

文章编号: 1008-1542(2021)03-0271-09

三聚氰酸制备方法综述

张 宁¹, 董志鹏², 张 洁¹, 陈焕章^{1,3}

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北兰升生物科技有限公司, 河北晋州 052260; 3. 河北省药用分子化学重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 河北石家庄 050018)

摘 要:随着生态文明建设的推进, 国内对绿色环保的要求也越来越高。三聚氰酸作为一种重要的化工中间体, 其传统制备方法存在环境污染等问题, 研究和推广应用新兴制备方法迫在眉睫。系统综述了三聚氰酸制备中固相法和液相法的工艺过程及特点, 指出了传统制备方法存在操作环境恶劣、能耗较高和环保不达标等问题, 并对其发展前景进行了展望。指出今后可以在以下方面对三聚氰酸的制备开展深入研究: 1) 开展回转窑及流化床技术装备研究, 逐步取代隧道窑, 实现技术装备的升级改造, 克服传统固相法的缺点; 2) 深入探索液相法溶剂体系的筛选及回收套用问题, 加强液相法小试技术的研究及中试放大研究, 为实现工业化生产提供理论基础; 3) 对新兴制备方法原料的来源、产品收率及生产成本问题进行系统、深入研究, 以期实现规模化生产。

关键词:有机合成化学; 三聚氰酸; 制备; 固相法; 液相法; 离子液体

中图分类号: TQ254.3

文献标识码: A

doi: 10.7535/hbkd.2021yx03009

Review of preparation methods of pyrouic acid

ZHANG Ning¹, DONG Zhipeng², ZHANG Jie¹, CHEN Huanzhang^{1,3}

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Hebei Lansheng Biotech Company Limited, Jinzhou, Hebei 052260, China; 3. State Key Laboratory Breeding Base-Key Laboratory of Molecular Chemistry for Drug of Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: With the advance of ecological civilization construction, the domestic demand for green environmental protection is also higher and higher. As an important chemical intermediate, the traditional preparation method of pyrouic acid has some problems such as environmental pollution, so it is urgent to study and popularize the new preparation method. The process and characteristics of solid phase and liquid phase methods for the preparation of pyrouic acid were systematically reviewed. The problems of traditional preparation methods such as bad operating environment, high energy consumption and not up to the standard of environmental protection were elucidated. The development prospect of preparation methods of pyrouic acid was

收稿日期: 2021-01-26; 修回日期: 2021-06-28; 责任编辑: 王淑霞

基金项目: 河北省科技计划项目(15214705D)

第一作者简介: 张 宁(1994—), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 主要从事精细化学品合成方面的研究。

通讯作者: 董志鹏。E-mail: 404022857@qq.com

张宁, 董志鹏, 张洁, 等. 三聚氰酸制备方法综述[J]. 河北科技大学学报, 2021, 42(3): 271-279.

ZHANG Ning, DONG Zhipeng, ZHANG Jie, et al. Review of preparation methods of pyrouic acid[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2021, 42(3): 271-279.

also prospected. It is pointed out that further research on the preparation of pyroauric acid can be carried out in the following aspects. 1) It is necessary to carry out research on rotary kiln and fluidized bed equipment, gradually replace tunnel kiln, realize the upgrading of technical equipment, and overcome the shortcomings of traditional solid phase method; 2) In order to lay a foundation for industrial production, the selection and recovery of solvent system in liquid phase method should be deeply explored, and the research of liquid phase method in small scale and scale up in pilot scale should be strengthened; 3) The raw material source, product yield and production cost of the new preparation method should be systematically and deeply studied in order to realize large-scale production.

Keywords: organic synthesis chemistry; pyroauric acid; preparation; solid-phase method; liquid-phase method; ionic liquid

三聚氰酸,也被称为氰尿酸或者是异氰尿酸,是一种重要的精细化工品。成品三聚氰酸是一种白色无味、无毒的结晶固体,微溶于水及苯、丙酮、乙醚、乙醇等大多数溶剂。三聚氰酸主要有烯醇式和酮式2种互变异构体结构,在一些三聚氰酸成品中2种结构均有所存在,但以酮式占主导地位。工业上,三聚氰酸及其衍生物有很多重要的应用,涉及到医学农药等产业、纺织染料及涂料等工业、机械电气等制造业。作为成熟的化工品,三聚氰酸合成工艺研究较多,并且各种方法均有所突破。目前三聚氰酸合成工艺中应用最多的是以尿素为原料的热解法,其原料易得、方法简单,并且能实现规模化工业生产。其他方法(如光气与氨反应、氰酸三聚过程以及氰脲酰氯的水解制备)由于所用化工原料有一定的毒性,且经济性不好以及合成工艺繁杂,因而无法在工业上实现批量生产,逐渐被淘汰和取代。目前以尿素为原料的三聚氰酸合成工艺,根据反应介质的差异,总体上可分为2大类:1)固相法,采取的是尿素单独或者加入其他盐类进行热解和熔融制备;2)液相法,即将尿素悬浮于一些高沸点溶剂中,经加热聚合,再脱去溶剂制得三聚氰酸。此外,还涌现出了一些新兴合成工艺^[1-7]。

本文从绿色清洁生产工艺出发,对三聚氰酸合成中固相法和液相法的工艺进行了综述,并介绍了一些新兴研究方法,例如二氧化碳的氨化合成、三聚氰胺水热合成等,并对三聚氰胺工业中一些固体废物的回收利用作了简要介绍。

1 固相法

固相法是一种传统的制备工艺,相对于液相法研究要早很多,应用也最广。目前国内三聚氰酸工业生产基本上都是以固相法制备工艺为基础,相关的工序流程也较为成熟。固相法的优势在于工艺操作简单、工序完备、经济性较好,适合进行推广和应用。但是其缺点也很明显:能耗大,效率低,尿素升华、分解和黏壁现象以及传热不良影响其收率和纯度的提高,反应过程中易混入杂质,副反应产物较多,后续处理工艺繁琐,工业生产中的环境污染问题尤为突出。在绿色环保和清洁生产发展要求下,越来越多企业开始寻求三聚氰酸的清洁生产工艺。

1.1 尿素直接热解法

在固相法中,直接热解法最先出现,甚至可以追溯到三聚氰酸的发现:早在1776年,瑞典化学家在热解尿素晶体时发现了三聚氰酸的存在^[8]。直接热解法是指在无反应介质参与下对尿素直接进行加热,使尿素缩聚脱氨形成三聚氰酸,其工艺简单,经济性好,适合间歇生产。但是制约该方法发展的是黏壁现象和对生成的氨气及副产物的处理2个问题。黏壁现象会导致结块和传热不良,引起热分解,造成三聚氰酸收率较低,能耗损失过大。副产物的后续处理主要是经过酸洗精制,但酸洗过程形成的废酸又需要进一步处理,因此会增加工艺步骤和复杂性。

1) 尿素熔融法

熔融法是指将固体尿素置于特定的反应装置中,在200~300℃高温下进行熔融热解生成含有氨基甲酸酯、缩二脲以及氰尿酸酰胺盐等杂质的粗三聚氰酸,然后利用无机酸的稀溶液煮沸进行酸洗干燥精制,得到较高纯度的三聚氰酸产品。熔融法对设备投资较少,投产周期短,适合间歇生产,但是对设备腐蚀严重,反应温度较高,能耗较大。

熔融法制备一般需要加入助剂,以保证反应平稳进行,使生成的粗产物不产生板结和疏松现象,利于前期出料和后期粉碎。反应过程中不加入助剂,会造成副产物增多,影响品质。助剂一般采用氯化铵、硝酸铵、

硝酸钾等,其中以氯化铵应用最多。除了催化作用,氯化铵高温分解产生的气体会增加熔融气孔,起到分散作用^[9-10]。此外,氯化铵的存在能够降低热解缩合温度,从而起到降低能耗的效果^[11]。窦光朋等^[12]使用氯化铵、硝酸钠和硝酸钾组合而成的复合催化剂进行实验,通过协同作用,降低了反应温度,使反应能够加速正向进行。

将微波技术应用到化学领域是近年来的热门研究课题。微波化学指的是利用微波辐射对一些小分子的极性物质作用,达到加速反应的效果^[13]。微波技术的应用能够大大提高三聚氰酸的生成效率,缩短反应时间,但无法实现连续化生产。张竞清等^[14]和刘鑫^[15]分别对此进行了实验,得到三聚氰酸的收率在70%左右,该方法具有反应时间短、操作条件好和能耗低的优势。王付燕^[16]对几种设备进行了对比,认为微波设备所制得的三聚氰酸产率最高,在中试试验中也得到了同样的效果。王福伟^[17]对微波固相法合成三聚氰酸放出氨气的过程进行了研究,发现各时间段放出的氨气量基本一致,而且该方法在工艺条件、效益和节能减排方面具有很好的优势。

2) 成品回用法

为了提高原料的利用率,在熔融法的基础上又发展了成品回用法,即将尿素和返料(成品三聚氰酸)按照一定比例进行混合,将混合物放入反应器内或者在返料表面直接喷涂尿素溶液,于高温下进行热解缩合反应。但是由于在反应过程中需要较大的返料倍数,使得反应装置较为复杂,不能实现最大化生产,生产成本也随之上升^[18],因此近些年来对该种方法研究较少。

针对成品回用法的特点和缺陷,又发展出了部分循环法,即将尿素与三聚氰酸粉进行混合加热,当温度高于尿素熔点时,尿素熔融并与三聚氰酸粉反应形成三聚氰酸球脉,然后逐步变成空心多孔的颗粒;进一步提高温度,三聚氰酸球脉逐渐转变为空心的三聚氰酸颗粒。该工艺方法全程连续化,也被称为连续固相法,很好地解决了尿素熔融黏附反应器和传热困难的问题,使反应收率得到进一步提高,同时缩短了反应时间。相对于成品回用法而言,部分循环法采取三聚氰酸粉作为媒介,虽提高了原料利用率,但是该方法需要首先预缩合再进行2步缩合工艺,操作相对复杂。李京连等^[19]和姚小牛等^[20]在180℃先将尿素与三聚氰酸粉在预缩合反应器中进行预缩合,再于280℃高温下完成缩合,收率达到85%,得到质量分数为92.8%的产品。

振动流化床是将机械振动装置加到普通流化机床上,从而强化传热传质过程,能够使物体受热均匀,降低黏结机会^[21]。研究人员利用热空气作为热源,在振动流化床上将在预反应器中预先制备的尿素氰酸合成三聚氰酸,探究了相关因素的影响,同时根据实验结果得出了经验公式,利于反应器的设计^[22-24]。在振动流化床方法中,主要影响因素还是反应温度和时间。

1.2 无机盐或金属熔融热解法

熔盐热解法是指根据某些可溶于水的盐类在高温下能够和尿素进行混溶,但不能溶解三聚氰酸的特点,使尿素热解缩合的产物三聚氰酸能从熔融液体中结晶出来,然后依据三聚氰酸于常温下不溶于水的性质进行分离。在熔盐热解法中用到的熔盐一般为硝酸铵、硝酸钠、硝酸钾和硝酸钙等。该方法获得的三聚氰酸产品纯度较高,无三废排放,适合间歇、连续化生产。但同时,能耗较大、尿素转化率低以及熔盐对设备有损耗的缺陷又制约了该方法的发展。该方法没有实现大规模工业生产,国内外相关研究较少。李铭新^[25]尝试利用硝酸铵为熔盐合成三聚氰酸,收率可以达到63%~70%,废液和氨气也能够妥善处理,减少三废排放。而且硝酸铵能够回收利用。

此外还有熔融金属法,即将尿素放入装有熔融金属的反应容器中,在熔融金属表面经过热解缩合制取片状的粗三聚氰酸,然后经过粉碎、酸洗和干燥制备纯度更高的三聚氰酸成品,采用金属的熔点一般不超过350℃。该法避免了黏壁现象的发生,可进行连续化生产,生产成本也较低。但是熔融金属法收率不高和设备复杂的缺点限制了其发展,目前国内外相关研究也不多。

1.3 固相法的绿色清洁工艺探索

利用双螺杆挤出反应机理合成三聚氰酸能够减少三废排放,达到清洁生产的目的。双螺杆挤出反应原理是指在缩合聚合和开环聚合的机理上,利用双螺杆挤出机作为反应器,在反应过程中,依据动态反应的平衡原理控制反应进行的方向,从而制得聚合产物的熔融工艺^[26]。该方法最大的特点是操作简单、反应过程快、副产物少,能够很好地解决黏壁和排气问题,双螺杆反应器的应用能够增加物料整体翻动的幅度,提高传热效率。王平生等^[27]通过实验得到的三聚氰酸含量在70%以上,整个过程能够实现连续进料、自动控温和

自动出料,降低了人工操作强度。郭志刚等^[28]通过实验得到的三聚氰酸纯度高,能够一次性研磨作为精加工产品使用,而且整个过程无三废排放。

由于目前工业生产中采用固相法工艺,而对绿色环保清洁的需求又很迫切,因此一些企业开始对当前采用的生产线进行改进以符合当前发展趋势。陈世豪^[29]利用工业废热作为热源替代燃煤烟道气来生产三聚氰酸,不仅实现了环保目标,还节约了成本。卢星河等^[30]根据污染组分的物化性质和工厂现有工艺的参数,对吸收与浓缩技术进行优化,设计出完全闭路的循环系统,使得污染物能够不外排,副产硫酸铵、氨水等多种产品。田蕾等^[31]通过对三聚氰酸生产工艺进行技术改造,提高了安全系数、降低了消耗、节约了成本。汤胜文^[32]对固相法生产三聚氰酸并联合产硫酸铵进行了工业化研究,通过物料衡算、热量衡算以及工程经济分析,取得了比较显著的经济、社会和环境效益。

尽管通过固相法工艺改进和优化能够实现绿色清洁,但是也要认识到该方法还是具有一些难以解决的缺陷,如能耗高、设备利用率低、能量利用和生产效率颇受制约等。因此,需要对工艺改造和清洁处理工艺进行更加深入的研究。

2 液相法

液相法也被称为溶剂法,是指将尿素悬浮于某种惰性、高沸点的溶剂中,进行加热脱氨合成三聚氰酸,温度一般可以达到 $180\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。相对于尿素直接热解会使氨气大量生成从而使其分压较大,液相法将尿素加热熔融在溶剂中成均相,使得反应趋向温和,同时还能够降低氨气的分压,抑制氰尿酸的生成,因此20世纪90年代以来液相法成为研究热点。相对于固相法,液相法在收率和纯度方面均较为理想,特别是使用过的溶剂能够通过过滤提取或者蒸馏精制后再次应用,不会对产品纯度产生较大影响,实现了溶剂循环利用的效果。液相法摒除了固相法的黏壁现象和过热分解的困扰,能耗低,对设备腐蚀较轻,能一次性合成高纯度、高收率的成品,具有连续化生产的优势。液相法对溶剂的选择要求严格,所选溶剂需要具备高沸点、低熔点,不与尿素、热解中间产物和三聚氰酸发生反应,对尿素及中间体有着优良的溶解性能。可见,只有小部分溶剂能够满足要求,而能够满足需求的溶剂价格又都很昂贵,且具有一定的毒性,因而制约了其工业化生产,鲜有文献报道相关企业进行大规模生产。但液相法工序和后处理相对简便,反应过程中副产物少,能够避免杂质进入,得到三聚氰酸的成品品质较高,特别是在清洁生产工艺方面具有很大的潜质,因此对其研究也越来越多。

2.1 结晶两相分离法

结晶液固分离法是指在热的惰性溶剂中加入熔融尿素,并在 $170\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和常压或减压条件下进行热解缩合反应,然后经溶液结晶获得三聚氰酸粗品,再经过水洗和干燥获得纯度高的三聚氰酸成品。在该方法中,选择的溶剂可以循环使用,生成的氨气能够连同部分气化的溶剂由反应器顶部经过冷凝器回流,而未经冷凝的氨气又可以通过回收制取液氨或者铵盐。该方法可以连续操作也可以间歇操作。据文献报道,该方法所使用的溶剂主要有N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、环丁砜、芳烃类化合物等,对各种溶剂的筛选也在不断研究中。

DMF沸点在 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,与尿素按一定比例混合后沸点可以达到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。例如:当尿素与DMF质量配比为1:1时,回流温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$;当配比降低到1:6时,回流温度也能达到 $164\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[33],可以满足合成中热聚缩合反应的需要。邱玉娥等^[34]在投料质量比(尿素:溶剂)为1:6时,获得了纯度大于98.5%、收率大于90%的产品。王铁招^[35]则以DMF为溶剂,提前对尿素进行预热脱水,在反应中加入少许成品三聚氰酸,获得三聚氰酸的产率大于85%。

环丁砜沸点高达 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$,热稳定性高,为一种优异的非质子极性溶剂,能够与水互溶。周玉新等^[36]利用环丁砜作溶剂合成了三聚氰酸,收率在80%以上,纯度在94%以上,并且不需要精制就可以达到工业级标准。赵廷栋等^[37]将尿素加入到预热到 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的环丁砜中合成了白色三聚氰酸,纯度超过98.5%,为了获得色泽洁白优异的三聚氰酸,研究了3种三聚氰酸颜色控制法:热浆料的快速冷却法、惰性气体保护法以及流化床干燥法。LUO等^[38]以环丁砜为溶剂,在减压条件下合成了三聚氰酸。

芳烃类化合物也是一种较好的选择。张伟伟等^[39]探究了使用邻硝基甲苯作为溶剂的可能性,以氯化铵作催化剂,三聚氰酸的收率达到85%,连续使用邻硝基甲苯5次后,并没有对三聚氰酸的收率造成影响。张

典宁等^[40]对己二腈、十二烷基苯、硅油 DC-705、硅油 210-50 多种溶剂进行了对比研究,认为硅油 210-50 是一种理想溶剂,黏度小,产物析出后无悬浮状粉末,成品呈现白色状态,但是对于析出后产品呈现块状且包裹着硅油的需要利用氯仿进行清洗。杜建伟等^[41]选择价格相对低廉的二甘醇进行实验,为了解决常压下二甘醇沸点低、低温黏度高和不稳定的问题,设置了初反应、制备高沸点溶剂、脱氨缩聚、过滤及溶剂回收、精制的 5 步法,最后得到三聚氰酸成品的纯度大于 98.5%。SHE 等^[42]则采用了价格低廉的煤油或柴油作溶剂合成三聚氰酸,得到了较高产率的成品。LEBEDEV 等^[43]以二甲苯为溶剂合成了三聚氰酸,反应过程中以硫酸作为催化剂,反应温度也较低。

除了以上这些溶剂,研究人员还尝试选择 N-环己基吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基吡咯烷酮等,均获得了较为良好的效果。陈焕章等^[44]和杨路^[45]选择溶剂 RJ-X 液相合成三聚氰酸,产品收率高,质量好,而且溶剂可以循环使用多次。目前在实验室小试基础上进行了放大实验,取得了比较好的结果。下一步计划与国内某公司合作进行中试,为实现液相法的工业化生产提供理论基础。

2.2 混合溶剂法

在单一溶剂使用过程中,沸点和三聚氰酸的溶解能力两者不能同时兼顾,因此有人提出了利用混合溶剂作为媒介合成三聚氰酸,以达到三聚氰酸最终收率和纯度的最佳效果。混合溶剂的选择首先要考虑高沸点,然后考察该混合溶剂能否在高温时对三聚氰酸溶解度高、而在低温时溶解度小。譬如芳烃和矿物油组合使用、环丁砜和环丁醇的组合。颜玉桂等^[46-47]在环丁砜、DMF 和硝基苯之间进行比较,根据 DMF 和环丁砜具有较强的溶解能力以及硝基苯具有较高沸点的特点,从收率和成本角度考虑,选择了 DMF 和硝基苯组合的混合溶剂进行反应,收率达到 87%。混合溶剂经过反复使用后并没有造成收率的降低。后期研究发现,当体系温度达到所需反应温度后分批加入尿素能够维持反应温度恒定,从而获得更高的三聚氰酸收率。胡伟武^[48]选用 DMF 和十二烷基苯作为混合溶剂液相反应 4 h,获得了收率为 95%、纯度达到 98% 的三聚氰酸成品,工艺条件温和,生产成本低,成品质量上乘。作为对比,在使用聚乙二醇或 DMF 作为单一溶剂的实验中,均得不到较好的收率。

液相法中使用的溶剂大多比较昂贵,在工业生产上会造成成本高。目前液相法主要是寻找既廉价又高效的溶剂作为媒介合成三聚氰酸,以求在工业上降低成本。液相法的固有特点能够实现无三废排放,完全达到环保要求。目前有文献报道相关企业已进行了试产,工艺流程短,产品品质高,技术处于领先水平^[49]。液相法中还有一种方法是直接蒸发干燥法,但由于该方法在操作中需要将溶剂全部气化,能耗大,设备复杂,因而国内外研究较少。

3 新兴制备方法

目前三聚氰酸合成主要以尿素为原料,其中固相法作为一种成熟工艺已经实现了工业生产,而液相法作为一种新兴热门工艺也得到了深入研究。上述方法虽然简单实效,但是会涉及到一些后处理工艺,还要兼顾绿色环保的要求,因此在目前的研究中人们开始转向一些新兴制备方法,以期实现绿色环保、清洁生产的工艺目标。

3.1 二氧化碳氨化合成法

温室效应困扰人们已久,对二氧化碳捕集合成三聚氰酸进行封存的技术受到人们的关注。二氧化碳和氨气结合生产三聚氰酸一般需要经过尿素或者 OCNH₂ 2 个中间体,进行羧基加成形成羟基的过程。有研究者提出了二氧化碳氨化合成三聚氰酸的新工艺,指出二氧化碳氨化合成三聚氰酸具有原料来源广、固碳能力强等特点,是二氧化碳化学利用的有效方法,具有广阔的发展前景^[50-54]。二氧化碳氨化合成三聚氰酸工艺主要包括 2 个方面。首先是氨气和二氧化碳于 160 °C,11 MPa 下生成尿素中间体,再将温度升高至 260 °C 进行脱水缩合生成三聚氰酸。该反应是放热反应,能够实现低能耗,每生成 1 mol 的三聚氰酸会消耗 3 mol 的二氧化碳,因此该合成方法是一条“负碳”工艺路线。许多科研人员对此方法进行了研究,得到的粗三聚氰酸的含量和收率 $\geq 95\%$,而经过纯化后三聚氰酸的含量可以超过 98%,并且不需要对尿素缩合,实现了氨气和二氧化碳直接生成三聚氰酸^[55-57]。其次,还可以利用空分过程中副产的氮气,将该方法与富氧燃烧技术相结合,适用于多个行业达到二氧化碳减排的目的。将其应用到煤化工工业上,能够达到二氧化碳零排放的绿色工艺目标。

目前工业上大多以尿素裂解生成三聚氰酸,这个过程中会产生大量氨气,利用氨化合成三聚氰酸,不仅实现了绿色循环工艺的目标,还能使产品产率更高。该方法对中国实现“碳达峰”和“碳中和”的目标具有重要意义。

3.2 三聚氰胺水热合成法

在无机酸存在的条件下,位于三聚氰胺三嗪环结构上的氨基会被逐步水解成羟基,最后所有的氨基被羟基取代生成三聚氰酸。该工艺流程较为简便,且对环境污染少。吕文强等^[58]先将三聚氰胺热聚形成中间体 $gt-C_3N_4$,然后利用硝酸水热分解中间体 $gt-C_3N_4$ 得到三聚氰酸,总产率可达 54%。反应过程产生的副产物氨气用水热反应后的稀硝酸吸收,可得到副产品硝酸铵。该方法提纯工艺简单、污染少,为工业制备三聚氰酸提供了一种新的参考方案,但总产率仍有待提高。

3.3 副产回收法

三聚氰胺生产过程中产生的固体废物含有三聚氰胺、副产物杂质以及部分三聚氰酸等,对其进行回收利用具有很大的研究价值。任保增等^[59-60]对利用三聚氰胺生产过程中产生的固体废物制备三聚氰酸进行了研究。首先预处理除去固体废物中的助滤剂,然后进行酸解,最终得到三聚氰酸,收率为 67%。添加酸式硫酸盐在低硫酸浓度条件下的水解效果与高硫酸浓度下的水解效果基本相同。

王建伍等^[61]提出了对二氯异三聚氰酸钠生产过程中产生的废水二氯母液进行回收制取三聚氰酸的新工艺。向盛装二氯母液的反应釜中充入氯化氢气体,氯化氢气体与二氯母液中的水反应生成盐酸,盐酸与二氯母液中的次氯酸反应生成三聚氰酸,然后二氯母液由反应釜中进入中间罐,使二氯母液中的次氯酸和盐酸进一步反应生成三聚氰酸;中间罐中的二氯母液进入沉降罐,三聚氰酸在酸性环境中溶解度低,呈晶体状,二氯母液在沉降罐中沉降,再将乳浊液放入离心机,将三聚氰酸和溶液分离,完成三聚氰酸的回收。

通过副产回收可实现变废为宝,不仅减少了废物排放,而且降低了生产成本,具有良好的经济效益和社会效益,符合循环经济的产业政策。

3.4 氰酸盐电解法

CHEUQUEPAN 等^[62]研究了氰酸盐溶液中,由吸附在金属 Au(111)电极上的异氰酸通过化学三聚合成三聚氰酸的方法。在衰减全反射表面增强红外反射光谱实验(ATR-SEIRAS)中,含有高浓度氰酸盐阴离子或三聚氰酸的溶液里观察到 $1\ 300 \sim 1\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 之间的类似实验波段,吸附在金属表面的三聚氰酸阴离子分子平面垂直于金属表面,实验频率与密度泛函理论(DFT)计算的结果吻合很好。

氰酸盐电解法生产三聚氰酸,产品无需精制,工艺流程短,产品质量好,但耗电量较大,适于电力充足、电价较低的地区。

3.5 离子液体法

门吉帅等^[63]以离子液体为溶媒,对采用液相法尿素缩合生成三聚氰酸的可行性和性能表现进行了探究。首先对离子液体法合成三聚氰酸的反应机理进行探究和阐释,随后进行了优化实验,最终确定了较适宜的工艺条件:以 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐为溶媒,尿素和离子液体投料比为 1:3(g/mL),缓慢加入尿素并保持反应温度在 195℃左右,反应时间 4 h,离子液体回收率高,套用 3 次后,产率仍超过 70%,三聚氰酸纯度为 90%。

由实验结果可以看出,离子液体是一种用于液相法合成三聚氰酸的有效溶媒,具有较好的反应活性,为液相法合成三聚氰酸提供了新的绿色循环工艺方案。但离子液体价格一般较高,要实现其工业化生产必须要解决回收和套用问题。

3.6 催化降解密胺树脂法

邓天昇等^[64-65]研究了催化降解密胺树脂生产三聚氰酸的方法。将废旧密胺树脂粉碎,加入非质子型有机溶剂剂对其进行充分溶胀,再将溶胀后的废旧密胺树脂浸入溶剂-催化剂的液相体系中,在 150~220℃下降解,用蒸馏水洗涤过滤滤饼,经回收得到三聚氰酸。

催化降解密胺树脂法是一种很有竞争力的方法,不仅解决了废旧密胺树脂的回收利用问题,而且在生产成本上具有优势,其批量生产的瓶颈在于废旧密胺树脂的来源问题。

4 研究展望

随着生态文明建设的推进,国内对绿色环保的要求越来越高。化工生产企业越来越注重环境友好和无

三废排放问题,在注重经济效益的同时兼顾社会和环境效益。在三聚氰酸合成工艺中,固相法因工艺成熟、操作简便、经济性好的优势占据了主要地位,且在清洁生产方面取得了一定的效果,但尚未完全达到环保要求。液相法在理论上可以实现无三废排放,能够与当前倡导的绿色清洁生产要求相契合,因此越来越受到人们的重视。液相法的关键在于溶剂的筛选,溶剂既要三聚氰酸合成中起到优良的媒介作用,促进三聚氰酸收率和纯度的提高,还需要综合考虑成本问题,同时也要考虑溶剂的使用对周围环境带来的影响。对液相法的工业化生产仍需进一步探索。与传统制备方法相比,很多新兴制备方法具有工艺简单、绿色环保和符合循环经济产业政策等优势,是未来三聚氰酸行业的发展方向。

近几十年来,国内外对三聚氰酸的工艺路线、技术装备及工艺条件等方面进行了大量研究,推动了三聚氰酸行业的技术进步。为了促进三聚氰酸行业健康、可持续发展,仍需解决以下问题。

1)固相法的技术装备问题 传统固相法采用尿素隧道窑热解,存在投资大、劳动强度高、操作环境差、间歇生产、生产效率低等弊端,应开展回转窑及流化床技术装备的研究,逐步取代隧道窑,实现技术装备的升级改造,克服传统固相法的缺点。

2)液相法溶剂体系的筛选及回收套用问题 液相法溶剂体系的筛选及回收套用问题直接关系到产品收率、产品质量、生产成本以及环境污染等诸多方面,是制约液相法能否大规模生产的关键。必须加强液相法小试技术的研究及中试放大研究,为实现工业化生产提供实践基础。

3)新兴制备方法原料来源、产品收率及生产成本问题 与传统的制备方法相比,新兴三聚氰酸制备方法采用全新的工艺路线,在诸多方面具有优势,但目前仍处在研究探索阶段,要想实现规模化生产,必须解决原料来源、产品收率及生产成本问题。

参考文献/References:

- [1] 周寿祖.尿素的深加工[J].四川化工与腐蚀控制,2002,5(1):48-52.
- [2] 周心龙.氰尿酸的合成工艺及其应用研究[D].南京:南京理工大学,2006.
ZHOU Xinlong. Research on the Synthesis Technics and Application of Cyanuric Acid[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [3] 朱止阳,张少利,张蒙恩,等.尿素下游产品技术发展[J].河南化工,2020,37(10):3-5.
ZHU Zhiyang, ZHANG Shaoli, ZHANG Meng'en, et al. Technical development of urea downstream products[J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(10): 3-5.
- [4] 陈焕章,杨路,冯雪.氰尿酸合成工艺研究进展[J].应用化工,2016,45(5):953-957.
CHEN Huanzhang, YANG Lu, FENG Xue. Research process in cyanuric acid synthesis[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(5): 953-957.
- [5] 叶昌焰.氰尿酸系列精细化工产品[J].川化,2000(3):1-7.
- [6] MONTGOMERY W, CROWHURST J C, ZAUG J M, et al. The chemistry of cyanuric acid ($H_3C_3N_3O_3$) under high pressure and high temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(9): 2644-2648.
- [7] SEIFER G B. Cyanuric acid and cyanurates[J]. Russian Journal of Coordination Chemistry, 2002, 28(5): 301-324.
- [8] 陈焕章,卜欣立,王爱军.氰尿酸的合成与应用[J].宁夏化工,1995(2):26-29.
- [9] 马路业.三聚氰酸的合成及应用研究[D].济南:山东大学,2017.
MA Luye. Study on Synthesis and Application of Cyanuric Acid[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [10] 寇永利,薛其才,戚文博,等.由尿素缩合制备三聚氰酸[J].广东化工,2019,46(3):89-90.
KOU Yongli, XUE Qicai, QI Wenbo, et al. The synthesis of cyanuric acid by carbamide[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(3): 89-90.
- [11] 邵长银,孟凡明,侯贺义,等.一种以尿素为原料生产氰尿酸的方法[P].中国专利:CN201110417510.5,2011-12-14.
- [12] 窦光朋,范燕双,程仁坤,等.一种高纯度氰尿酸的环境良好清洁生产工艺[P].中国专利:CN201810803348.2,2018-07-20.
- [13] 王巍.微波技术在化学药物合成中的应用[J].云南化工,2019,46(8):166-167.
WANG Wei. Application of microwave technology in chemical drug synthesis[J]. Yunnan Chemical Technology, 2019, 46(8): 166-167.
- [14] 张竞清,车曾轮.微波常压法制备三聚氰酸[J].合成化学,2002,10(2):175-176.
ZHANG Jingqing, CHE Zenglun. Preparation of cyanuric acid from urea by microwave irradiation[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2002, 10(2): 175-176.
- [15] 刘鑫.三种尿素衍生物的合成工艺研究[D].济南:山东大学,2010.
LIU Xin. Synthesis of Three Urea Derivatives[D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [16] 王付燕.二氧化碳化学封存产物三聚氰酸的合成及应用研究[D].济南:山东大学,2015.
WANG Fuyan. Study on the Synthesis of Carbon Dioxide Chemical Sequestration Product Cyanuric Acid and Its Application[D]. Jinan: Shandong University, 2015.

- [17] 王福伟.微波固相合成三种反应产物及其应用性能研究[D].济南:山东大学,2011.
WANG Fuwei.Microwave Solid-phase Synthesis of Three Products and Their Applications[D].Jinan:Shandong University,2011.
- [18] 边丽丽.试论氰尿酸固相法合成工艺技术[J].化工管理,2014(30):183-183.
- [19] 李京连,房诗宏,张贤聚,等.连续化固相法氰尿酸缩合工艺的研究[J].化工进展,2002,21(3):205-208.
LI Jinglian,FANG Shihong,ZHANG Xianhong,et al.Continuous solid state pyrolysis process for cyanuric acid synthesis[J].Chemical Industry and Engineering Progress,2002,21(3):205-208.
- [20] 姚小牛.连续化固相法氰尿酸缩合工艺的探析[J].化工管理,2014(11):235.
- [21] 吴雪晴,王馨.振动流化床干燥专利技术综述[J].河南科技,2019(9):59-61.
WU Xueqing,WANG Xin.A review of patents technology of vibrating fluidized bed drying [J].Journal of Henan Science and Technology,2019(9):59-61.
- [22] 张秀成,陈立宇,张力平,等.振动流化床生产三聚氰酸工艺[J].石油化工,2003,32(1):56-59.
ZHANG Xiucheng,CHEN Liyu,ZHANG Liping,et al.Production of cyanuric acid in vibration fluidized bed [J].Petrochemical Technology,2003,32(1):56-59.
- [23] 杜建卫,陈蓝天,董志新,等.振动流化床法生产三聚氰酸的方法[P].中国专利:CN03134879.3,2003-09-27.
- [24] 张理平,付峰,张秀成,等.振动流化床中氰尿酸合成反应的试验研究[J].食品与机械,2006,22(5):77-79.
ZHANG Liping,FU Feng,ZHANG Xiucheng,et al.Experimental studies on cyanuric acid obtained from carbamide in a vibrating fluidized bed[J].Food & Machinery,2006,22(5):77-79.
- [25] 李铭新.氰尿酸合成新工艺[J].河南化工,1993(6):4-5.
- [26] 李杨.双螺杆反应挤出法开环聚合制备聚乳酸的研究[D].上海:东华大学,2014.
LI Yang.Preparation of Polylactide by Ring-opening Polymerization Using a Twin-screw Extruder[D].Shanghai:Donghua University,2014.
- [27] 王平生,罗秋生,张俊杰,等.采用尿素连续制备氰尿酸粗品的系统[P].中国专利:CN201620761538.9,2016-07-19.
- [28] 郭志刚,李旭初,王明权,等.一种新型的氰尿酸的生产工艺[P].中国专利:CN201210111494.1,2012-04-17.
- [29] 陈世豪.利用工业废热生产氰尿酸[J].塑料助剂,2013(6):27-30.
CHEN Shihao.The cyanuric acid production by used industrial wast heat as heat source[J].Plastic Additives,2013(6):27-30.
- [30] 卢星河,王广建,周继红.氰尿酸清洁生产的新工艺[J].化学工业与工程,2005,22(4):322-324.
LU Xinghe,WANG Guangjian,ZHOU Jihong.Clean technology of cyanuric acid production [J].Chemical Industry and Engineering,2005,22(4):322-324.
- [31] 田蕾,乌英嘎,海泉.氰尿酸生产工艺技术改造[J].中国氯碱,2015(7):18-20.
TIAN Lei,WU Yingga,HAI Quan.Technological transformation of cyanuric acid production process [J].China Chlor-Alkali,2015(7):18-20.
- [32] 汤胜文.20Kt/a 氰尿酸联产 40Kt/a 硫酸铵工艺技术及其评价[D].合肥:合肥工业大学,2009.
TANG Shengwen.20Kt/a Cyanuric Acid and 40kt/a Ammonium Sulfate Process Technology Evaluate [D].Hefei:Hefei University of Technology,2009.
- [33] 陈国斌,余志良,杨健,等.溶剂法合成三聚氰酸的研究[J].岳阳大学学报,1992(1):22-26.
CHEN Guobin,YU Zhiliang,YANG Jian,et al.Study on the synthesis of cyanuric acid by solvent method [J].Journal of Hunan Institute of Science and Technology(Natural Sciences),1992(1):22-26.
- [34] 邱玉娥,张存兰,刘爱珍.高纯度氰尿酸合成工艺研究[J].天津化工,2005,19(2):35-36.
QIU Yüe,ZHANG Cunlan,LIU Aizhen.Research on the process of synthesing high-purity cyanuric acid [J].Tianjin Chemical Industry,2005,19(2):35-36.
- [35] 王铁招.一种液相催化合成三聚氰酸的方法[P].中国专利:CN201110249391.7,2011-08-29.
- [36] 周玉新,吴高安,贺小平.溶剂热解法合成氰尿酸的研究[J].化肥设计,1998(1):42-43.
ZHOU Yuxin,WU Gaoan,HE Xiaoping.Study of synthesizing cyanuric acid by pyrolysis method in solvent [J].Chemical Fertilizer Design,1998(1):42-43.
- [37] 赵庭栋,魏军波,闫晓红,等.白色氰尿酸的合成研究[J].精细化工中间体,2010,40(4):67-69.
ZHAO Tingdong,WEI Junbo,YAN Xiaohong,et al.Improvement on the synthesis of white cyanuric acid [J].Fine Chemical Intermediates,2010,40(4):67-69.
- [38] LUO Y,ZHANG L Y,YANG W C,et al.Synthesis of [¹⁵N₃]melamine and [¹³C₃]cyanuric acid [J].Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceutical,2011,54(4):171-172.
- [39] 张伟伟,颜玉桂,蔡可迎.以邻硝基甲苯为溶剂合成氰尿酸[J].广州化工,2012,40(11):75-76.
ZHANG Weiwei,YAN Yugui,CAI Keying.Synthesis of cyanuric acid in 2-nitrotoluene [J].Guangzhou Chemical Industry,2012,40(11):75-76.
- [40] 张典宁,周晓东.氰尿酸的合成[J].东南大学学报(自然科学版),1996,26(3):47-52.
ZHANG Dianning,ZHOU Xiaodong.Synthesis of cyanuric acid [J].Journal of Southeast University (Natural Science Edition),1996,26(3):47-52.
- [41] 杜建伟,刘键,王安江.二甘醇溶剂法生产三聚氰酸的方法[P].中国专利:CN01139819.1,2001-11-30.
- [42] SHE D M,YU H L,HUANG Q L,et al.Liquid-phase synthesis of cyanuric acid from urea [J].Molecules,2010,15(3):1898-1902.

- [43] LEBEDEV A V, SHELDYAKOV V D, LEBEDEV A B. A new three-step procedure for the synthesis of cyanuric acid from urea [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, 87(6): 793-795.
- [44] 陈焕章, 杨路, 冯雪, 等. 尿素液相热解合成氰尿酸的研究[J]. 应用化工, 2017, 46(2): 306-309.
CHEN Huanzhang, YANG Lu, FENG Xue, et al. Study on synthesis of cyanuric acid from liquid-phase pyrolysis of urea [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(2): 306-309.
- [45] 杨路. 氰尿酸合成工艺及应用研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2017.
YANG Lu. Study on The Synthesis Technology and Application of Cyanuric Acid [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2017.
- [46] 颜玉桂, 张伟伟, 蔡可迎. 混合溶剂法合成氰尿酸的研究[J]. 广州化工, 2012, 40(20): 57-58.
YAN Yugui, ZHANG Weiwei, CAI Keying. Study on synthesis of cyanuric acid in mixed solvents [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(20): 57-58.
- [47] 颜玉桂, 张永久, 蔡可迎. 溶剂热解法合成氰尿酸的改进[J]. 化工中间体, 2013(2): 15-17.
YAN Yugui, ZHANG Yongjiu, CAI Keying. Improving synthesis of cyanuric acid in solvents [J]. Chemical Intermediates, 2013(2): 15-17.
- [48] 胡伟武. 氰尿酸合成新工艺的研究[J]. 襄樊学院学报, 2003, 24(2): 70-73.
HU Weiwu. On new synthesis technology of cyanuric acid [J]. Journal of Xiangfan University, 2003, 24(2): 70-73.
- [49] 杜培松. 液相法氰尿酸合成新工艺[J]. 川化, 2003(2): 29-31.
- [50] 孙洪志, 王倩, 宋名秀, 等. CO₂ 化学利用的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(7): 1666-1672.
SUN Hongzhi, WANG Qian, SONG Mingxiu, et al. Progress in the chemical utilization of Carbon dioxide [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(7): 1666-1672.
- [51] 王付燕, 孙洪志, 宋名秀, 等. 二氧化碳的氨化反应研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 209-212.
WANG Fuyan, SUN Hongzhi, SONG Mingxiu, et al. Research progress of ammoniation reaction of carbon dioxide [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1): 209-212.
- [52] 朱维群. 二氧化碳的有效封存与利用[J]. 氮肥技术, 2013, 34(5): 14-17.
ZHU Weiqun. Seal effectively and utilization of the carbon dioxide-ammoniation and mineralization of carbon dioxide [J]. Danfei Jishu, 2013, 34(5): 14-17.
- [53] 宋名秀, 孙洪志, 阿布都拉江·那斯尔, 等. 二氧化碳减排技术路线探讨[J]. 现代化工, 2013, 33(8): 5-8.
SONG Mingxiu, SUN Hongzhi, ABUDULAJIANG Nasir, et al. Discussion on carbon dioxide emission reduction technologies [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(8): 5-8.
- [54] CHENG X L, ZHAO Y Y, ZHU W Q, et al. Theoretical investigations on the synthesis mechanism of cyanuric acid from NH₃ and CO₂ [J]. Journal of Molecular Modeling, 2013, 19(11): 5037-5043.
- [55] 朱维群. 利用氨气和二氧化碳合成三聚氰酸或三聚氰胺的方法[P]. 中国专利: CN201210099747.8, 2012-04-06.
- [56] 孙洪志, 宋名秀, 阿布都拉江·那斯尔, 等. 一种 CO₂ 的矿化封存新方法[J]. 化学通报, 2013, 76(6): 549-553.
SUN Hongzhi, SONG Mingxiu, ABUDOLAJIANG Nasir, et al. A new method of CO₂ mineralization and sequestration [J]. Chemistry, 2013, 76(6): 549-553.
- [57] 王观亚, 李艳芳, 慕鹏飞. 二氧化碳捕集利用的进展[J]. 应用能源技术, 2017(11): 5-11.
WANG Guanya, LI Yanfang, MU Pengfei. Progress of carbon dioxide capture and utilization [J]. Applied Energy Technology, 2017(11): 5-11.
- [58] 吕文强, 孟凡晋, 徐经纬. 水热法简单高效合成三聚氰酸[J]. 应用化学, 2020, 37(2): 155-159.
LYU Wenqiang, MENG Fanjin, XU Jingwei. Simple and highly efficient synthesis of cyanuric acid by hydrothermal method [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2020, 37(2): 155-159.
- [59] 任保增, 雒廷亮, 李晨, 等. 用三聚氰胺生产中排放的固体废物制备三聚氰酸[J]. 环境工程, 2003, 21(4): 42-44.
REN Baozeng, LUO Tingliang, LI Chen, et al. Study on the preparation of cyanuric acid using the solid waste from melamine manufacturing [J]. Environmental Engineering, 2003, 21(4): 42-44.
- [60] 任保增, 李晨, 李玉, 等. 用三聚氰胺生产中排放的固体废物制备三聚氰酸的模型[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(4): 427-430.
REN Baozeng, LI Chen, LI Yu, et al. Model on the preparation of cyanuric acid using the solid waste from melamine manufacturing [J]. Computers and Applied Chemistry, 2003, 20(4): 427-430.
- [61] 王建伍, 董占良. 二氯母液中氰尿酸回收方法及系统[P]. 中国专利: CN201910085739.X, 2019-04-09.
- [62] CHEUQUEPÁN W, RODES A, JOSÉ J M, et al. Formation of cyanuric acid from cyanate adsorbed at Gold electrodes [J]. Electrochemistry Communications, 2017, 74: 1-4.
- [63] 门吉帅, 王颖, 邵长银, 等. 离子液体法合成氰尿酸绿色新工艺研究[J]. 化学试剂, 2021, 43(3): 390-394.
MEN Jishuai, WANG Ying, SHAO Changyin, et al. Green technology of cyanuric acid synthesis by ionic liquid [J]. Chemical Reagents, 2021, 43(3): 390-394.
- [64] 邓天昇, 武少弟, 侯相林. 一种催化降解密胺树脂回收三聚氰酸的方法[P]. 中国专利: CN202010682948.5, 2020-07-15.
- [65] 侯相林, 武少弟, 邓天昇. 一种两步法降解废旧密胺树脂回收三聚氰酸的方法[P]. 中国专利: CN202010682136.0, 2020-07-15.