(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114105827 A
(43)申请公布日 2022.03.01

(21)申请号 202210096888.8

(22)申请日 2022.01.27

(71)申请人 天津凯莱英医药科技发展有限公司
地址 300467 天津市滨海新区滨海天津生态城旅游区安正路滨旅产业园一区A04号厂房

(72)发明人 洪浩 洪亮 陶建 郭金海 张磊 万东海 王森林 李佳乐

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 白雪

(51)Int.Cl.
C07C 277/08(2006.01)
C07C 279/28(2006.01)

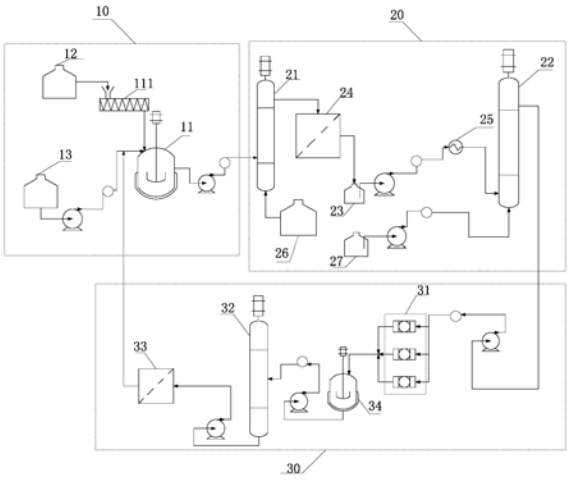
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

双氰胺的连续化合成系统及方法

(57)摘要

本发明提供了一种双氰胺的连续化合成系统及方法。按照物料流动顺序，连续化合成系统包括通过输送管道顺次连通的原料预处理单元及合成单元，且原料预处理单元包括原料预处理器。基于上述系统，本发明有效实现了以石灰氮为原料连续化生产双氰胺，减少了过滤次数，降低了产品损失。同时，基于上述系统的设置，可以更精确高效地控制上述反应条件，从而进一步提高了双氰胺的反应收率和生产效率。



CN 114105827 A

1.一种双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,按照物料流动顺序,所述连续化合成系统包括通过输送管道顺次连通的原料预处理单元(10)及合成单元(20);

所述原料预处理单元(10)包括原料预处理器(11),所述原料预处理器(11)设置有第一加料口和第一出料口,所述第一加料口用于将水和石灰氮连续输入所述原料预处理器(11)进行预混,并使预混后物料经所述第一出料口连续排出;

所述合成单元(20)包括顺次连通的水解脱钙反应器(21)及聚合反应器(22);

所述水解脱钙反应器(21)设置有第二加料口和第二出料口,所述第二加料口与所述第一出料口相连,所述水解脱钙反应器(21)用于对所述预混后物料和二氧化碳进行水解脱钙反应,并使水解脱钙反应后物料经所述第二出料口连续排出;

所述聚合反应器(22)设置有第三加料口及第三出料口,所述第三加料口与所述第二出料口相连,所述聚合反应器(22)用于使所述水解脱钙反应后物料聚合反应,得到所述双氰胺,并使所述双氰胺经所述第三出料口连续排出。

2.根据权利要求1所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述连续化合成系统还包括后处理单元(30),所述后处理单元(30)与所述第三出料口相连;其中,所述后处理单元(30)包括顺次连通的第一过滤装置(31)、结晶器(32)及第二过滤装置(33)。

3.根据权利要求2所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述原料预处理器(11)包括:

釜体,所述釜体配备有第一搅拌装置和第一控温装置,所述釜体具有所述第一加料口和所述第一出料口;

进料单元(111),所述进料单元(111)与所述第一加料口相连,且所述进料单元(111)设置有物位监测装置;

所述水解脱钙反应器(21)具有第二控温装置;所述聚合反应器(22)具有第三控温装置;所述结晶器(32)具有第四控温装置。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述合成单元(20)还包括第一缓冲罐(23),其设置于所述水解脱钙反应器(21)与所述聚合反应器(22)之间;

所述合成单元(20)还包括第三过滤装置(24),其设置于所述水解脱钙反应器(21)与所述第一缓冲罐(23)之间;

所述合成单元(20)还包括第一加热器(25),其设置于所述第一缓冲罐(23)与所述聚合反应器(22)之间。

5.根据权利要求2所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述第二过滤装置(33)设置有过滤余液出口,所述过滤余液出口和所述第一加料口相连通。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述水解脱钙反应器(21)为翅片式反应器;所述翅片式反应器至少包括10~20组翅片,每组所述翅片的高度为10~20mm、厚度为3~7mm,每组所述翅片的间距控制在20~30mm。

7.根据权利要求2所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述后处理单元(30)还包括第二缓冲罐(34),其设置于所述第一过滤装置(31)及所述结晶器(32)之间;所述第二缓冲罐(34)具有壳体,所述壳体配备有第二搅拌装置及第五控温装置。

8.根据权利要求2所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述第一过滤装置

(31)包括多组并联设置的管路过滤器。

9.根据权利要求3所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述原料预处理单元(10)还包括:

石灰氮供应装置(12),与所述进料单元(111)相连;

供水装置(13),与所述第一加料口相连。

10.根据权利要求1至3中任一项所述的双氰胺的连续化合成系统,其特征在于,所述合成单元(20)还包括:

二氧化碳供应装置(26),用于向所述水解脱钙反应器(21)中连续供应二氧化碳;

碱液供应装置(27),用于向所述聚合反应器(22)中供应碱液以调控所述聚合反应体系的pH值。

11.一种双氰胺的连续化合成方法,其特征在于,所述连续化合成方法采用权利要求1至10中任一项所述的双氰胺的连续化合成系统制备所述双氰胺,所述连续化合成方法包括:

将水和石灰氮输送至原料预处理器(11)进行预混,并控制所述预混的时间至少为10min,得到预混后物料;

将所述预混后物料和二氧化碳连续输送至水解脱钙反应器(21)进行水解脱钙反应,得到水解脱钙反应后物料;

将所述水解脱钙反应后物料连续输送至聚合反应器(22)进行聚合反应,得到所述双氰胺。

12.根据权利要求11所述的双氰胺的连续化合成方法,其特征在于,所述聚合反应步骤之后,将聚合反应后物料输入后处理单元(30),以使其依次进行第一过滤处理、结晶处理及第二过滤处理,得到所述双氰胺。

13.根据权利要求11所述的双氰胺的连续化合成方法,其特征在于,所述原料预处理器(11)中,所述石灰氮和所述水的摩尔比为1:(15～30)。

14.根据权利要求11所述的双氰胺的连续化合成方法,其特征在于,所述原料预处理器(11)中的预混温度为20～60℃,预混时间为10～40min。

15.根据权利要求11所述的双氰胺的连续化合成方法,其特征在于,所述水解脱钙反应的温度为20～60℃;所述水解脱钙反应的时间为60~120min;

所述聚合反应的温度为50～80℃;所述聚合反应的时间为60~150min;所述聚合反应的pH值为7~8。

16.根据权利要求11所述的双氰胺的连续化合成方法,其特征在于,所述水解脱钙反应步骤之后,将所述水解脱钙反应后物料先输送至第一缓冲罐(23),再输送至聚合反应器(22)进行所述聚合反应;

所述水解脱钙反应步骤之后,将所述水解脱钙反应后物料先输送至第三过滤装置(24),以使其进行第三过滤处理后再输送至所述第一缓冲罐(23);

将所述第一缓冲罐(23)出料液先经第一加热器(25)进行预加热后,再将预加热后物料输送至所述聚合反应器(22)进行所述聚合反应。

17.根据权利要求12所述的双氰胺的连续化合成方法,其特征在于,在所述第二过滤处理步骤之后,将过滤余液输送至所述原料预处理器(11)进行所述预混。

18.根据权利要求12所述的双氰胺的连续化合成方法，其特征在于，先将第一过滤后液输送至第二缓冲罐(34)进行预降温处理，再将预降温处理后液输送至结晶器(32)进行所述结晶处理。

双氰胺的连续化合成系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成领域，具体而言，涉及一种双氰胺的连续化合成系统及方法。

背景技术

[0002] 双氰胺又叫二氰二胺，学名氰基胍，为石灰氮水解、脱钙、聚合后的产物，分子式$C_2H_4N_4$。双氰胺是白色晶体，熔点207~209℃，干品时稳定，溶于水和乙醇。双氰胺可用于合成磺胺类药物、农药、染料固色剂、碳铵增效剂、木材防燃剂、钢铁表面硬化剂、橡胶硫化促进剂、玻璃纤维润滑剂和三聚氰胺等。

[0003] 利用石灰氮制备双氰胺的传统工艺分为三步法和两步法。三步法为：水解、脱钙和聚合三个阶段依次进行。两步法为：水解脱钙和聚合共两个阶段进行。其中，三步法水解和脱钙两过程分开进行，水解过程体系pH较大，生成的单氰胺易水解分解，导致收率较低。两步法可实现水解脱钙两过程同时进行，体系pH能控制在弱碱性范围，可以避免单氰胺的分解。但水解脱钙过程同时进行导致反应放热量较大，体系温度不易控制，反应温度较高，这会使单氰胺转变为双氰胺，过滤时在滤渣中残留较多，收率降低。

[0004] 目前，现有技术中大批量生产双氰胺多采用间歇操作方式，这样，一方面，造成了劳动强度大，生产效率低的问题。另一方面，中间涉及到多次固液体系的过滤操作，并且生产设备数量较多。故而，有必要提供一种新的双氰胺生产系统及方法，使其可以克服间歇操作带来的上述弊端，可以连续生产技术，减少过滤次数，降低产品损失，降低劳动强度，并且可以精确控制反应条件，如反应温度和体系pH等，进而达到提高产品收率的有益效果。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种双氰胺的连续化合成系统及方法，以解决现有技术中大批量间歇性生产双氰胺时存在的产品生产效率低的问题。

[0006] 为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供了一种双氰胺的连续化合成系统，按照物料流动顺序，连续化合成系统包括通过输送管道顺次连通的原料预处理单元及合成单元；原料预处理单元包括原料预处理器，原料预处理器设置有第一加料口和第一出料口，第一加料口用于将水和石灰氮连续输入原料预处理器进行预混，并使预混后物料经第一出料口连续排出；合成单元包括顺次连通的水解脱钙反应器及聚合反应器；水解脱钙反应器设置有第二加料口和第二出料口，第二加料口与第一出料口相连，水解脱钙反应器用于对预混后物料和二氧化碳水解脱钙反应，并使水解脱钙反应后物料经第二出料口连续排出；聚合反应器设置有第三加料口及第三出料口，第三加料口与第二出料口相连，聚合反应器用于使水解脱钙反应后物料聚合反应，得到双氰胺，并使双氰胺经第三出料口连续排出。

[0007] 进一步地，连续化合成系统还包括后处理单元，后处理单元与第三出料口相连；其中，后处理单元包括顺次连通的第一过滤装置、结晶器及第二过滤装置。

[0008] 进一步地，原料预处理器包括：釜体，釜体配备有第一搅拌装置和第一控温装置，

釜体具有第一加料口和第一出料口;进料单元,进料单元与第一加料口相连,且进料单元设置有物位监测装置;优选地,水解脱钙反应器具有第二控温装置;聚合反应器具有第三控温装置;结晶器具有第四控温装置。

[0009] 进一步地,合成单元还包括第一缓冲罐,其设置于水解脱钙反应器与聚合反应器之间;优选地,合成单元还包括第三过滤装置,其设置于水解脱钙反应器与第一缓冲罐之间;优选地,合成单元还包括第一加热器,其设置于第一缓冲罐与聚合反应器之间。

[0010] 进一步地,第二过滤装置设置有过滤余液出口,过滤余液出口和第一加料口相连通。

[0011] 进一步地,水解脱钙反应器为翅片式反应器;优选地,翅片式反应器至少包括10~20组翅片,每组翅片的高度为10~20mm、厚度为3~7mm,每组翅片的间距控制在20~30mm。

[0012] 进一步地,后处理单元还包括第二缓冲罐,其设置于第一过滤装置及结晶器之间;第二缓冲罐具有壳体,壳体配备有第二搅拌装置及第五控温装置。

[0013] 进一步地,第一过滤装置包括多组并联设置的管路过滤器。

[0014] 进一步地,原料预处理单元还包括:石灰氮供应装置,与进料单元相连;供水装置,与第一加料口相连。

[0015] 进一步地,合成单元还包括:二氧化碳供应装置,用于向水解脱钙反应器中连续供应二氧化碳;碱液供应装置,用于向聚合反应器中供应碱液以调控聚合反应体系的pH值。

[0016] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种双氰胺的连续化合成方法,连续化合成方法采用前述的双氰胺的连续化合成系统制备双氰胺,连续化合成方法包括:将水和石灰氮输送至原料预处理器进行预混,并控制预混的时间至少为10min,得到预混后物料;将预混后物料和二氧化碳连续输送至水解脱钙反应器进行水解脱钙反应,得到水解脱钙反应后物料;将水解脱钙反应后物料连续输送至聚合反应器进行聚合反应,得到双氰胺。

[0017] 进一步地,聚合反应步骤之后,将聚合反应后物料输入后处理单元,以使其依次进行第一过滤处理、结晶处理及第二过滤处理,得到双氰胺。

[0018] 进一步地,原料预处理器中,石灰氮和水的摩尔比为1:(15～30)。

[0019] 进一步地,原料预处理器中的预混温度为20～60℃,优选为30～40℃,预混时间为10～40min,优选20～30min。

[0020] 进一步地,水解脱钙反应的温度为20～60℃,优选为30～40℃;水解脱钙反应的时间为60~120min,优选为90~120min;优选地,聚合反应的温度为50～80℃,优选为60～75℃;聚合反应的时间为60~150min,优选为100~120min;聚合反应的pH为7~8。

[0021] 进一步地,水解脱钙反应步骤之后,将水解脱钙反应后物料先输送至第一缓冲罐,再输送至聚合反应器进行聚合反应;优选地,水解脱钙反应步骤之后,将水解脱钙反应后物料先输送至第三过滤装置,以使其进行第三过滤处理后再输送至第一缓冲罐;优选地,将第一缓冲罐出料液先经第一加热器进行预加热后,再将预加热后物料输送至聚合反应器进行聚合反应。

[0022] 进一步地,在第二过滤处理步骤之后,将过滤余液输送至原料预处理器进行预混。

[0023] 进一步地,先将第一过滤后液输送至第二缓冲罐进行预降温处理,再将预降温处理后液输送至结晶器进行结晶处理。

[0024] 基于上述系统，本发明有效实现了以石灰氮为原料连续化生产双氰胺。尤其是，原料预处理器的设置，可预先将一部分石灰氮水解为H_2CN_2，同时生成中间产物$Ca(HCN_2)_2$，进而在后续进入到水解脱钙反应塔时，$Ca(HCN_2)_2$可以快速同时进行水解脱钙反应，生成更多的H_2CN_2，而副产物(诸如尿素、三聚氰胺或硫脲)则更少，这样，减少了过滤次数，降低了产品损失。同时，基于上述系统的设置，可以更精确高效地控制上述反应条件，从而进一步提高了反应收率和生产效率。

[0025] 尤其是，相较于一次性将原料混合投料进行水解脱钙反应，本发明在原料预处理器中先将石灰氮与水预混，可以有效避免CO_2对石灰氮进料的干扰，这保证了连续工艺流程的可行性，提高了产品收率。同时，反应中产生的部分热量在预混阶段可放出，从而降低了后续脱钙阶段的换热负荷，便于脱钙阶段的温度控制。过高的温度会促使单氰胺提前聚合为双氰胺，而双氰胺产品在溶液中的溶解度较小，导致产品会在脱钙后的过滤操作中随滤渣被除去，从而降低产品收率。

附图说明

[0026] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图1示出了本发明一种实施例的双氰胺的连续化合成系统示意图。

[0027] 其中，上述附图包括以下附图标记：

10、原料预处理单元；20、合成单元；30、后处理单元；

11、原料预处理器；12、石灰氮供应装置；13、供水装置；111、进料单元；

21、水解脱钙反应器；22、聚合反应器；23、第一缓冲罐；24、第三过滤装置；25、第一加热器；26、二氧化碳供应装置；27、碱液供应装置；

31、第一过滤装置；32、结晶器；33、第二过滤装置；34、第二缓冲罐。

具体实施方式

[0028] 需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0029] 正如本发明技术背景部分所描述的，有技术中大批量间歇性生产双氰胺时存在产品生产效率低的问题。为了解决这一问题，本发明提供了一种双氰胺的连续化合成系统，如图1所示，按照物料流动顺序，连续化合成系统包括通过输送管道顺次连通的原料预处理单元10及合成单元20；原料预处理单元10包括原料预处理器11，原料预处理器11设置有第一加料口和第一出料口，第一加料口用于将水和石灰氮连续输入原料预处理器11进行预混，并使预混后物料经第一出料口连续排出；合成单元20包括顺次连通的水解脱钙反应器21及聚合反应器22；水解脱钙反应器21设置有第二加料口和第二出料口，第二加料口与第一出料口相连，水解脱钙反应器21用于对预混后物料和二氧化碳水解脱钙反应，并使水解脱钙反应后物料经第二出料口连续排出；聚合反应器22设置有第三加料口及第三出料口，第三加料口与第二出料口相连，聚合反应器22用于使水解脱钙反应后物料聚合反应，得到双氰胺，并使双氰胺经第三出料口连续排出。

[0030] 本发明上述双氰胺的连续化合成系统存在下述反应：

$2CaCN_2+2H_2O=Ca(HCN_2)_2+Ca(OH)_2$

$Ca(HCN_2)_2+2H_2O=2H_2CN_2+Ca(OH)_2$

$2Ca(HCN_2)_2+H_2O+CO_2=2H_2CN_2+CaCO_3$

$CO_2+Ca(OH)_2=CaCO_3+H_2O$

$2H_2CN_2\rightarrow(H_2CN_2)_2$

本发明通过原料预处理器先将水和石灰氮进行预混，水和石灰氮在原料预处理器中进行预混时，部分石灰氮和水先发生化学反应$2CaCN_2+2H_2O=Ca(HCN_2)_2+Ca(OH)_2$及$Ca(HCN_2)_2+2H_2O=2H_2CN_2+Ca(OH)_2$，生成包含$Ca(HCN_2)_2$、$H_2CN_2$和$Ca(OH)_2$的浆料。$Ca(HCN_2)_2$后续在水解脱钙反应器中和水以及连续输入的二氧化碳同时发生水解脱钙反应，生成H_2CN_2、$Ca(OH)_2$及沉淀物质$CaCO_3$，同时，二氧化碳可和$Ca(OH)_2$反应，同样生成沉淀物质$CaCO_3$，进而形成包含H_2CN_2及沉淀物质$CaCO_3$的浆料，将浆料继续连续输入至聚合反应器以进行聚合反应$2H_2CN_2\rightarrow(H_2CN_2)_2$，生成双氰胺。

[0031] 基于上述系统，本发明有效实现了以石灰氮为原料连续化生产双氰胺。尤其是，原料预处理器的设置，可预先将一部分石灰氮水解为H_2CN_2，同时生成中间产物$Ca(HCN_2)_2$，进而在后续进入到水解脱钙反应塔时，$Ca(HCN_2)_2$可以快速同时进行水解脱钙反应，生成更多的H_2CN_2，而副产物(诸如尿素、三聚氰胺或硫脲)则更少，这样，减少了过滤次数，降低了产品损失。同时，基于上述系统的设置，可以更精确高效地控制上述反应条件，从而进一步提高了双氰胺的反应收率和生产效率。

[0032] 尤其是，相较于一次性将原料混合投料进行水解脱钙反应，本发明在原料预处理器中先将石灰氮与水预混，可以有效避免CO_2对石灰氮进料的干扰，这保证了连续工艺流程的可行性，提高了产品收率。同时，反应中产生的部分热量在预混阶段可放出，从而降低了后续脱钙阶段的换热负荷，便于脱钙阶段的温度控制。过高的温度会促使单氰胺提前聚合为双氰胺，而双氰胺产品在溶液中的溶解度较小，导致产品会在脱钙后的过滤操作中随滤渣被除去，从而降低产品收率。

[0033] 优选地，如图1所示，连续化合成系统还包括后处理单元30，后处理单元30与第三出料口相连；其中，后处理单元30包括顺次连通的第一过滤装置31、结晶器32及第二过滤装置33。基于此，可将聚合反应后物料连续地依次通过第一过滤装置、结晶器及第二过滤装置，以依次进行第一过滤、结晶及第二过滤处理，进一步得到收率及纯度均较高的双氰胺。

[0034] 在一种优选的实施方式中，原料预处理器11包括釜体及进料单元。釜体配备有第一搅拌装置和第一控温装置，釜体具有第一加料口和第一出料口；进料单元111，进料单元111与第一加料口相连，且进料单元111设置有物位监测装置。基于此，预混效果更佳。其中，物位监测装置可实时监控进料单元中的石灰氮物料的重量，使其保持在工艺要求下限以上，进而可以使石灰氮能不间断稳定供料。第一控温装置用于控制原料预处理器11中的温度在20～60℃、优选为30～40℃。在此条件下，预混效果更佳，作为水解脱钙反应的反应原料，可以促使水解脱钙反应稳定性更佳、反应效率更佳，进而提高产物的转化率。

[0035] 为了进一步控制制备过程中的温度，以提高反应稳定性，进而提高产品收率，在一种优选的实施方式中，水解脱钙反应器21具有第二控温装置；聚合反应器22具有第三控温装置；结晶器32具有第四控温装置。

[0036] 优选地，合成单元20还包括第一缓冲罐23，其设置于水解脱钙反应器21与聚合反

应器22之间。这样，一方面，可以促使水解脱钙反应后物料可以更平稳地连续输入聚合反应器，从而促使聚合反应更平稳。另一方面，如果生产过程中存在突然停电或者某一生产阶段设备故障的情况，水解脱钙反应后物料可以暂时储存在第一缓冲罐中，待生产正常运行后再投入下一反应阶段，安全性更高、可控性更强。

[0037] 优选地，合成单元20还包括第三过滤装置24，其设置于水解脱钙反应器21与第一缓冲罐23之间。基于此，可以将水解脱钙反应后物料中的大颗粒固体杂质化合物进行初步过滤，以防其在后续聚合反应中堵塞反应器，造成聚合反应器快速老化，同时，还可提高聚合反应原料的纯度，进而提高聚合反应效率。

[0038] 优选地，合成单元20还包括第一加热器25，其设置于第一缓冲罐23与聚合反应器22之间。基于此，水解脱钙反应后物料可以先经过第一缓冲罐23，再进入至聚合反应器22。这样，在水解脱钙反应后物料进入聚合反应器前，可先对物料进行预加热，进而提高聚合反应效率。

[0039] 在一种优选的实施方式中，第二过滤装置33设置有过滤余液出口，过滤余液出口通过连通通道和第一加料口相连通。结晶后晶浆经第二过滤装置得到晶体颗粒物质及过滤余液，基于上述装置，本发明可将过滤余液回收再利用，通入第一加料口，作为水解脱钙反应的溶剂原料使用。这样，一方面，本发明产生的废物更少，环保性更佳。另一方面，过滤余液中仍然不可避免地存在未结晶出来的双氰胺，将其返回作为反应原料使用，可以进一步提高产物的收率。

[0040] 优选地，水解脱钙反应器21为翅片式反应器。水解脱钙过程同时进行通常会导致反应放热量较大，基于上述设置，水解脱钙反应器换热比表面积大，换热能力强，更利于反应温度的控制，从而大幅度地避免了单氰胺转变为双氰胺的情况，进而提高了产品收率。优选地，翅片式反应器至少包括10~20组翅片，每组翅片的高度为10~20mm、厚度为3~7mm，每组翅片的间距控制在20~30mm，翅片形式采用螺旋翅片，焊接完成。

[0041] 在一种优选的实施方式中，后处理单元30还包括第二缓冲罐34，其设置于第一过滤装置31及结晶器32之间；第二缓冲罐34具有壳体，壳体配备有第二搅拌装置及第五控温装置。基于此，聚合反应后物料在第一过滤处理后，可以先对物料进行预降温处理，可以更有效地控制物质结晶时的温度，进而提高结晶效率。

[0042] 优选地，第一过滤装置31包括多组并联设置的管路过滤器。实际操作过程中，长期运行下，聚合反应后物料中固体会不可避免地堵塞管路过滤器，造成管路过滤器过滤效果下降。而本发明基于上述设置，当第一组过滤器过滤效果下降，可关闭第一组过滤器，启动第二组过滤器，依次往下。这样，可以进一步提高长期运行过程中的过滤效率，进而提高产品的纯度。优选为3组并联设置的管路过滤器，这样，能耗更低。

[0043] 在一种优选的实施方式中，原料预处理单元10还包括石灰氮供应装置12与供水装置13，石灰氮供应装置与进料单元111相连用于供应石灰氮；供水装置13与第一加料口相连用于供应水。

[0044] 在一种优选的实施方式中，合成单元20还包括二氧化碳供应装置26及碱液供应装置27，二氧化碳供应装置用于向水解脱钙反应器21中连续供应二氧化碳。碱液供应装置用于调控聚合反应器22中聚合反应pH为7~8。基于此，可以更有效地控制聚合反应的pH在弱碱性环境，从而进一步提高反应效率，进而提高产品的收率。

[0045] 在一种优选的实施方式中，上述连续化合成系统的输送管道上，还各自独立地配置有流量泵及流量计，以更精确高效地控制上述反应条件，从而进一步提高了双氰胺的反应收率和生产效率。

[0046] 本发明还提供了一种双氰胺的连续化合成方法，连续化合成方法采用前述的双氰胺的连续化合成系统制备双氰胺，连续化合成方法包括：将水和石灰氮连续地输送至原料预处理器11进行预混，得到预混后物料；将预混后物料和二氧化碳连续地输送至水解脱钙反应器21进行水解脱钙反应，得到水解脱钙反应后物料；将水解脱钙反应后物料连续地输送至聚合反应器22进行聚合反应，得到双氰胺。

[0047] 本发明上述双氰胺的连续化合成方法存在下述反应：

$2CaCN_2+2H_2O=Ca(HCN_2)_2+Ca(OH)_2$

$Ca(HCN_2)_2+2H_2O=2H_2CN_2+Ca(OH)_2$

$2Ca(HCN_2)_2+H_2O+CO_2=2H_2CN_2+CaCO_3$

$CO_2+Ca(OH)_2=CaCO_3+H_2O$

$2H_2CN_2\rightarrow(H_2CN_2)_2$

基于此，本发明有效实现了以石灰氮为原料连续化生产双氰胺。尤其是，本发明可预先将一部分石灰氮水解为H_2CN_2，同时生成中间产物$Ca(HCN_2)_2$，进而在后续进入到水解脱钙反应塔时，$Ca(HCN_2)_2$可以快速同时进行水解脱钙反应，生成更多的H_2CN_2，而副产物(诸如尿素、三聚氰胺或硫脲)则更少，这样，减少了过滤次数，降低了产品损失，从而进一步提高了反应收率和生产效率。

[0048] 尤其是，相较于一次性将原料混合投料进行水解脱钙反应，本发明在原料预处理器中先将石灰氮与水预混，可以有效避免CO_2对石灰氮进料的干扰，这保证了连续工艺流程的可行性，提高了产品收率。同时，反应中产生的部分热量在预混阶段可放出，从而降低了后续脱钙阶段的换热负荷，便于脱钙阶段的温度控制。过高的温度会促使单氰胺提前聚合为双氰胺，而双氰胺产品在溶液中的溶解度较小，导致产品会在脱钙后的过滤操作中随滤渣被除去，从而降低产品收率。

[0049] 在一种优选的实施方式中，将聚合反应后物料连续通入后处理单元30，以依次进行第一过滤处理、结晶及第二过滤处理，得到双氰胺。对聚合反应后物料继续进行后处理，具体地，将聚合反应后物料依次通过第一过滤装置、结晶器及第二过滤装置，以依次进行第一过滤、结晶及第二过滤，得到双氰胺，基于此，双氰胺的收率更高且纯度更高。

[0050] 为了进一步提高反应效率，优选地，原料预处理器11中，石灰氮和水的摩尔比为1:(15～30)。在一种优选的实施方式中，原料预处理器11中的预混温度为20～60℃、优选为30～40℃，预混时间为10～40min、优选20～30min。基于此，预混效果更佳，作为水解脱钙反应的反应原料，可以促使水解脱钙反应的稳定性更佳、反应效率更佳，进而提高产物的转化率。

[0051] 在一种优选的实施方式中，水解脱钙反应的温度为20～60℃，优选为30～40℃；水解脱钙反应的时间为60~120min，优选为90~120min。基于此，水解脱钙反应的稳定性更佳、效率更高、且安全性更高。

[0052] 在一种优选的实施方式中，聚合反应的温度为50～80℃，优选为60～75℃；聚合反应的时间为60~150min，优选为100~120min。基于此，聚合反应的稳定性更佳、效率更高、且

安全性更高。

[0053] 在一种优选的实施方式中，水为水和/或过滤余液。本发明可将过滤余液回收再利用，通入第一加料口，作为水解脱钙反应的溶剂原料使用。这样，一方面，本发明产生的废物更少，环保性更佳。另一方面，过滤余液中仍然不可避免的存在未结晶出来的双氰胺，将其返回作为反应原料(替代水)使用，可以进一步提高产物的收率。具体地，在系统第一次运行时，可将水和石灰氮连续输入原料预处理器进行预混，之后待系统循环运行时，可将过滤余液和石灰氮连续输入原料预处理器11进行预混。进一步地，连续化合成方法还包括：将过滤得到粗产品烘干后进行纯化，优选地，纯化剂选自低温(0~10℃)清水。

[0054] 以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述，这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范围。

[0055] 实施例1

采用图1所示系统进行合成。其中，水解脱钙反应器为翅片式反应器，翅片式反应器包括12组翅片，每组翅片的高度为15mm、厚度为5mm，每组翅片的间距控制在25mm。

[0056] 将原料石灰氮与水按照1:25 (mol)连续输入原料预处理器，30~40℃停留时间约20min，预处理后的原料的固液混合体系通过转移泵进入水解脱钙反应器。

[0057] 水解脱钙反应柱内部温度控制在30~40℃，反应物料停留时间约70~80min，水解脱钙后物料进入第三过滤装置，利用水对滤饼进行淋洗，将滤液和一次淋洗液合并，通过转移泵进入聚合反应器，反应温度60~70℃，反应停留时间约100~110min，利用在线pH控制系统，确保聚合阶段体系pH在7~7.5。

[0058] 聚合反应后物料经过离心泵进入第一过滤装置，再进入第二缓冲罐，控制第二缓冲罐的温度为45~55℃，然后将物料通过转移泵连续输入至结晶器，结晶后晶浆通过晶浆泵进入第二过滤装置过滤，烘干处理后即得到产物。

[0059] 从连续合成装置中取样跟踪反应效果，反应完成后体系中的氰胺外标含量约13%，烘干后得到产品纯度为98.7%，平均反应收率为82%。

[0060] 实施例2

和实施例1的区别仅在于：

将原料石灰氮与水按照1:25 (mol)连续输入原料预处理器，停留时间约10min，预处理后的原料的固液混合体系通过转移泵进入水解脱钙反应器。

[0061] 从连续合成装置中取样跟踪反应效果，反应完成后体系中的氰胺外标含量约11.5%，烘干后得到产品纯度为98.2%，平均反应收率为77.4%。

[0062] 实施例3

和实施例1的区别仅在于：

将原料石灰氮与水按照1:25 (mol)连续输入原料预处理器，停留时间约30min，预处理后的原料的固液混合体系通过转移泵进入水解脱钙反应器。

[0063] 从连续合成装置中取样跟踪反应效果，反应完成后体系中的氰胺外标含量约13%，烘干后得到产品纯度为98.5%，平均反应收率为81.6%。

[0064] 实施例4

和实施例1的区别仅在于：

将原料石灰氮与水按照1:25 (mol)连续输入原料预处理器，停留时间约40min，预

处理后的原料的固液混合体系通过转移泵进入水解脱钙反应器。

[0065] 从连续合成装置中取样跟踪反应效果，反应完成后体系中的氰胺外标含量约13.2%，烘干后得到产品纯度为98.8%，平均反应收率为82.0%。

[0066] 实施例5

和实施例1的区别仅在于：

翅片式反应器包括10组翅片，每组翅片的高度为20mm、厚度为7mm，每组翅片的间距控制在30mm。

[0067] 从连续合成装置中取样跟踪反应效果，反应完成后体系中的氰胺外标含量约12.8%，烘干后得到产品纯度为98.4%，平均反应收率为81%。

[0068] 实施例6

翅片式反应器包括15组翅片，每组翅片的高度为10mm、厚度为3mm，每组翅片的间距控制在20mm。

[0069] 从连续合成装置中取样跟踪反应效果，反应完成后体系中的氰胺外标含量约13.1%，烘干后得到产品纯度为98.3%，平均反应收率为82.3%。

[0070] 对比例1

在500ml四口瓶内，原料石灰氮与水按照1:25 (mol)加入进行批次反应。水解脱钙反应阶段体系温度控制在30~40℃，反应物料停留时间约70~120min，脱钙后体系进入过滤系统，利用水对滤饼进行淋洗，将滤液和一次淋洗液合并后进行聚合反应，反应温度60~75℃，反应停留时间约100~120min，加入固体碱确保聚合阶段体系pH在一定范围。

[0071] 聚合后产物溶液过滤后的滤液直接降温结晶，得到的湿晶体经过干燥机，从而得到产物。烘干后得到产品纯度为98.0%，平均反应收率为80%。

[0072] 从以上的描述中可以看出，本发明上述的实施例实现了如下技术效果：采用上述连续化合成系统制备双氰胺不仅能够提高生产效率，而且便于精确控制工艺条件；同时采用上述连续化合成工艺制备双氰胺也具有较高的收率和纯度。

[0073] 以上仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

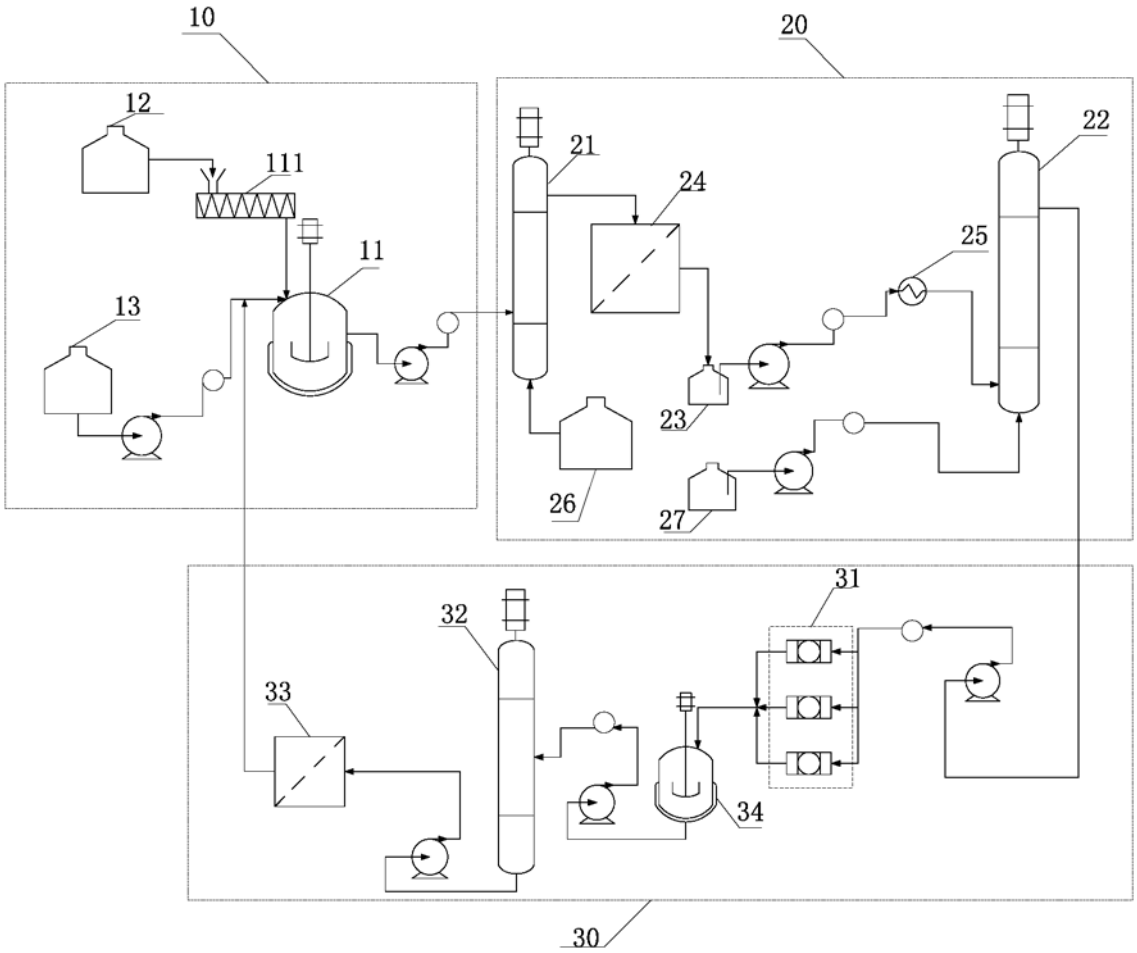


图1