析

2.1 硝酸脲的评价

研究影响反应的主要因素时是以产物的收率来衡量的,考虑到做本实验硝酸脲的用途,以硝酸脲的晶体形状,吸湿性为主要的物性考核指标。

2.2 反应的主要影响因素

通过实验发现影响硝酸脲生成的主要因素是硝酸的浓度,硝酸与尿素的比列,反应温度和反应时间。从表 1 中的极差可知前两个的影响因素更为显著。

2.3 尿素和硝酸比例的影响

在尿素和硝酸的反应过程中,我们发现硝酸浓度不易过高,过高的话容易成糊状,因此我们选择的硝酸的最高浓度为 7.5 mol/L,如果硝酸浓度过低则结晶产物量非常少,因此我们选择的硝酸的最低浓度为 3.5 mol/L,通过正交实验和单因素实验,综合考虑最终产物的产量、晶体形状,以硝酸浓度为 5.5 mol/L 制取硝酸脲为宜。

2.4 硝酸和尿素的物质的量比的影响

考虑到尿素过量的话可能会使产物中含有尿素,选取 n(尿素):n(硝酸)=1:1,1:1.5,1:2,分别进行实验研究,发现物质的量比为 1:1 的时候收率最高。

2.5 反应温度的影响

反应温度对产物的量的影响因素不是很大,我们通过正交实验发现 20℃和 70℃收率较高,但从能源角度考虑,温度确定为 20℃,即可以在常温下制备。

2.6 反应时间的影响

我们选择反应时间分别为 10、20、30 min,我们发现反应时间的影响最小,20 min 略优。

2.7 水冲洗的影响 反应结束后,反应温度为 20℃的时候可以直接过滤。过滤后用少量冷蒸馏水冲洗。很多参考资料及论文中提及硝酸脲不溶于水,但本实验发现硝酸脲是溶于水的,只是溶解度稍低。因此不可用大量蒸馏水冲洗。

3 硝酸脲的测定

3.1 硝酸脲晶体形状的观测见图 1。由显微镜观测结果可以看出,实验制备出的硝酸脲晶体与尿素针状晶体形态完全不同,在硝酸脲晶体中无尿素晶体。



图 1 硝酸脲晶体形状

3.2 硝酸脲的吸湿性见图 2,可以看出:在 20℃,相对湿度 80%的条件下,硝酸脲的吸湿性比较弱,符合我们的要求。

3.3 硝酸脲酸性的比较。用 pH 值试纸测试 0.6 mol/L 的硝酸、硝酸脲和柠檬酸,pH 分别为 0.32、0.41 和 1.41。可见,同等浓度的硝酸脲溶液酸性较硝酸弱,而比柠檬酸强。

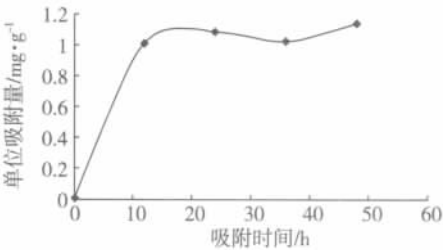


图 2 硝酸脲吸附量随时间变化(25℃,相对湿度 80%)

3.4 硝酸脲晶体 X 射线衍射图见图 3。图 3 表明硝酸脲具有完全不同其它可能的产物的晶体特征,本实验条件下,尿素与硝酸反应生成了硝酸脲,产物中没有发现其它可能的物质。

3.5 核磁共振图见图 4。尿素  $^{13}\text{C}$  谱中碳的化学位移  $\delta$  为  $159.921 \times 10^{-4} \%$ , 与硝酸脲的  $\delta$  为  $161.984 \times 10^{-4} \%$  不同, 发生了低位迁移, 可能是形成了氢键的缘故。

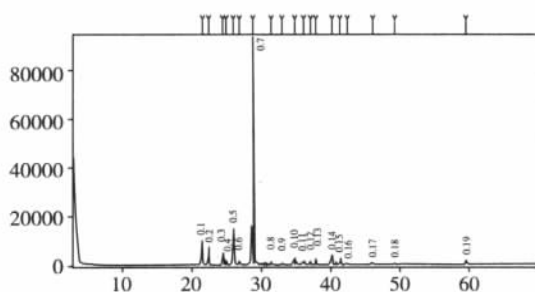


图 3 硝酸脲 X 射线衍射图

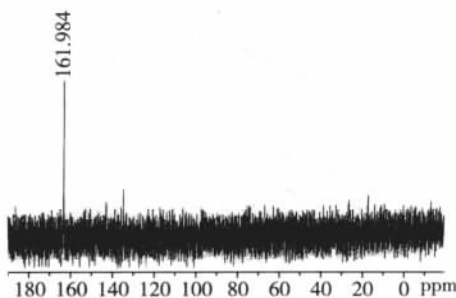


图 4 硝酸脲的核磁共振  $^{13}\text{C}$  谱

3.6 红外图谱分析见图 5, 从图中可以看出有  $\text{C}=\text{O}-\text{H}$  存在, 在尿素中没有  $\text{C}=\text{O}-\text{H}$  官能团, 表明尿素可能与硝酸生成了一种配合物。

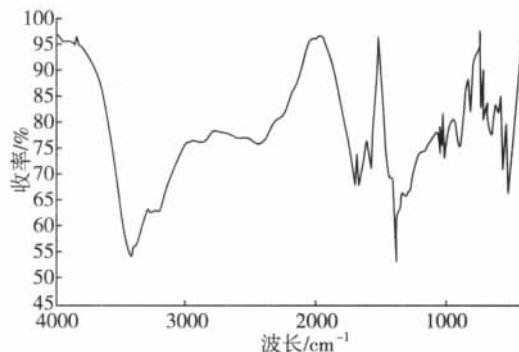


图 5 硝酸脲的红外光谱

## 4 结论

- 4.1  $n(\text{尿素}):n(\text{硝酸})=1:1$ , 硝酸浓度为  $5.5 \text{ mol/L}$ , 在  $20^\circ\text{C}$  下反应  $20 \text{ min}$  即可生成稳定的固体硝酸脲;
- 4.2 硝酸脲具有与尿素针状结晶完全不同的棱柱形状;
- 4.3 硝酸脲的吸湿性比较弱, 在  $12 \text{ h}$  可达到吸附平衡;
- 4.4 同等浓度的柠檬酸水溶液、硝酸脲、硝酸酸性依次增大;
- 4.5 X 射线衍射图表明尿素与硝酸的产物与可能存在的尿素、缩二脲、硝酸铵具有完全不同的晶体特征;
- 4.6 核磁共振图及红外图谱分析表明尿素可能与硝酸生成了一种配合物;
- 4.7 硝酸脲生产工艺简单, 成本低廉, 可作为固体酸替代硝酸等无机强酸及固体有机酸应用于一定场合, 具有较强的市场竞争力。

## Studies on urea nitrate

CHEN Ying-chao, WANG Guang-long

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The controlled main influence factors and crystal shape of urea nitrate, hygroscopy, acidity in water, XRD, MRI, IR in urea nitrate production are studied. The result indicates that the main effect factors are ratio of urea and nitric acid, concentration of nitric acid, reaction temperature and time. and the optimization are  $1:1, 5.5 \text{ mol/L}, 20^\circ\text{C}, 20 \text{ min}$ ; The crystal shape of urea nitrate examined under microscope is prisms; the hygroscopy is low; and the acidity at same concentration is weaker than nitrate acid, but stronger than citric acid; the XRD is different from likely productions; MRI and IR proves that the production is urea nitrate farther.

**Key words:** urea nitrate; production; influence factor; physical characteristic