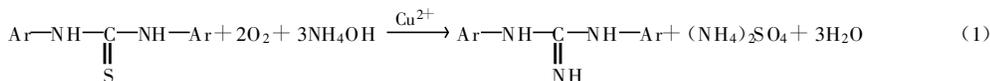


# 论氧气法制二苯胍

张福来

(沈阳东北助剂总厂 110044)

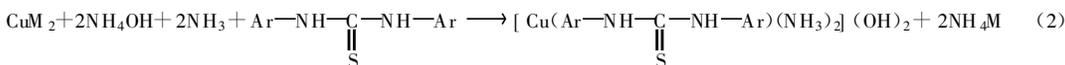
采用氧气法(以 N, N'-二苯硫脲、氨水和氧气作为原料)制造二苯胍(促进剂 DPG)是近年来我厂研制成功并投入生产使用的一种新方法。与传统的氧化铅法相比,它具有使用原料品种少、工艺流程短等诸多优点。本文描述了采用氧气法制造二苯胍的化学反应



反应是在微量催化剂二价铜存在的条件下进行和完成的。式中 Ar- 代表苯基  (下同)。

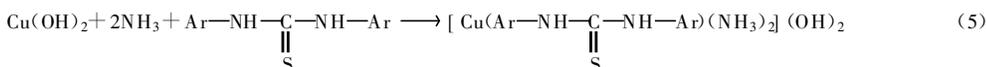
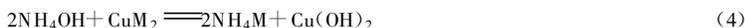
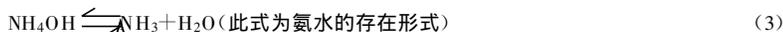
## 1.2 二价铜的催化反应机理

由于 N, N'-二苯硫脲中存在氨基,氨基中氮原子外层的孤对电子与硫原子和碳原子之间的  $\pi$  键共轭,因此 N, N'-二苯硫脲的内能较低,硫基非常稳定,不与氧发生化学反应。引入二价铜(水溶性有机铜盐或无机铜盐)后, N, N'-二苯硫脲以内配位体的形式与



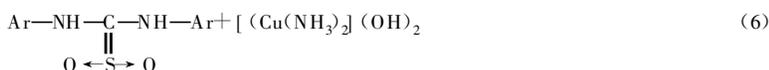
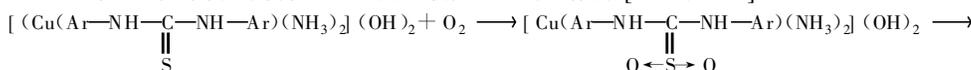
式中,  $\text{CuM}_2$  表示铜盐(M 表示负一价酸根)。

式(2)的反应过程见式(3)~(5)。



## 1.4 N, N'-二苯硫脲的氧气氧化脱硫及上氨反应过程

N, N'-二苯硫脲的氧气氧化脱硫及上氨



过程,并将氧气法与氧化铅法进行了比较。

## 1 化学反应过程

### 1.1 总反应式

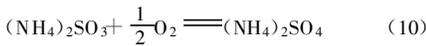
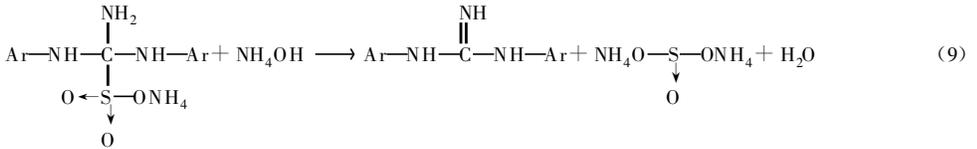
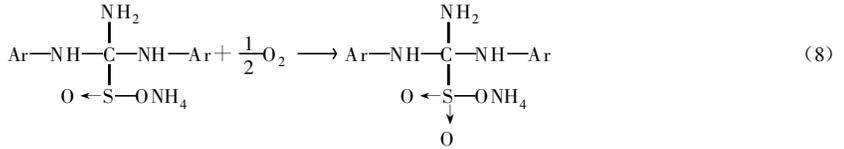
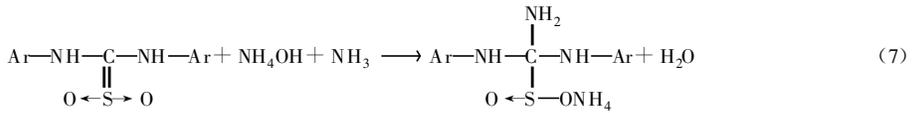
采用氧气法制造二苯胍的化学总反应式为:

二价铜络合(氮原子外层孤对电子以  $\sigma$  配键的形式与二价铜联结)。N, N'-二苯硫脲内配位体的生成,消除了硫、碳和氮原子之间的共轭体系,活化了硫基。当氧与络合物碰撞时, N, N'-二苯硫脲内配位体的硫基即与氧发生作用,氧化脱硫反应迅速发生并瞬间完成,上氨反应也伴随其中。

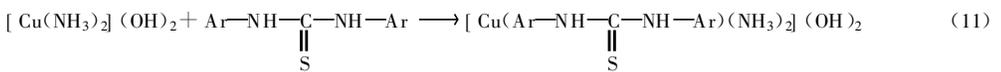
### 1.3 络合物的生成

铜盐与氢氧化铵、氨及 N, N'-二苯硫脲反应生成络合物二氨 N, N'-二苯硫脲合铜(II)氢氧化物和铵盐:

反应过程见式(6)~(9),反应得到产品二苯胍和亚硫酸铵。亚硫酸铵继续被氧气氧化生成硫酸铵[见式(10)]。



至此,采用氧气法制造二苯胍的反应过程全部完成。



生成的二氨 N, N'-二苯硫脲合铜(II)按式(6)继续反应,又一个 N, N'-二苯硫脲的氧化脱硫及上氨反应开始进行。

式(6)中生成的二氨合铜(II)氢氧化物与 N, N'-二苯硫脲反应又生成二氨 N, N'-二苯硫脲合铜(II)氢氧化物:

量。

## 2 氧气法与氧化铅法的比较

### (1)使用原料品种

采用氧化铅法生产二苯胍所用的原料有 N, N'-二苯硫脲、氨水、氧化铅、硫酸铵、乙醇和氢氧化钠;而采用氧气法所用的原料只有 N, N'-二苯硫脲、氨水和氧气。

### (2)反应周期

采用氧化铅法生产二苯胍的反应周期为 16 h,而采用氧气法则仅为 8 h。

### (3)收率(N, N'-二苯硫脲)

采用氧化铅法的收率为 83%,而采用氧气法的收率则高达 91%。

### (4)产品(二苯胍)质量标准

采用氧气法和氧化铅法生产的二苯胍质量标准见表 1。

由表 1 可以看出,采用氧气法所生产的产品质量略高于采用氧化铅法生产的产品质

表 1 二苯胍质量标准

项 目	氧化铅法		氧气法		
	一级品	二级品	优级品	一级品	合格品
纯度/%	≥98.0	≥97.0	≥98.5	≥98.0	≥97.0
初熔点/°C	≥145	≥144	≥145	≥145	≥144
加热质量					
损失/%	≤0.20	≤0.30	≤0.20	≤0.30	≤0.30
灰分质量分					
数×10 <sup>2</sup>	≤0.30	≤0.40	≤0.28	≤0.30	≤0.40

注:100 目筛余物质量分数均为零。

### (5)经济和社会效益

采用氧气法所投入的原料品种少、原料总量少,收率比采用氧化铅法高 8%,仅原料一项,采用氧气法生产的产品每吨成本比采用氧化铅法降低 2 600~2 700 元(不包括能耗)。如果考虑能耗及反应周期,则成本还会降低。

此外,采用氧气法生产二苯胍不但具有可观的经济效益,同时还减少了流失,并消除了铅污染,具有明显的社会效益。