

文章编号:1008-1534(2010)03-0210-03

## 乙腈的发展现状及合成工艺简述

杨立彦,尚会建,王 亮,郑学明

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

**摘 要:**介绍了乙腈作为一种重要的溶剂和原料在制药、化工等领域的广泛应用,针对乙腈的性质,对其中的一些直接和间接合成乙腈的方法作了简要的介绍,并对乙腈的应用前景及合成方法提出了展望。

**关键词:**乙腈;溶剂;合成方法;工艺条件

**中图分类号:**TQ226.61      **文献标志码:**A

## Current situation of acetonitrile and compendium of its synthesis process

YANG Li-yan, SHANG Hui-jian, WANG Liang, ZHENG Xue-ming

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** This paper introduced the widespread use of acetonitrile as a good organic solvent and an important raw material in the field of chemical industry, medicine and so on, and gave a summary report about some direct and indirect synthesis methods in regard of the properties of acetonitrile. Then the potential application prospect and synthetic method of acetonitrile were put forward.

**Key words:** acetonitrile; solvent; synthetic method; technological conditions

乙腈是一种用途广泛的有机化工原料,广泛用于制药、合成纤维、石油化工等领域<sup>[1]</sup>。目前,乙腈未能得到充分开发,急需加快乙腈的开发利用,使之产生较大的经济效益和社会效益。由于乙腈具有较大的节电强度和偶极矩<sup>[2-3]</sup>,因此它主要用作溶剂,大量用于烃类的分离及从植物油、鱼肝油等中分离脂肪酸。在制药工业中,乙腈用作合成维生素 A、可的松、磺胺药物及其中间体的溶剂<sup>[4]</sup>。此外,在织物染色、照明等行业中,乙腈也有很多用途<sup>[5-6]</sup>。

在美国等发达国家,乙腈除了用作萃取剂外,在医药和科研中的应用也占有较大比例。由于乙腈在其他方面用量的增加和丁二烯抽提工艺的变化,其

作为萃取剂的用量逐年减少,而在制药和分析方面对乙腈的需求量增长较快。在中国,乙腈主要用作抽提 C<sub>4</sub> 烃中丁二烯的萃取剂,以及合成医药、农药中间体<sup>[7]</sup>。

近几年来,乙腈的综合利用率得到了大幅度的提高,特别是已开发出的高附加值的乙腈下游产品<sup>[8]</sup>,如聚乙腈的开发应用等,使乙腈的需求量越来越大<sup>[9]</sup>。乙腈可以通过氧化制取氢氰酸、丙二腈、乙胺类化合物等物质<sup>[10]</sup>。通过进一步加强开发工作,可使乙腈生产丙二腈早日实现工业化,为市场提供质量优良的产品<sup>[11]</sup>。

最新的分析报告显示,乙腈价格逆势暴涨。2008 年下半年,大部分化工产品受金融危机影响大幅跳水,而乙腈的价格出现了逆势上扬,从 2008 年中期的 2 万元/t 上涨到 2008 年年底的 6 万元/t,近期更是从 6 万元/t 迅速上涨到了 12 万元/t。

收稿日期:2009-04-28;修回日期:2009-09-25

责任编辑:张士莹

作者简介:杨立彦(1984-),女,河北鹿泉人,硕士研究生,主要从事清洁能源方面的研究。

## 1 乙腈的性质

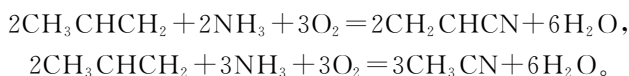
乙腈分子式为  $C_2H_3N$ , 结构式为  $CH_3CN$ , 又称甲基氰或氰甲烷, 其相对分子质量为 41.05。常温常压下为无色透明液体。熔点为  $-45.7\text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点为  $81.1\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对密度为 0.79, 相对蒸汽密度为 1.42, 闪点为  $2\text{ }^\circ\text{C}$ , 引燃温度为  $524\text{ }^\circ\text{C}$ , 爆炸极限为  $3\% \sim 16\%$  (体积分数), 易燃。乙腈极易挥发, 稍微有醚样臭气, 可与水混溶, 溶于醇等多数有机溶剂, 是具有很高绝缘系数的极性溶剂。乙腈有高的介电强度和偶极矩, 因而可成为无机和有机化合物 (包括聚合物) 的优良溶剂。乙腈与氧化剂能发生强烈反应, 燃烧时有发光火焰, 与硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、过氯酸盐等会发生剧烈反应。

## 2 乙腈的生产工艺

合成乙腈的方法很多, 直接合成法有乙酸与氨反应、丙烷与氨反应、乙醇与氨反应等; 间接法主要是在合成丙烯腈时, 同时副产乙腈的反应。

### 2.1 由丙烯氨氧化制丙烯腈的副产物中提取

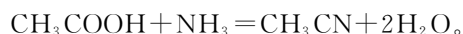
目前, 丙烯氨氧化生产丙烯腈同时副产乙腈是工业生产乙腈的主要来源, 丙烯腈产量的  $2\% \sim 3\%$  (体积分数) 是乙腈<sup>[12]</sup>。其反应式如下:



此法分离出来的粗乙腈是一种组成非常复杂的水溶液混合物, 除含乙腈外, 还含有水、氢氰酸、丙酮、丙腈、苯腈、乙醛、丙烯醛等。利用萃取-蒸馏组合法可得到高纯度精乙腈。即首先用三甲苯、四甲苯等溶剂进行萃取,  $\varphi$ (乙腈溶液) :  $\varphi$ (萃取溶剂) =  $1 : (0.3 \sim 0.4)$ ; 然后从萃取物中蒸馏除去  $76\text{ }^\circ\text{C}$  前的馏份, 在  $76\text{ }^\circ\text{C}$  前含乙腈的蒸馏残液中, 添加苯的带水剂, 通过蒸馏除去残留的水分, 高于  $76\text{ }^\circ\text{C}$  的物料用分级蒸馏得到体积分数为  $99.5\%$  的乙腈, 乙腈回收率为  $92.2\%$ 。丙烯氨氧化制丙烯腈副产乙腈是目前国内外乙腈生产的主要方法<sup>[13]</sup>。

### 2.2 乙酸与氨一步合成法

以乙酸、氨为原料, 在三氧化二铝 ( $Al_2O_3$ ) 催化剂作用下, 在  $360 \sim 420\text{ }^\circ\text{C}$  进行反应一步合成乙腈, 反应液经吸水 and 精馏即得成品。其反应式如下:



目前, 工厂通常将活性白土挤压成条制成催化剂<sup>[14]</sup>。但这种催化剂活性差、寿命短, 当反应温度控制不当时催化剂极易失活, 由此造成乙酸转化率不高。用  $BPO_4/Al_2O_3$  作催化剂, 氨解乙酸制乙腈, 当氨与乙腈 (体积分数为  $95\% \sim 98\%$ ) 的物质的量

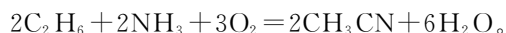
比为  $(1.25 \sim 1.50) : 1$ , 反应温度为  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 停留时间为  $1.5 \sim 2\text{ s}$ , 可制取定量的乙腈。

### 2.3 甲醇与氨反应制取

在质量分数为  $3\%$  的  $MeO_3/\gamma-Al_2O_3$  表面, 控制反应温度为  $450 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ , 常压, 空速为  $110\text{ h}^{-1}$ , 乙腈、氨、氢物质的量比为  $1 : 2 : 2$ 。初期产生  $MeNH_2$ , 再分解成  $HCN$  和  $CH_4$ , 然后经反应制  $MeCN$ 。

### 2.4 乙烷氨氧化制取乙腈

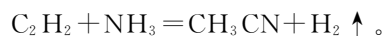
乙烷氨氧化制取乙腈的反应式如下:



目前, 国内外对乙烷氨氧化制乙腈反应的研究工作尚处在探索阶段, 在前期的研究中发现  $Sb_2O_3-Co-ZSM-5$  催化剂上乙烷氨氧化表现出较好的催化性能, 因此应对这一催化剂进行进一步的研究。

### 2.5 乙炔氨化法

以乙炔、氨为原料, 在硫酸锌催化剂作用下, 一步反应合成乙腈。反应式如下:

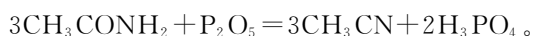


将大粒硅胶 ( $50 \sim 100$  目)、硫酸锌 (含 7 个分子结晶水) 及水按物质的量比为  $1 : 1 : 0.7$  混匀、干燥, 即为硅胶催化剂, 将其装入沸腾反应床中, 预热至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 通入氮气, 用空气控制温度为  $520 \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ , 通入乙炔及氨的混合气体 (乙炔与氨物质的量比为  $1 : 1.1$ )。反应后将气体冷却, 凝成液体, 经固碱脱水, 进行分馏, 收集  $80 \sim 82\text{ }^\circ\text{C}$  的馏份, 即为乙腈。

### 2.6 乙酰氨化法

方法之一是使用 HY 沸石为催化剂, 通入含氨的 CO 气及体积分数为  $50\%$  的  $MeCONH_2$  溶液, 氨与  $MeCONH_2$  的物质的量比为  $(1 \sim 3) : 1$ , 在  $250 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  下制备乙腈, 如  $MeCONH_2$  以  $60\text{ mL/h}$  的流速通过酸性沸石催化床层, 在  $290\text{ }^\circ\text{C}$  下, 氨流速为  $16\text{ mL/h}$ ,  $MeCONH_2$  的转化率为  $100\%$ , 乙腈的选择性为  $99.25\%$ 。

方法之二是  $CH_3CONH_2$  与五氧化二磷 ( $P_2O_5$ ) 作用而得, 其反应式如下:



方法之三是提纯方法, 即精制时首先利用乙腈与水的共沸混合 (乙腈体积分数为  $85\%$ , 共沸点为  $76\text{ }^\circ\text{C}$ ) 进行共沸蒸馏, 除去粗制乙腈中的水分, 然后精馏除去高沸点物质。进一步精制时可用氯化钙干燥, 过滤后加  $0.5\% \sim 1\%$  (质量分数) 的五氧化二磷回流, 然后在常压下蒸馏。重复此操作, 至五氧化二磷不再着色为止, 再加入新熔融过的碳酸钾蒸馏, 以除去微量的五氧化二磷, 最后再分馏得纯品。

## 2.7 丙烷与氨合成乙腈<sup>[14]</sup>

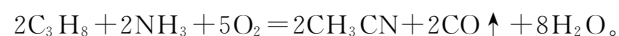
丙烷与氨合成乙腈有2条工艺路线,即丙烷氨化反应与丙烷氨氧化反应。

路线一是丙烷氨化反应。反应式如下:



催化剂为 Si/Al 氧化物,在 650 °C 下进行反应,反应结束时乙腈最大产率为理论量的 76.2%。

路线二是丙烷氨氧化反应。反应式如下:



日本 Asahikasei 公司正在开发一条用丙烷生产乙腈的工艺。该工艺丙烷、氨和氧气在管式反应器中进行反应。专用催化剂由负载在 20%~60% (质量分数) 硅上的各种金属如 Mo, V, Nb 或 Sb 组成。在实验室小试中,在约 415 °C 时可得到 90% 的丙烷转化率和 70% 的选择性,乙腈的总收率约为 60%。

## 2.8 乙醇与氨一步合成法

乙醇和氨作原料合成乙腈,原料价廉易得,产率高,原料消耗低,且可副产 H<sub>2</sub>,是较为先进的方法。反应式如下:



合成乙腈用乙醇作原料产率高,使用气态乙醇和氨,在 300~500 °C 下即可制备乙腈,副产少量 2-嘧啶、4-甲基嘧啶和乙酰胺,较适宜反应温度为 380~420 °C。乙醇和氨的物质的量比为 1:3 或 1:4,同时氨和乙醇先预热,汽化后进入催化层,反应空速为 5 000~8 000 h<sup>-1</sup>,将反应产物蒸馏后即得乙腈。

此外,以氰化钠和二甲酯为原料也可合成乙腈,但该技术并没有达到成熟发展的地步,因此还未能应用于工业生产。

## 3 乙腈的检测及高纯度乙腈

中国石油兰州石化分公司丙烯腈装置自开车运行以来,一直采用填充柱气相色谱法分析粗乙腈中的丙烯腈(AN)、丙腈(PN)等主要杂质含量<sup>[15]</sup>。

乙腈作为重要的有机化工原料有许多用途,特别是高纯度乙腈(纯度不低于 99.5%<sup>[16]</sup>),其作为正在开拓的用途是用于液相色谱的分析中,灵敏度极高,而且市场应用的前景广阔<sup>[17]</sup>。生产出的乙腈纯度只有达到 99% 以上时才能被广泛利用,所以乙腈的精制在乙腈的生产中显得特别重要<sup>[8]</sup>。由于超净高纯乙腈主要用作半导体的清洗剂,所以制备超净高纯乙腈的技术关键是工业乙腈经纯化处理后能满

足技术指标要求<sup>[18]</sup>。

## 4 结 语

随着世界经济的发展,乙腈的需求量正在逐年增加。近年来,丙烷氨氧化制丙烯腈副产乙腈已取得突破性的进展,技术比较成熟,且显示出良好的应用前景,并已经进入了工业化发展的阶段,这就为其他路径合成乙腈提供了技术基础。中国煤资源丰富,利用这一优势,由焦炭制得乙炔,再开发用乙炔来合成乙腈的路线,可能会更符合未来的发展趋势。

## 参考文献:

- [1] 丁立,周荣琪,段占庭. 制药废液中回收乙腈与 DMF[J]. 精细化工,2000(3):140-142.
- [2] 张瑞,张怀志,王久会. 高效丙烷氨氧化合成乙腈催化剂[J]. 工业催化,2006(6):352-354.
- [3] 张记升. 液相电化学沉积类金刚石及掺杂类金刚石薄膜研究[D]. 郑州:河南大学,2008.
- [4] 程能林. 溶剂手册[M]. 第2版. 北京:化学工业出版社,2002.
- [5] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
- [6] 刘志泉,文江琴. 天然气化工[M]. 乌鲁木齐:新疆人民出版社,2001.
- [7] 宫晓燕. 乙腈后续产品加工利用综述[J]. 齐鲁石油化工,2008,36(3):226-230.
- [8] 班纳. 乙腈的精制及其下游产品的开发[J]. 医药化工,2005(10):24-29.
- [9] 张艳飞,张文祥,贾明君. 乙烷氨氧化制乙腈和乙醇脱水制乙烯反应催化剂的研究[D]. 长春:吉林大学,2008.
- [10] 李雅丽. 丙烯腈副产乙腈的开发利用[J]. 石油化工,1998(5):367-373.
- [11] 张婧,周振瀛. 乙腈的综合利用[J]. 精细石油化工,1996(4):47-49.
- [12] 吴伟龙,陈水林. 乙腈生产及其在工业上的主要利用[J]. 山东化工,2003(6):26-28.
- [13] 潘维成,张文祥,贾明君. 乙烷氨氧化制乙腈反应催化剂的研究[D]. 长春:吉林大学,2005.
- [14] 匡洞庭,黄付玲,盖延军. 乙腈合成新工艺简述[J]. 油气田地面工程,2004(5):54.
- [15] 欧俊军,李惠萍,孙宏凯. 粗乙腈气相色谱分析法的研究与改进[J]. 石化技术与应用,2006(1):54-56.
- [16] 杨星,魏肖玲,王立新. 乙腈精制系统技术改造[J]. 化工技术与应用,2004(6):441-443.
- [17] 陈则立,朱华静,王艳国. 一级色谱纯乙腈的中试研究[J]. 天津化工,2004(5):41-42.
- [18] 郑学根,邱晓生,王长明,等. 超净高纯乙腈的研制[J]. 石油化工,2004(10):964-967.