

The influence of raw material quality on product—The yellow color of phenylguanidine is caused by the change of mononitramine quality

Jie Ge¹ Lingling Dai²

1. Nantong Jiangshan Pesticide Chemical Co., Ltd., Nantong, Jiangsu, 226017, China

2. Jiangsu Antai Safety Technology Co., Ltd., Nantong, Jiangsu, 226017, China

Abstract

The phenylguanidine product has changed from its original white color to the current yellow color. This study analyzes the reasons for the yellowing of phenylguanidine products by examining four aspects: production equipment and facilities, process routes, process control, and raw materials. After ruling out issues related to process routes and process control, the focus will be on comparing the phenylguanidine produced using reagents such as aniline, activated carbon, and monomethylamine in the laboratory with those produced using large-scale purchased raw materials from the factory. The analysis of experimental results and visits to manufacturers reveal that changes have occurred in both the origin of the monomethylamine raw material and the supplier of the monomethylamine, leading to variations in the purity and impurities of the monomethylamine raw material. This has resulted in a qualitative change in the phenylguanidine product. This paper also provides insights for analyzing the causes of substandard products in other chemical production processes.

Keywords

phenylguanidine, monomethylamine, yellowing

原料质量对产品的影响—单氰胺质量变化导致苯基胍颜色发黄

葛杰¹ 戴玲玲²

1. 南通江山农药化工股份有限公司, 中国·江苏南通 226017

2. 江苏安泰安全技术有限公司, 中国·江苏南通 226017

摘要

苯基胍产品由原来的白色, 变成现在的黄色。通过对苯基胍生产的设备设施、工艺路线、工艺控制, 原辅料四个方面进行分析苯基胍产品发黄的原因。在排除工艺路线、工艺控制问题后, 重点将在实验室将试剂苯胺、活性炭、单氰胺与工厂大批量采购的苯胺、活性炭、单氰胺原料生成的苯基胍做对比, 识别苯基胍产品发黄的原因。通过对试验结果分析以及厂家的走访发现, 原料单氰胺的产地以及生成单氰胺的原料厂家均发生了变化, 导致单氰胺原料的纯度、杂质发生了变化, 从而使苯基胍的产品发生质变。本文也为其他化学品生产过程中不合格产品原因分析提供了思路。

关键词

苯基胍、单氰胺、发黄

1 引言

苯基胍碳酸盐为白色针状结晶或粉末状固体, 熔点 149-153℃, 微溶于水, 溶于热水、乙醇、丙酮等有机溶剂。主要用于合成嘧啶类医药产品、杂环类染料和农药杀虫剂等精细化学品的重要中间体。

根据企业标准《苯基胍碳酸盐 Q/320601 NY 143-2022》苯基胍控制指标包括: 结晶水苯基胍碳酸盐质量分数、苯二胍质量分数、苯胺质量分数等, 还包括其外观(白色晶体), 2020年1月4日起, 苯基胍碳酸盐陆续出现产品发黄的现象, 虽然中间一段时间产品颜色转为正常, 4、5 两个月份生产

的产品颜色均发黄。为此, 公司从苯基胍工艺路线、工艺控制、原材料等方面分析苯基胍颜色发黄的原因。



图 1 2019 年 11 月 21 日格品苯基胍(左)与 2020 年 1 月 14 日不合格品苯基胍(右)颜色对比

2 苯基胍生产工艺

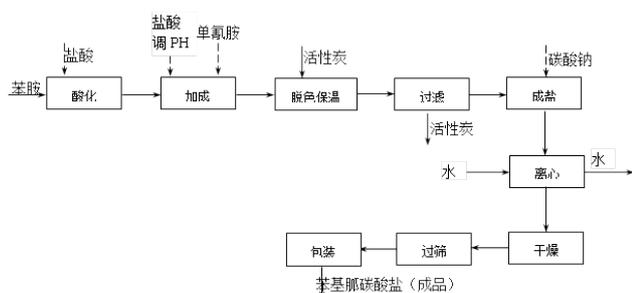
2.1 生产工艺流程简述

酸化、加成：将一定量的苯胺从苯胺高位槽一次性加入加成釜，并开启加成釜搅拌。打开盐酸进料阀，通过流量计将定量的盐酸从盐酸高位槽滴加入加成釜，通过人孔取样测量 PH 值，控制反应釜 PH 值；控制滴加温度，当温度高于指标时手动打开循环水阀门进行降温。PH 调节结束后，打开加成釜夹套蒸汽控制阀将反应釜升温，打开单氰胺高位槽底部调节阀，通过调节阀控制滴加速度，同时打开盐酸高位槽底部调节阀开始滴加盐酸，控制 PH 值，滴加完毕后继续保温。保温结束后，向加成釜内投入一定量的活性炭，继续保温 1 小时。保温结束后，打开循环水阀门，将反应液冷却，打开加成釜出料阀门出料，并清洗反应釜，完毕之后关闭出料阀准备下一批加成反应。加成液通过泵送至微孔过滤器，待回流液澄清后打开微孔过滤器出料阀门，将加成液送入中间槽备用。

成盐反应：将加成液由中间槽一次性加入成盐釜，调节成盐釜蒸汽或冷却水阀门，控制并控制成盐釜温度，滴加一定量事先配制好的碳酸钠水溶液，氯化苯基胍和碳酸钠反应生成并析出苯基胍碳酸盐固体颗粒，滴加结束后继续保温，反应结束后，打开冷冻盐水阀门，将成盐液冷却后出料。

离心、干燥：成盐釜出料至离心机进行离心，用水反复冲洗固体物料以洗去反应生成的杂质、离心完毕后出料，将离心所得的固体物料通过溜管送入双锥干燥器进行烘干，出料，经分析合格后，过筛、包装，离心废液至废水预处理槽进行废水预处理。

2.2 工艺流程简图



3 产品颜色异常排查

工艺路线：2019 年公司对苯基胍装置与进行改造、提升，主要是自动化与设备材料方面的提升，如苯基胍加成、成盐自动化控制提升，反应程序采用顺控，一键启动，自动备料、自动控制滴加反应、控温，无需操作人员手动操作，附属罐区储槽由碳钢材质改为不锈钢材质，苯基胍生产工艺路线未发生改变。截止 2020 年 1 月 4 日苯基胍装置改造完成后已经运行长达半年时间，未发生苯基胍颜色发黄现象，排除工艺路线出现偏差对产品颜色的影响。

工艺控制：2020 年 1 月发生生产异常 2 起，但均不属

于苯基胍装置，查反反应曲线，温度、pH 值控制在产品发黄前后一致，并无差异。储槽备料量及用酸量均无差别。排除工艺控制出现偏差对产品颜色的影响。

设备设施：加成釜清洗后人釜检查，釜内搪瓷完好，修补部位未损坏，生产停用外循环生产一批，加成液颜色没有好转，与使用外循环一样颜色为红棕色。检查反应釜及外循环系统，设备设施完好，排除因设备设施损坏对产品颜色的影响。

结论：工艺路线、工艺控制、设备设施均不是造成苯基胍发黄的原因。

4 原料质量异常排查：

通过小试，排查试剂苯胺、活性炭、单氰胺与工厂大批量采购的苯胺、活性炭、单氰胺原料方面的影响因素，试验步骤如下：

通过小批量试剂苯胺和工业化大批量（即装置内）苯胺对比试验，排查苯胺是否产品颜色发黄的原因。

使用装置内活性炭及研究院小试用活性炭，排查活性炭脱色是否产品颜色发黄的原因。

用储槽盐酸酸化白色产品，再进行成盐反应，通过得到的产品颜色判断盐酸是否苯基胍产品发黄的原因。

通过小批量试剂单氰胺和工业化大批量（即装置内）单氰胺，排查单氰胺是否产品颜色发黄的原因。

试验一：通过使用不同来源的苯胺，判定苯胺是否为产品颜色不合格的原因：取试剂苯胺、装置内苯胺分别与装置内盐酸、单氰胺反应形成中间体加成液，并经过活性炭二次过滤，对比加成液颜色变化情况。



图 2 加成液（试剂苯胺）颜色

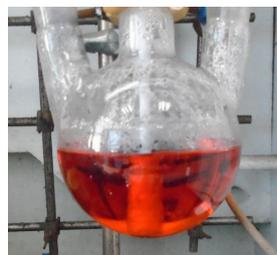


图 3 加成液（装置内苯胺）颜色

小结：由试验可以看出，新购的试剂苯胺加成后正常投活性炭过滤，颜色为红棕色，与取自储槽内苯胺实验结果

无差异，与生产中投一袋活性炭时的加成液颜色相近，得到的产品颜色明显发黄，母液为黄色。因此，苯胺不是产品颜色发黄的原因。

试验二：使用不同来源活性炭脱色，判定活性炭脱色不完全是否为产品颜色不合格的原因：使用研究院小批量采购的活性炭与现场工业使用的活性炭分别对步骤一加成液进行脱色，对比加成液脱色后的颜色变化。



图4 活性炭脱色后加成液颜色（左：工业使用活性炭脱色；中：小批量采购活性炭脱色；右：10倍小批量采购活性炭脱色）

小结：从照片可以看出使用研究院小批量采购活性炭对加成液脱色后（中）颜色为红棕色；现场工业使用的活性炭对加成液脱色后，加成液颜色为红棕色；对比两种活性炭脱色效果无任何区别。但加入10倍的活性炭脱色后加成液基本没有颜色，因此，活性炭脱色不是产品颜色发黄的原因。

试验三：使用装置内盐酸酸化，判定装置内盐酸是否为产品颜色不合格的原因：取装置内盐酸酸化白色苯基胍（颜色合格）



图5 装置内盐酸酸化后苯基胍

小结：装置内盐酸酸化白色苯基胍后再成盐，分层后下层结晶颜色为白色，上层是清液，为五色，因此，装置内盐酸不是产品颜色发黄的原因。

试验四：通过使用不同来源的单氰胺，判定单氰胺是否为产品颜色不合格的原因：试剂单氰胺与装置内单氰胺（厂家）与苯胺、装置内苯胺分别与装置内盐酸反应形成中间体加成液，并经过活性炭二次过滤，对比加成液颜色变化情况。

试剂单氰胺与装置内单氰胺（厂家）
加成液：

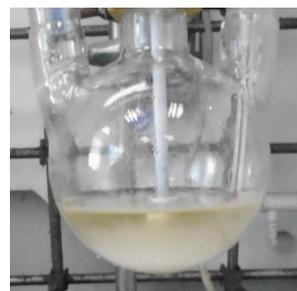


图6 加成液（试剂单氰胺）颜色



图7 加成液（装置内单氰胺）颜色



图8 产品（试剂单氰胺），白色

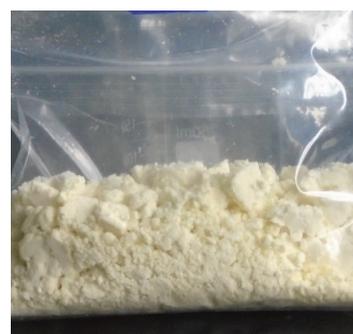


图9 产品（装置内单氰胺），黄色

小结：使用试剂单氰胺生成的加成液、苯基胍产品均为白色，装置内单氰胺（厂家）生成的加成液棕红色，产品为黄色。因此，厂家提供的原料单氰胺是导致苯基胍变色的原因。

总结：从试验1-4小结看，2020年1月初苯基胍产品颜色发黄由装置单氰胺引起的，排除苯胺、盐酸及装置本身的因素以及工艺控制方面的因素。

表一各阶段试验结果汇总:

试验	批次	原料及试验				产品颜色	小结	
试验 1	1	生产加成液	纯碱			成盐后观察产品颜色	黄色	产品颜色发黄因素在成盐之前
试验 2	2	储槽苯胺	储槽盐酸	储槽单氰胺	生产活性炭		黄色	更换活性炭脱色, 产品颜色都发黄, (另外, 产品变黄前后使用的是同一批上料的活性炭) 排除活性炭因素。
	3	储槽苯胺	储槽盐酸	储槽单氰胺	511 活性炭		黄色	
	4	储槽苯胺	储槽盐酸	储槽单氰胺	研究院活性炭		黄色	
试验 3	5	白色苯基胍产品	储槽盐酸			酸化后再成盐, 观察产品颜色	白色	排除盐酸是产品发黄的原因
试验 4	6	试剂苯胺	储槽盐酸	储槽单氰胺	生产活性炭	加成、成盐、过滤后观察产品颜色	黄色	苯胺不是发黄的原因
	7	储槽苯胺	储槽盐酸	储槽单氰胺	生产活性炭	加成、成盐、过滤后观察产品颜色	黄色	
试验 5	8	储槽苯胺	储槽盐酸	中如单氰胺	生产活性炭 × 2	加成、成盐、过滤后观察产品颜色	黄色	中如小样单氰胺得到的产品仍黄色, 可以排除单氰胺储槽系统的影响。
	9	储槽苯胺	储槽盐酸	储槽单氰胺	生产活性炭 × 2	加成、成盐、过滤后观察产品颜色	黄色	
试验 6	10	试剂苯胺	储槽盐酸	试剂单氰胺	生产活性炭	加成、成盐、过滤后观察产品颜色	白色	用试剂单氰胺取代生产中的单氰胺, 无论使用试剂苯胺还是储槽内的苯胺, 得到的产品均为白色。
	11	储槽苯胺	储槽盐酸	试剂单氰胺	生产活性炭	加成、成盐、过滤后观察产品颜色	白色	

5 结语

合格的产品不仅仅是原药的含量达标、杂质达标, 其外观也是因素之一, 原材料、设备设施、过程控制等等方方面面都影响着产品的合格率, 如何控制产品合格率需要全链条的管控各个生产环节。

合格原材料变化对产品最终质量影响是最大的, 如何控制原材料的质量, 这需要企业建立有效原材料的检验、验收标准, 同时建立供应商的审核体系, 定期对供应商开展系

统性的审核, 及时、准确的掌握供应商的动态, 并实施调整采购政策, 保障原材料供应的持续、稳定。

参考文献

- [1] 朱慧琴, 张志春. 苯基胍碳酸氢盐的合成研究 [J]. 石油化工应用, 2009, 28 (02): 18-19+25.
- [2] 夏天喜. 一种含有强吸电子基团的苯胍及其盐的制备方法 [J]. 中国专利, CN106699608A, 2017-05-24.
- [3] 周彬. 对胍基苯甲酸的化学合成方法 [J]. 中国专利, CN102329251A, 2012-01-25.