

乙腈的化学合成研究进展

冯成, 张月成, 赵继全

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:乙腈可由一氧化碳氨化氢化、低级烃氨氧化或与氰基化物反应、乙醛肟脱水、乙醛氨化脱水、乙醇氨化脱氢或氧化以及乙酸氨化脱水等化学方法合成。按上述分类对化学合成乙腈各种方法所需催化剂的基本组成以及反应的基本工艺条件进行了简单介绍。讨论了各种方法的优劣以及工艺的成熟程度,认为由一氧化碳、低级烃为原料制备乙腈需利用或伴生剧毒氰化物,不利于工业化生产;由乙醇氨化脱氢和乙酸氨化脱水法适于工业化生产。特别对乙醇氨化脱氢法进行了较详细的讨论,并对工业化工艺流程进行了简介。

关键词:乙腈;合成;乙醇;氨化脱氢;乙酸;氨化脱水

中图分类号:TQ217

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)02-0028-05

Advances in synthesis of acetonitrile

FENG Cheng, ZHANG Yue-cheng, ZHAO Ji-quan

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Acetonitrile can be synthesized from amination-hydrogenation of carbon monoxide, ammoxidation or reaction with cyanides of low molecular hydrocarbons, dehydration of aldoxime, amination-dehydration of acetaldehyde, amination-dehydrogenation or ammoxidation of ethanol, amination-dehydration of acetic acid, etc. The basic composition of the catalysts and the reaction conditions of the above processes are introduced in brief. The merits and demerits, and the maturity of the processes are discussed in this paper. It can be concluded that when carbon monoxide and low molecular hydrocarbons are used as the raw materials for the synthesis of acetonitrile, high toxic cyanides must be employed or generated as by-products. Therefore, they are not suitable for industrial production of acetonitrile. However, the processes of amination-dehydrogenation of ethanol and amination-dehydration of acetic acid can be used in industrial production of acetonitrile. The process of amination-dehydrogenation of ethanol is especially discussed and the flow chart for the production of acetonitrile is given in brief.

Key words: acetonitrile; synthesis; ethanol; amination-dehydrogenation; acetic acid; amination-dehydration

乙腈为极性溶剂,可以溶解从极性大的离子型化合物到非极性的有机化合物,而且在多数情况下稳定,不与被溶解物发生化学反应。因此,它在电池生产中用于溶解电解质;在药物合成、DNA 核苷酸生产中用作溶剂;在橡胶工业中用作丁二烯、异戊二烯馏分的抽提剂;在石油及油脂工业中用作萃取剂。由于其适宜的极性、很低的黏度以及低反应性,乙腈还可在高效液相色谱中用作流动相,这是其他溶剂无法比拟的。此外,还可用于过渡金属配合物的生产。乙腈是生产丙烯腈的副产品,一般每生产 1 t 丙烯腈约得到 3 kg 的乙腈^[1],因此,其产量往往依赖于丙烯腈的生产。随着乙腈应用越来越广泛,其需求将不断增加,仅依靠丙烯腈副产乙腈将逐渐不能

满足市场的需求。由于丙烯腈的停产造成 2008 年 10 月至 2009 年 5 月世界范围的乙腈短缺,为我们敲响了警钟。因此,开发化学合成制备乙腈的工艺变得越来越迫切。实际上,早在 20 世纪中期已有相关文献报道,本文将按原料的不同分类,对化学合成乙腈的方法进行综述。

1 乙腈的合成方法

1.1 以一氧化碳为原料合成乙腈

由一氧化碳合成乙腈是由美国 Monsanto 公司的研究人员发现的^[2]。该工艺将一氧化碳、氨气以及氢气的混合气体在高温下通过负载钼、铁氧化物催化剂,得到乙腈。一氧化碳、氨气以及氢气的摩尔比

收稿日期:2009-10-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20976034),河北省青年科学基金资助项目(B2009000009),河北省科学技术研究与发展指导计划项目(072156136)

作者简介:冯成(1981-),男,博士生;赵继全(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事络合催化及有机合成方向的研究,通讯联系人,022-60202926, zhaojq@hebut.edu.cn。

为 1:0.5~4:(0.5~2.0),反应温度 400~500℃,压力 0.1 MPa,空速 200~2 000 h⁻¹。在较佳的工艺条件下,一氧化碳的转化率达 38%,乙腈的选择性 48.0%,同时生成 22.0%的甲烷。反应温度不能低于 400℃,否则将生成大量的甲胺。反应过程应综合考虑一氧化碳的转化率和乙腈的选择性,以使乙腈的收率最大化。所用的催化剂由硅胶负载的单一的氧化钼、氧化铁或者二者的混合物构成。催化剂采取共沉淀法,将前体 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 或 Fe(NO₃)₃·4H₂O 的水溶液与硅胶混合,使用氢氧化钾调节 pH,成型干燥后在 500℃煅烧而得。使用前需在氨气气氛下在 500℃活化 3~15 h。进一步对铁催化剂研究发现,Fe⁰ 是催化剂的活性组分,随着反应进行,催化剂将很快转化为碳化铁,使活性降低^[3]。将铁负载到活性炭得到类似性能的催化剂,掺杂碱金属钾后活性增加^[4-5]。积碳导致催化剂很快失活。由一氧化碳合成乙腈的优点是采用 3 种气体价格低廉、易得,有利于煤炭向有机化工产品的转化,但工艺条件要求苛刻,尚未见工业化生产报道。

1.2 由低级烃为原料合成乙腈

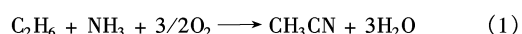
多种低级烃,如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丁烷及异丁烷等在高温下与氢氰酸或乙二氰 [(CN)₂] 反应生成乙腈^[6-10];也可借助烃类的氨氧化直接合成乙腈^[2,11-12]。无需催化剂,甲烷与 (CN)₂ 在 903℃ 反应,控制甲烷与 (CN)₂ 的摩尔比为 7.2:1,甲烷的转化率达 6.5%, (CN)₂ 的转化率为 85.7%,乙腈的选择性达 56.5%,同时伴生丙烯腈和氢氰酸^[7]。引入少量的自由基生成剂(如二甲醚),可降低反应温度,使反应在 850℃ 顺利进行。采用负载在硅胶上的铈为催化剂,用乙烷代替甲烷,反应

在更低温度下进行^[13]。当另一原料为氢氰酸时,反应在 655℃ 进行,而当另一原料为 (CN)₂ 时,反应温度为 600~640℃,反应伴生丙腈。

乙烯、氢氰酸、氧气和氮气的混合气(摩尔比 4:6:2:17)在 450℃ 下通过 Mo 和 TiO₂ 组成的催化剂,得到乙腈和丙烯腈的混合物,二者的摩尔比近似 1:1^[2]。与之类似,乙炔在 500~650℃ 与氢氰酸反应的得到乙腈(5.5%)和丙腈(5.9%)同时伴生极少量的丙烯腈,乙腈的转化率达 56%^[10]。

以上各种方法都利用剧毒的氢氰酸或 (CN)₂ 为原料,存在严重的环保和安全问题,同时得到的产物是乙腈、丙腈、丙烯腈的混合物,不易分离,因而不适合工业化生产。

由低级烷烃或烯烃合成乙腈的另一路线是氨氧化法。以乙烷为例,其反应方程式如下^[14]:



通常是将烃、氨气以及氧气的混合气体通过高温催化剂床层,所用催化剂种类繁多。当以丙烷、丁烷、异丁烷、环己烷等烷烃为原料时,以钼、钒或钨氧化物为催化剂,反应可在 500~580℃ 进行,得到乙腈。以乙烯以及丙烯等为原料,钼、钒或钨氧化物为催化剂,在 450~580℃ 反应也能得到乙腈。此外,像钴-镍氧化物、活性氧化铝、熔融的 ZnCl₂-NaCl 或 ZnCl₂-KCl 以及锌的氧化物、硫化物、硫酸盐等都可作为乙烯或丙烯氨氧化反应合成乙腈的催化剂。特别是当催化剂中含有碱金属或钙的盐时,反应更容易进行^[2]。

各种过渡金属原子交换的沸石是另一类研究较多的烷烃氨氧化合成乙腈的催化剂。当过渡金属为钴、沸石为 ZSM-5 或一种特制的超稳定型 Y 型

(上接第 27 页)

- [19] 韩娜.真空冷冻干燥技术研究进展[J].食品工程,2007(3):28-29.
- [20] 余淑娟,郝晓霞,罗明.真空冷冻干燥技术及其应用[J].食品科技,2007(10):22-25.
- [21] 席晓丽,聂梓仁,翟立力.冷冻干燥技术制备非晶态粉体的机理研究[J].北京工业大学学报,2007,33(11):1207-1211.
- [22] 刘军.真空冷冻干燥法制备无机功能纳米粉体的研究[D].沈阳:东北大学,2006.
- [23] Subbaiah T, Mohapatra R, Mallick S. Characterisation of nickel hydroxide precipitated from solutions containing Ni²⁺ complexing agents[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68:151-157.
- [24] 刘长久,尚伟.非晶态氢氧化镍材料电极理论放电容量估算[J].稀有金属材料与工程,2007,36(1):75-77.
- [25] 熊玮,闫慧忠,赵增祺.稀土材料在绿色化学电源中的应用进展[J].稀土,2003,24(3):57-70.
- [26] 谷得龙,刘长久,刘爱芳.钹掺杂非晶态 Ni(OH)₂ 的电化学性能[J].稀有金属,2007,31(2):261-264.
- [27] 刘长久,吴华斌,李延伟,等.La(III)与 Sr(II)复合掺杂非晶态氢氧化镍电化学性能研究[J].材料工程,2008(10):68-71.
- [28] 刘长久,姜吉琼,钟胜奎,等.Al(OH)₃ 掺杂非晶态氢氧化镍的制备及其电化学性能[J].桂林工学院学报,2005,25(2):191-194.
- [29] 刘长久,齐美荣,吴华斌,等.Fe(III)和 Al(III)复合掺杂非晶态 Ni(OH)₂ 的电极材料及性能[J].化工学报,2009,60(3):788-794.
- [30] 王慧景,刘长久,刘爱芳,等.掺杂 Co(II)非晶态 Ni(OH)₂ 的制备及其电化学性能[J].桂林工学院学报,2007,27(2):262-265.
- [31] 孙丹,刘长久,吴华斌,等.Cu(II)和 Fe(III)掺杂非晶相 Ni(OH)₂ 的结构与电化学性能[J].桂林工学院学报,2008,28(4):535-538. ■

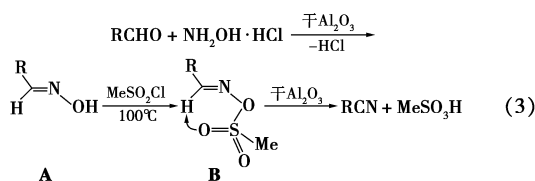
沸石(USY)时效果最佳^[15-17]。但即使是最佳的催化剂在最佳的工艺条件下,乙烷的转化率和乙腈的选择性仍较低。例如当催化剂为钴交换的 USY(钴质量分数 6.7%), $n(\text{乙烷}):n(\text{氨气}):n(\text{氧气})=10:10:6.5$,常压下在 475℃ 反应,乙烷的转化率为 24.6%,乙腈的选择性为 58.8%^[14,16]。

不需氧气氧化而由乙炔直接氨化也可得到乙腈^[11-12]。在固定床反应器中,于 500~600℃ 将乙炔和氨气按一定比例[摩尔比 1.5:(1~2.5):1]常压下通过氧化铝掺杂少量的碱金属氢氧化物或氯化物的催化剂,可高收率地得到乙腈。为了减少结焦,通常要求催化剂中的铁质量分数要低于 0.05%。尽管反应过程会生成化学计量的氢气(见反应式 2),但当在体系中通入氢气,使乙炔、氨气和氢气的摩尔比为 1:2:2 时,可大大提高乙腈的选择性,此时乙炔的转化率达 99.2%,乙腈的收率(以乙炔计)达 94%^[11]。其原因是氢气的加入可抑制吡啶碱的生成。该方法的缺点是乙炔在操作条件下可能发生爆炸,有很高的危险性。



1.3 乙醛肟脱水合成乙腈

醛很容易与盐酸羟胺生成肟,进而经催化氧化^[18-20]或脱水^[21-22]形成相应的腈。三聚乙醛或乙醛与盐酸羟胺生成乙醛肟,乙醛肟在脱水剂作用下得到乙腈^[23-24]。当以干三氧化二铝与甲磺酰氯组成脱水剂与甲醛、盐酸羟胺混合物在 100℃ 加热时,反应无需溶剂,一锅法得到乙腈,收率 92%。



反应首先生成肟 A, A 与甲磺酰氯反应生成中间体 B, B 在干 Al_2O_3 下脱水生成腈。值得注意的是, Al_2O_3 必须充分干燥,若带有水分,产物不是腈而是酰胺。该方法优点是不需特殊设备就能合成乙腈,后处理也比较简单。缺点是副产 HCl 和甲基磺酸,需回收利用;只适用于间歇生产;由于消耗化学计量的羟胺,产品成本较高。

1.4 乙醛氨化合成乙腈

负载于硅胶上的磷钼酸铋经 427℃ 焙烧后可用于乙醛氨化制备乙腈的催化剂^[25]。例如,将 $n(\text{乙醛}):n(\text{空气}):n(\text{氨气}):n(\text{水})=9:73:9:9$ 的混合蒸汽于 380~450℃ 通过上述催化剂时,有质量分数

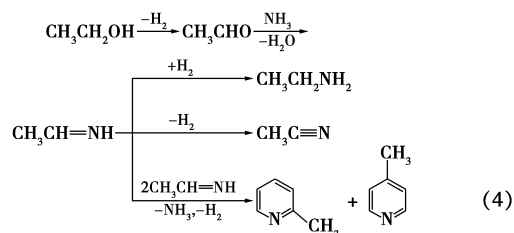
为 54.2% 的乙醛转化为乙腈。由铋和锌构成的催化剂对三聚乙醛氨化合成乙腈效果更好^[26]。向硅胶负载的铋催化剂中掺入氧化锌,使铋与氧化锌的质量比介于 1:(0.2~0.4),然后于 480℃ 下将 $n(\text{三聚乙醛}):n(\text{氨气})=1:7.4$ 的混合气体通过上述催化剂,乙腈的收率可达 92%。铋-氧化锌催化剂与磷钼酸铋催化剂不同,前者不需要氧气,属单纯的乙醛氨化反应,而后者则需要氧气才能把乙醛转化为乙腈,属氨氧化反应。众所周知,氨氧化往往伴生氢氰酸生成,对环境造成污染。因此,由铋-氧化锌催化剂催化合成乙腈更好。但是,由乙醛或三聚乙醛为原料合成乙腈的共同缺点是反应过程中生成乙醛与氨气缩合得到的不明结构的固体。这些固体极易堵塞反应设备的管路,造成大规模生产受限。

1.5 乙醇氨化合成乙腈

乙醇氨化合成乙腈有 2 种途径:其一是在反应气体混合物中混入一定量的氧气,可称作乙醇氨化氧化法^[27-31];其二是反应中不需氧气,可称作氨化脱氢法^[32-33]。

乙醇氨化氧化法所用的催化剂是硅胶负载的钼和铋的氧化物。中国专利^[34]提供了一种详细的由乙醇氨化氧化合成乙腈的工艺。其中催化剂为钼和铋的氧化物,反应温度为 350~450℃,反应压力在 25~65 kPa,反应物料的摩尔比是: $n(\text{乙醇}):n(\text{氨气}):n(\text{空气})=1.00:(0.95\sim 1.40):(6.50\sim 10.0)$ 。乙醇的转化率 98%~100%,乙腈的收率 70%~81%,氢氰酸收率 7%~18%。乙醇氨化氧化法的共有缺点是或多或少副产氢氰酸,需要额外设备对其回收,对环境也存在严重的污染,因此该工艺工业化有一定的难度。

氨化脱氢法合成乙腈与氨化氧化法不同,反应无需氧气的引入,而是通过脱氢催化剂对中间体亚胺脱氢,得到乙腈,因此不会副产氢氰酸。其反应原理如反应式(4)所示^[33]。



由乙醇氨化脱氢法合成乙腈的关键是脱氢催化剂。欧洲专利^[35]曾报道用磷钼杂多酸 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_4$ 为催化剂,在 380~420℃ 反应,当 $n(\text{乙醇}):n(\text{氨气})=1:(3\sim 4)$ 时,乙醇转化率达 96%,副产乙胺和

甲基吡啶,乙腈的选择性只有65%。该催化剂的最大缺点是目标产物乙腈的选择性低。为克服上述缺点,清华大学潘伟雄^[36]开发出一种混合金属氧化物固体颗粒催化剂,其基本组成(质量分数)为:Cu 20%~45%,Zn 20%~45%,Al 26%~45%,Ti 5%~20%。在上述催化剂基础上添加镧或铈可改进催化剂的催化性能。此催化剂催化 n (乙醇): n (氨气)=1:5的混合气体在315℃反应,乙醇转化率达100%,乙腈的选择性高达98.5%,另有1.5%的乙胺生成。由于乙醇与乙腈沸点相近,并可形成共沸物,保证乙醇转化率接近100%是获取高纯度乙腈的关键,因此该催化剂特别适合工业化生产。遗憾的是该专利并未报道催化剂的寿命。此外,催化剂组成过于复杂也是其缺点之一。

为获得真正能够工业应用的乙醇氨化脱氢合成乙腈的催化剂,笔者进行了长期研究,获得了催化性能和稳定性优良的催化剂^[33]。该催化剂由负载在 γ - Al_2O_3 的氧化钴和氧化镍组成,当催化剂中钴和镍质量分数分别为19.9%和3.0%时,催化性能和稳定性均佳。以该催化剂催化95%乙醇与氨气在420℃反应[n (乙醇): n (氨气)=1:4],乙醇的转化率达100%,乙腈的选择性达92.5%。连续使用750 h,转化率保持不变,乙腈选择性有所下降但仍高达82%。于420℃在线活化后催化剂又恢复初始的活性和选择性。在此基础上与石家庄京兆化工有限公司合作,建立了2000 t/a乙腈的生产装置,于2009年2月一次试车成功,产品质量优于丙烯腈副产乙腈的质量标准,而且特别适于制备色谱纯乙腈。这是目前世界上第一套由乙醇氨化脱氢直接生产乙腈的装置。图1是其工艺流程图。

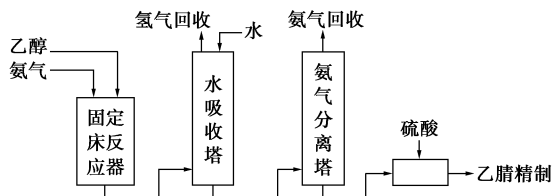


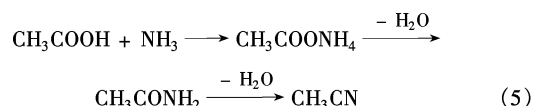
图1 氨化脱氢法合成乙腈的工艺流程图

如图1所示,将气化的乙醇与氨气混合后进入固定床反应器,反应混合物进入水吸收塔使乙腈和氨气被水吸收进塔釜,氨气由塔顶排出经变压吸附回收;溶有乙腈和氨气的物料经氨气分离塔分离,氨气由塔顶排出回收套用,乙腈进塔釜;以稀硫酸中和除去残留的氨和少量吡啶衍生物。蒸馏中和液得乙腈-水共沸物,按常规脱水再精馏得成品乙腈。

由乙醇氨化脱氢法生产乙腈的主要缺点是反应需要高温、高氨醇比。由于氨醇比过高,必须对氨气回收,造成能耗过高。因此,要想与丙烯腈副产乙腈竞争,需要设法改进催化剂,降低氨醇比;同时改进氨气回收工艺也能在一定程度上降低能耗。

1.6 醋酸氨化法合成乙腈

由醋酸与氨气也可合成乙腈^[37-38]。其反应原理比较明了,即首先醋酸与氨气成盐,然后脱水生成乙酰胺,乙酰胺进一步脱水得乙腈,见反应式(5)。



最终生成乙腈的推动力是脱水剂, P_2O_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 P_2S_5 、 POCl_3 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 CaO 以及对甲苯磺酰氯等都可用作该反应的脱水剂。但真正有工业前景的方法还是采用催化脱水来实现。若采用催化脱水,乙腈的收率取决于反应所用的催化剂和工艺条件。国外曾报道用焦磷酸镁和负载在硅胶上的锌作为脱水催化剂制备乙腈。前者需在350℃进行,后者要在450℃进行^[2]。国内文献曾报道用活性白土挤压成条制成催化剂,但这种催化剂活性差、寿命短,当反应温度控制不当时极易使催化剂失活,由此造成乙腈转化率不高^[39]。近年来,人们对脱水催化剂进行了改进,催化性能有所提高。侯雪梅^[38]利用固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂催化乙酸与氨气在380℃、常压下反应,控制 n (氨气): n (乙酸)=1.5:1,乙腈的收率为85%,纯度提高到99.1%。专利^[37]以2%~10%磷酸活化的 γ - Al_2O_3 为催化剂, n (氨气): n (乙酸)=4:1,常压下在360℃反应,乙酸转化率达99.1%,乙腈收率98.6%。

在2008年10月到2009年5月乙腈大紧缺的背景下,国内多家企业以醋酸法工艺建设乙腈生产装置,但多因丙烯腈恢复生产以及醋酸法工艺自身存在的缺点而半途而废。醋酸法自身的缺点主要存在以下几个方面:其一,催化剂稳定性差,造成生产不稳定;其二,高温下醋酸对设备腐蚀严重,使设备造价攀升,存在安全隐患;其三,催化剂选择性较差,对环境污染严重。

1.7 其他方法

除以上乙腈化学合成方法外还有其他方法,如甲胺与氢氰酸共热分解^[40]、乙酸与尿素或氨基磺酸-尿素混合物等含氮化合物共热分解等^[2]。这些方法要么成本不经济,要么存在分离困难或对环境污染,都不适合工业生产,因此不再一一赘述。

2 结语

尽管人们对乙腈的合成方法进行了大量研究,但许多方法还不够成熟,并且一些方法的设计本身就存在缺陷,如需要剧毒原料或伴生剧毒副产物等。在众多乙腈的合成方法中,乙醇氨化脱氢、乙酸氨化脱水最具工业化潜力,我国在该领域处于领先地位,建立了相应的生产装置。由乙醇氨化脱氢得到的乙腈在质量上优于丙烯腈副产乙腈和乙酸氨化脱水得到的乙腈,特别适合生产色谱纯乙腈。相信随着对高纯乙腈的需求越来越多、催化剂的不断改进以及氨气回收和乙腈精制工艺的改进,由乙醇氨化生产乙腈的方法将越来越多地被采用。

参考文献

- [1] Pollak P, Romeder G, Hagedorn F. "Nitriles" in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry[DB]. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] Olivé G, Olivé S. Process for preparing acetonitrile: US, 4179462[P]. 1979-12-18.
- [3] Hummel A A, Badani M V, Hummel K E, *et al.* Acetonitrile synthesis from CO, H₂, and NH₃ over iron catalysts[J]. J Catal, 1993, 139(2): 392-405.
- [4] Eshelman L M, Delgass W N. Acetonitrile synthesis over potassium-promoted, supported iron catalysts[J]. Catal Today, 1994, 21(1): 229-242.
- [5] Badani M V, Eshelman L M, Delgass W N, *et al.* Acetonitrile synthesis from CO, H₂ and NH₃ over Fe/C and K, Fe/C[J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, 75(2): 1223-1234.
- [6] Sandner W J, Fierce W L. Preparation of acetonitrile: CA, 615929[P]. 1961-07-03.
- [7] Fierce W L, Lake C, Sandner W J. Preparation of acetonitrile: US 2802020[P]. 1957-08-06.
- [8] Krebaum L J. Preparation of acetonitrile: US, 3129241[P]. 1964-04-14.
- [9] Fierce W L, Sandner W J. Preparation of acetonitrile: CA 586008[P]. 1959-10-27.
- [10] Fierce W L, Lake C, Sandner W J. Preparation of nitriles by catalyzed reaction of alkynes with hydrogen cyanide or cyanogen: US, 3056826[P]. 1962-10-02.
- [11] Morikawa K, Shiba T. Improvements in or relating to the production of acetonitrile: JP, 870462[P]. 1961.
- [12] Morikawa K, Shiba T. Improvements in or relating to the production of acetonitrile: GB, 870462[P]. 1961-06-14.
- [13] Fierce W L, Lake C, Sandner W J. Preparation of aliphatic nitriles by catalyzed reaction of hydrocarbons with cyanogen or hydrogen cyanide: US, 3057906[P]. 1962-10-09.
- [14] Li Yuejin, Armor J N. Ammoxidation of ethane to acetonitrile: IV. Substantial differences between Y and dealuminated Y zeolite[J]. Appl Catal A, 1999, 183(1): 107-120.
- [15] Li Yuejin, Armor J N. Ammoxidation of ethane to acetonitrile over Co-beta zeolite[J]. Chem Comm, 1997(20): 2013-2014.
- [16] Li Yuejin, Armor J N. Ammoxidation of ethane to acetonitrile over metal-zeolite catalysts[J]. J Catal, 1998, 173(2): 511.
- [17] Li Yuejin, Armor J N. A reaction pathway for the ammoxidation of ethane and ethylene over Co-ZSM-5 Catalyst[J]. J Catal, 1998, 176(2): 495.
- [18] Kim H S, Kim H S, Kim J N. Highly efficient Pd-catalyzed synthesis of nitriles from aldoximes[J]. Tetrahedron Letters, 2009, 50(15): 1717-1719.
- [19] Yan P, Batamack P, Surya Prakash G K, *et al.* Gallium(III) triflate catalyzed dehydration of aldoximes[J]. Catal Lett, 2005, 101: 141-143.
- [20] Yamaguchi K, Fujiwara H, Ogasawara Y, *et al.* A tungsten-tin mixed hydroxide as an efficient heterogeneous catalyst for dehydration of aldoximes to nitriles[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(21): 3922-3925.
- [21] Movassagha B, Shokri S. An efficient and convenient KF/Al₂O₃ mediated synthesis of nitriles from aldehydes[J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46(40): 6923-6925.
- [22] Bose D S, Narsaiah A V. Efficient one pot synthesis of nitriles from aldehydes in solid state using peroxymonosulfate on alumina[J]. Tetrahedron Lett, 1998, 39(36): 6533-6534.
- [23] Sharghi H, Sarvari M H. A direct synthesis of nitriles and amides from aldehydes using dry or wet alumina in solvent free conditions[J]. Tetrahedron, 2002, 58(52): 10323-10328.
- [24] Meudt A, Scherer S, Boehm C. Method for producing nitriles by elimination of water from aldehyde oximes with alkylphosphonic anhydrides: US, 7405318[P]. 2008-02-07.
- [25] Callahan J L. A process for manufacture acetonitrile: GB, 944742[P]. 1963-12-18.
- [26] Righetti B. Verfahren zur herstellung von acetonitril: CH, 642942[P]. 1984-05-15.
- [27] Callahan J L. Method for the manufacture of acetonitrile: US, 3106574[P]. 1963-10-08.
- [28] Stamm J A, Callahan J L. Method for the manufacture of acetonitrile: CA, 718939A[P]. 1965-09-28.
- [29] Zhang Huatang, Zhang Yingnan, Chen jing. Ethanol ammoxidizing process to synthesize high-purity acetonitrile: 中国, 1226281[P]. 2005-11-09.
- [30] Reddy B M, Manchar B. One step synthesis of acetonitrile from ethanol via ammoxidation over Sb-V-P-O/Al₂O₃ catalyst[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1993(3): 234-235.
- [31] Kulkarni S J, Ramachandra Rao R, Subrahmanyam M, *et al.* Ammoxidation of ethanol to acetonitrile over molecular sieves[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1994(3): 273.
- [32] Roger C J, Lawrence S J. Gas-phase synthesis of nitriles[J]. J Org Chem, 1981, 46(4): 754.
- [33] Zhang Yining, Zhang Yuecheng, *et al.* Amination of ethanol to acetonitrile over Ni-doped Co/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Catal Commun, 2009, 10(10): 1454-1458.
- [34] 张华堂, 张英男, 陈静. 乙醇氨氧化法合成高纯度乙腈方法: 中国, 1440963[P]. 2003-09-10.

使用被动式储能 PCMs 的最重要的标准,因此有时需要用二元或三元混合物来代替单一 PCM,从而调整 PCM 的熔点以满足具体的温度要求。例如,民用建筑和调温纺织品应用环境对温度的要求范围是 20.00~43.33℃,在该温度范围可供直接使用的纯脂肪酸种类较少,鉴于其较好的相混性以及碳原子数目不同的脂肪酸熔点也各不相同,将几种脂肪酸进行混熔处理,形成二元和多元低熔混合物,可得到各种不同熔点的 PCMs,从而扩展其应用范围^[4,7-8]。

李晓燕等^[9]研究了空调蓄冷 PCM 的特性要求,制备了凝固温度为 4.8~5.3℃、热焓高达 149 kJ/kg 的辛酸/月桂酸二元 PCM,该材料具有良好的可重复使用性和较高的潜热及显热量,是一种有应用前景的蓄冷材料。Keles 等^[7]研究了月桂酸/肉豆蔻酸低熔混合物作为低温 PCM 应用于竖直同轴套管蓄热系统的可行性,DSC 测得其具有适宜的熔点(34.28℃)和较高的热焓(166.8 J/g),证明其可用于低温蓄热体系。Sarl 等^[10-11]分别研究了月桂酸-硬脂酸、豆蔻酸-棕榈酸、棕榈酸-硬脂酸和月桂酸-豆蔻酸、月桂酸-棕榈酸、豆蔻酸-硬脂酸的低熔混合物作为 LHTS 材料的热物性,DSC 测其熔点分别为 37.00、42.60、52.30℃和 34.2、35.2、44.1℃,熔融焓分别为 182.7、169.7、181.7 J/g 和 166.8、166.3、182.4 J/g,这些热物性证明其可用于太阳能供暖系统。张东^[12]制得了一系列不同比例的癸酸/肉豆蔻酸分子合金,DSC 测得其融化温度范围为 19.75~27.34℃,融化热为 162.9 J/g,证明癸酸/肉豆蔻酸分子合金可作为室温 PCM,用于增加房屋的热惰性,降低房屋的温度波动。

1.2 热稳定性

限制 LHTS 大规模应用的最主要因素是 PCM-封装体系的使用寿命及其能够承受的冷热循环而无性能退化的次数。通常储能材料的长期稳定性不够好,这源于 2 个方面:热循环导致材料稳定性变差;PCM 和封装体系之间可能存在腐蚀性。由于 PCM 必须能够承受多次重复的冷热循环,因此封装容器的发展应致力于提高其物理稳定性和热稳定性^[7,13]。

为了确保 PCM 的长期使用性,在实际应用前有必要利用加速热循环实验测试它在经历多次融化/结晶循环后的热稳定性。田胜力等^[5]研究了癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸在经历 56、112、200、400 次反复热循环后的热稳定性,DSC 分析表明融化温度和融化潜热随着热循环次数的增加其变化值很小且无规律可循,说明脂肪酸作为 LHTS 材料具有良好的热稳定性。文中建议更多次数的加速冷热循环实验,以确定其是否具有更长时间的使用寿命。Sarl 等^[2]研究了硬脂酸、棕榈酸、豆蔻酸和月桂酸作为 LHTS 材料在经历 560 次和 1 200 次冷热循环后的热稳定性。DSC 分析表明除硬脂酸外的其他脂肪酸均具有良好的热性能,可以应用于太阳能蓄热领域(硬脂酸熔点的大幅度变化和熔融焓变化的不规则性可能源于其较高的不纯度)。作者认为需要进一步分析脂肪酸在经历冷热循环前后的分子结构,以了解其热稳定性变化的种类以及如何防止。

Sarl 等^[10-11]通过熔点和熔融焓的变化分别考察了月桂酸-硬脂酸、豆蔻酸-棕榈酸、棕榈酸-硬脂酸和月桂酸-豆蔻酸、月桂酸-棕榈酸、豆蔻酸-硬脂酸低熔混合物在经历重复次数的冷热循环后的热稳定性。DSC 分析表明,月桂酸-硬脂酸、豆蔻酸-棕榈酸和棕榈酸-硬脂酸的低熔共混合物在长达 1 年使用期限后(即 360 次加速冷热循环)仍具有良好的热稳定性;而月桂酸-豆蔻酸、月桂酸-棕榈酸和豆蔻酸-硬脂酸的低熔混合物在长达 4 年使用期限后(即 1 460 次加速冷热循环)仍具有良好的热稳定性。以上结果证明所测脂肪酸二元低熔混合物作为相变蓄热材料均可应用于实际的太阳能供暖系统。张东^[12]利用 DSC 技术分析了热循环次数对癸酸/肉豆蔻酸分子合金 PCM 的相变温度和相变潜热的影响,结果表明该分子合金在经历多达 710 次融化/结晶循环后仍具有良好的热稳定性,适用于建筑物空调系统,可以有效缓解电力供应紧张问题。

2 强化传热

有机 PCM 的导热性能普遍较低,发生相变时

(上接第 32 页)

- [35] Potaraju R, Milind Vishnu J. Process for production of acetonitrile: EP, 0206632[P]. 1986-10-06.
- [36] 潘伟雄. 用于由乙醇与氨合成乙腈的催化剂: 中国, 1062303[P]. 1992-07-01.
- [37] Kurina L N, Golovko A K, Galanov S I, et al. Acetonitrile synthesis method: RU, 2214396[P]. 2003-10-20.

- [38] 侯雪梅, 闫丽, 张鑫, 等. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化合成乙腈的研究[J]. 吉林师范大学学报: 自然科学版, 2009(2): 108-109.
- [39] 王立新. 提高乙腈收率的途径[J]. 兰化科技, 1996, 14(3): 351-651.
- [40] Olivé G, Olivé S. Process for preparing acetonitrile: US, 4058548[P]. 1977-11-15. ■