

乙醛缩合反应体系热力学计算和分析

伍艳辉¹, 梁泽磊¹, 刘 剑¹, 刘仲能²

(1. 同济大学 化学系, 上海 200092; 2. 中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 采用 Yoneda 基团贡献法估算了乙醛羟醛缩合反应体系中各物质的标准生成焓、标准熵和等压热容, 与部分文献值的比较表明估算较为准确. 在此基础上计算了 278~368 K 液相反应和 600 K 气相反应时主、副反应的反应焓变、反应吉布斯自由能变和反应平衡常数. 结果表明温度对主反应影响较大, 低温液相反应对主反应有利, 高温气相反应选择性低, 主要副产物为 2,4-己二烯醛. 热力学分析与实验结果一致, 乙醛缩合反应不宜采用高温气固相反应. 因此实际生产中需对反应温度进行合理控制或对反应产物和原料及时分离, 以提高反应转化率和选择性.

关键词: 乙醛; 羟醛缩合; Yoneda 基团贡献法; 热力学

中图分类号: TQ 013.1

文献标识码: A

Thermodynamics of Aldol Condensation of Acetaldehyde

WU Yanhui¹, LIANG Zelei¹, LIU Jian¹, LIU Zhongneng²

(1. Department of Chemistry Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Sinopec, Shanghai 201208, China)

Abstract: The standard enthalpies of formation, the standard Gibbs free energy of formation and the heat capacity of each compound in acetaldehyde condensation reaction system were calculated with the application of Yoneda group contribution method. Comparison of the calculated results with some literature values show that the calculation results are reliable. Then the reaction enthalpies, reaction Gibbs free energy changes and equilibrium constants of relevant reactions in this system from 278 K to 368 K in liquid phase and 600 K in vapor phase were calculated and analyzed. The results show that the temperature has important influence on the main reaction. Conducting the reactions in liquid phase at low temperature benefited the main reaction, while high temperature led to low conversion and selectivity. 2,4-hexadienoic aldehyde was the main by-product. The thermodynamic analysis agreed well

with experimental results. Acetaldehyde condensation is not recommended to proceed at high temperature. To improve the conversion and selectivity of practical reaction, the temperature is proposed be controlled reasonably or the main product needs to be separated from the reactant in time.

Key words: aldol condensation; acetaldehyde; Yoneda group contribution method; thermodynamics

随着传统的乙醛氧化制醋酸工艺逐渐被甲醇羰基化工艺取代, 工业乙醛的有效利用成为新的问题. 乙醛经羟醛缩合反应生成 3-羟基丁醛, 3-羟基丁醛易脱水生成反-2-丁烯醛(以下简称丁烯醛), 或经催化加氢生成 1,3-丁二醇. 丁烯醛主要用于生产国际公认的高效、安全食品添加剂山梨酸^[1]. 而 1,3-丁二醇在聚酯树脂、聚酯增塑剂以及纺织品、纸张、烟草和化妆品的增湿或保湿方面有广泛应用^[2]. 因此, 利用乙醛缩合反应生产丁烯醛、1,3-丁二醇对于工业乙醛的高效利用具有重要的现实意义.

工业上丁烯醛和 1,3-丁二醇的生产工艺中均涉及乙醛缩合反应, 该反应一般用液体碱在低温(<50℃)均相催化反应, 过程中由于反应物和产物均为具有 α -H 的醛, 易发生副反应, 产物复杂, 乙醛转化率一般在 50%~60%, 选择性可达 95%^[2].

由于液相反应时乙醛的反应时间不宜控制, 易导致反应过度, 同时液体碱对反应设备腐蚀性强且不易分离和回收, 对环境有危害, 因此近年来学者们对采用固体碱催化的高温乙醛气固相缩合反应也进行了研究. Yuan^[3]将碱金属离子负载到 X 型分子筛上, 制备得 KX、NaX 以及 HX 催化剂, 乙醛最高转化率为 30%, 丁烯醛选择性为 60%. 另有文献将碱金属 Li 和 Cs 负载到二氧化硅载体上时, 乙醛转化率为 20%, 丁烯醛选择性 95%^[4]. 从反应结果来看, 气

收稿日期: 2009-11-30

第一作者: 伍艳辉(1972—), 女, 工学博士, 副教授, 主要研究方向为催化反应和膜过程. E-mail: wuyanhui@tongji.edu.cn

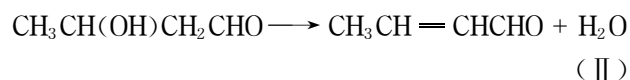
固相催化反应不如液相催化反应。

目前对于乙醛缩合反应体系的热力学研究未见报道,为了给生产工艺的改进提供理论依据,本文对乙醛缩合体系的主反应和主要副反应进行了热力学计算,根据计算结果解释和分析了高温气固相催化反应和低温液相均相催化反应的不同结果。

由于部分产物热力学数据难于获得,需用基团贡献法估算其物性。目前常用且误差较小的基团贡献法有 Yoneda 法(ABWY 法)^[5]和 Benson 法^[6],本文采用 Yoneda 基团贡献法计算反应物和生成物的标准生成焓、标准熵和等压热容;进而计算各反应在不同温度下的焓变、熵变、自由能变和平衡常数;分析了乙醛缩合反应体系的特点和 3-羟基丁醛、丁烯醛生产工艺的可行性和适宜的反应条件。

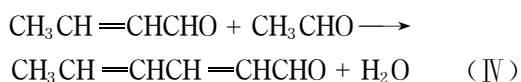
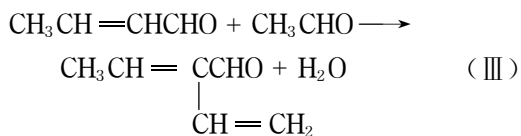
1 反应体系分析

乙醛在碱催化条件下发生羟醛缩合反应,生成 3-羟基丁醛;3-羟基丁醛在酸性条件下易脱水生成丁烯醛。乙醛缩合及 3-羟基丁醛脱水反应为:



羟醛缩合从机理上看,是碳负离子对羰基碳进行亲核加成。首先醛在碱性催化剂作用下失去 α -H 形成碳负离子共振杂化物,该杂化物通过电子离域作用达到稳定,碳负离子和羰基处于 $p-\pi$ 共轭位置平衡后生成烯醇盐。烯醇盐紧接着与另一分子醛或酮的羰基进行亲核加成,形成新的碳-碳单键,得到 β -羟基醛或酮。

由于产物丁烯醛也是具有 α -H 的醛类,且共轭双键的存在有利于亲核加成,可以发生进一步的羟醛缩合反应,甚至深度缩合。乙醛缩合的两个主要副反应为乙醛与丁烯醛发生交叉缩合生成 2-乙基-丁烯醛和 2,4-己二烯醛



对反应进行热力学计算有助于全面了解整个反应体系,深入理解反应机理。

2 热力学计算

2.1 热力学数据计算

Yoneda 基团贡献法是从某一个基本分子骨架(如 CH_4)开始,逐次用甲基置换骨架上的 H,或用官能团置换骨架上的甲基来得到目标分子的结构,每次置换都有一个贡献值。在对置换时的贡献值进行加和时,除了考虑发生置换的 C 原子类型,还要考虑相邻 C 原子类型的影响。Yoneda 法计算非烃结构时还存在修正值,计算结构修正值时必须乘上相邻非 H 原子数。加和这些贡献值和修正值可得物质在 298 K 下的气相标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{m,298,g}^\ominus$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)、标准熵 $S_{m,298,g}^\ominus$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)和摩尔等压热容 C_p ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),见式(1)~(3)。

$$\Delta_p H_m^\ominus = \sum_j n_j \Delta H_j \quad (1)$$

$$S_m^\ominus = \sum_j n_j \Delta S_j \quad (2)$$

$$C_p = \sum_j n_j \Delta a_j + \left(\sum_j n_j \Delta b_j \right) \left(\frac{T}{1000} \right) + \left(\sum_j n_j \Delta c_j \right) \left(\frac{T}{1000} \right)^2 \quad (3)$$

各物质的基团置换过程列于表 1 中,基团贡献数据来自文献[6-7]。

将标准状态下参与反应各物质的热力学数据汇总于表 2 中以便于后续计算,其中水的数据来自文献[8],乙醛的 $\Delta_f H_{m,298,g}^\ominus$, $S_{m,298,g}^\ominus$, 丁烯醛的 $\Delta_f H_{m,298,g}^\ominus$ 来自文献[9],其余为 Yoneda 法估算值。

采用 Yoneda 法算得乙醛的 $\Delta_f H_{m,298,g}^\ominus$ 和 $S_{m,298,g}^\ominus$ 分别为 $-167.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $259.24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 丁烯醛的 $H_{m,298,g}^\ominus$ 为 $-107.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与表 2 中列出的文献值^[8]接近;乙醛等压热容计算值与文献值^[10]误差也在 3% 以内,因此可以认为 Yoneda 法估算可信。

各物质在标准状态下视为理想气体,其他温度下的热力学数据由理想气体的焓变、熵变计算式 4 和式 5 推算。

$$\Delta_f H_m^\ominus(T) = \Delta_f H_m^\ominus + \int_{298}^T C_p dT \quad (4)$$

$$S_m^\ominus(T) = S_m^\ominus + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (5)$$

2.2 气化潜热估算

由于液相反应使用的原料为乙醛水溶液,常温下反应时各物质基本处于液相,而 Yoneda 基团贡献

法计算得到的是物质处于气相时的性质,因此必须 计算各组分在相应温度下的气化潜热.

表 1 Yoneda 法估算各物质热力学数据的步骤
Tab.1 Substitute processes of yoneda method

项目	乙醛	3-羟基丁醛	丁烯醛	2-乙烯基-丁烯醛	2,4-己二烯醛
基本骨架	甲烷	甲烷	甲烷	甲烷	甲烷
第一批置换	甲基	甲基	甲基	甲基	甲基
第二批置换	$A = 1, B = 1$ $A = 2, B = 1$	$A = 1, B = 1$	$A = 1, B = 1$	$A = 1, B = 1$	$A = 1, B = 1$
		$A = 1, B = 2$	$A = 1, B = 2$	$A = 1, B = 2$	$A = 1, B = 2$
		$A = 1, B = 2$	$A = 1, B = 2$	$A = 1, B = 2$	$A = 1, B = 2$
		$A = 2, B = 2$	$A = 2, B = 2$	$A = 2, B = 2$	$A = 1, B = 2$
		$A = 2, B = 2$		$A = 2, B = 3$	$A = 1, B = 2$
双键置换			$2 = 2(\text{反})$	$1 = 2$	$2 = 2(\text{反})$
				$2 = 3$	$2 = 2(\text{反})$
官能团置换	$= \text{O}(\text{醛})$	$-\text{OH}$ $= \text{O}(\text{醛})$	$= \text{O}(\text{醛})$	$= \text{O}(\text{醛})$	$= \text{O}(\text{醛})$
类型修正	$= \text{O}(\text{醛})$	$-\text{OH} \times 2$ $= \text{O}(\text{醛})$	$= \text{O}(\text{醛})$ 共轭双键	$= \text{O}(\text{醛})$ 共轭双键 $\times 2$	$= \text{O}(\text{醛})$ 共轭双键 $\times 2$

注:A 为发生置换的 C 原子类型;B 为相邻 C 原子的最大类型数.C 原子类型数:1— CH_3 ;2— CH_2 —;3— $>\text{CH}$ —;4— $>\text{C}<$;9—芳烃中的 C.

表 2 各物质在标准状态下的热力学数据
Tab.2 Thermodynamic properties of components at standard state

	$\Delta_f H_{m,298,g}^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$S_{m,298,g}^\ominus /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta a /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta b /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta c /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
乙醛	-166.19 ^[8]	263.95 ^[8]	14.54	156.03	-57.98
水 ^[7]	-241.82	188.72	30.20	9.93	1.12
3-羟基丁醛	-374.31	380.54	26.44	338.97	-130.75
丁烯醛	-100.60 ^[8]	314.51	21.41	283.70	-117.51
2-乙烯基-丁烯醛	-33.74	367.51	2.440	472.90	-214.90
2,4-己二烯醛	-49.27	363.92	26.82	416.39	-181.18

首先计算沸点下蒸发熵 $\Delta_v S_b$ 的计算,Vetere^[11] 建议不同类化合物使用不同关系式,本体系主要为极性化合物,因此采用式(6):

$$\Delta_v S_b = 44.367 + 15.33 \lg T_b + 0.39137 \frac{T_b}{M} + 4.330 \times 10^{-3} \frac{T_b^2}{M} - 5.672 \times 10^{-6} \frac{T_b^3}{M} \quad (6)$$

而利用 Trouton 规则即可求出沸点下蒸发焓 $\Delta_v H_b$.

$$\frac{\Delta_v H_b}{T_b} = \Delta_v S_b \quad (7)$$

将各物质的沸点和分子量数值分别代入式(6)和式(7)可求出其在沸点下的蒸发熵和蒸发焓,见表 3,其中水和乙醛的 $\Delta_v H_b$ 来自于文献[12]和文献[9].

表 3 各物质在沸点下的蒸发熵和蒸发焓
Tab.3 Vaporization enthalpy and vaporization entropy at boiling point

	乙醛 ^[8]	水 ^[11]	3-羟基丁醛	丁烯醛	2-乙烯基-丁烯醛	2,4-己二烯醛
$\Delta_v S_b / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	90.04	109.00	90.98	90.35	88.91	89.13
$\Delta_v H_b / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	25.76	40.67	40.39	33.90	34.32	35.09

其他温度下的蒸发焓用 Watson^[13] 式计算:
$$\Delta_v H_2 = \Delta_v H_1 \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad (8)$$
式中, $\Delta_v H_1$ 是温度为 T_1 时的蒸发焓, $T_{r1} = T_1 / T_c$, 这里 $T_1 = T_b$; $\Delta_v H_2$ 是温度为 T_2 时的蒸发焓, $T_{r2} = T_2 / T_c$, n 值采用 Viswanath 和 Kuloor^[14] 所建

议的经验式进行计算,即
$$n = \left(0.002 \, 64 \frac{\Delta_v H_b}{RT_b} + 0.879 \, 4 \right)^{10} \quad (9)$$

2.3 反应平衡常数计算
通过 298 K 下的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 S_m^\ominus 、 C_p , 及 $\Delta_v H$ 与 T 之

间的关系式,可以求出任意温度条件下的液相标准摩尔生成焓和标准熵:

$$\Delta_f H_m^\ominus(T, l) = \Delta_f H_m^\ominus(T) - \Delta_v H_T \quad (10)$$

$$S_m^\ominus(T, l) = S_m^\ominus(T) - \frac{\Delta_v H_T}{T} \quad (11)$$

再通过反应物和产物的 $\Delta_f H_m^\ominus(T, l)$, $S_m^\ominus(T, l)$, 按式(12)和式(13)计算出不同温度下反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$, 即

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_i (\nu_i \cdot \Delta_f H_m^\ominus(T, l)_i) \quad (12)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_i (\nu_i \cdot S_m^\ominus(T, l)_i) \quad (13)$$

从而可以得到标准摩尔反应吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和反应平衡常数 K^\ominus , 计算公式为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T) \quad (14)$$

$$K^\ominus(T) = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus(T)/RT) \quad (15)$$

3 计算结果讨论

首先对乙醛液相羟醛缩合反应的反应焓、吉布斯自由能变和平衡常数进行了计算, 反应物和产物的初态和终态都为液相, 考虑到反应一般在常温下进行, 计算的温度范围定为 278~368 K (5~95℃)。

3.1 反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$

计算所得乙醛缩合反应体系反应焓与温度的关系见图1。由计算结果可以看出, 反应 I, III 和 IV 在 278~368 K 均为放热反应, 反应 I 的放热量较大, 而且随着温度升高逐渐增大, 反应 II 在 308 K 以下为轻微放热反应, 温度升高则转变为吸热反应; 温度变化对副反应 III、IV 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 影响很小, 低温更有利于主反应进行。

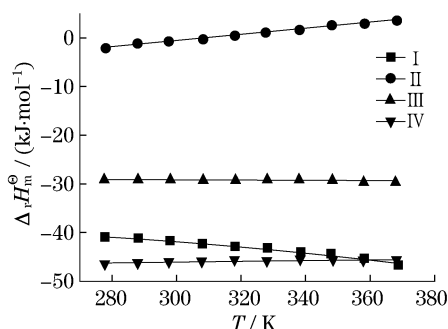


图1 反应焓随温度变化

Fig.1 Reaction enthalpy at different reaction temperatures

由于副反应须经由丁烯醛生成而进行, 而反应 I 的放热量远高于反应 II, 低温在一定程度上可以

通过抑制反应 II 而限制副反应. 因此当目标产物是 3-羟基丁醛时, 控制反应在低温进行可以提高收率. 若提高反应温度, 热力学计算结果表明体系中丁烯醛的比例会增大, 本实验室的前期实验结果已证实此点, 以 10% (wt) NaOH 溶液为催化剂, 温度 5℃ 时羟基丁醛收率达 60%, 而当反应温度提高至 30℃ 时, 羟基丁醛收率仅有 12%^[15]. 在实际生产中, 还可在缩合反应后迅速加入醋酸, 使体系由碱性变为酸性, 促进 3-羟基丁醛脱水反应, 阻止深度缩合。

3.2 标准摩尔反应吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数 K^\ominus

热力学计算得到的乙醛缩合反应体系吉布斯自由能变和平衡常数与温度的关系分别示于图2和图3。

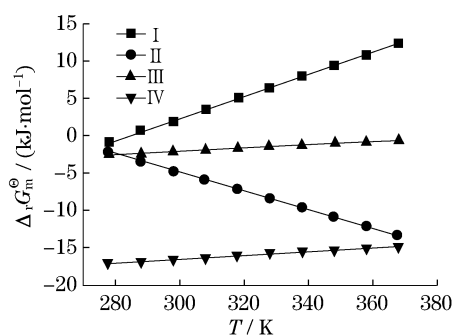


图2 反应吉布斯自由能随温度变化

Fig.2 Reaction Gibbs energy change at different reaction temperature

对反应 I 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 数据进行分析发现其标准摩尔反应吉布斯自由能约在 285 K 由负变正, 在常温下小于 10 kJ·mol⁻¹. 从热力学角度来说在常温下主反应必须通过提高产物与反应物的活度商才能进行, 因此需要增大反应物的浓度. 但反应 II 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为负值且随温度升高而减小, 因此可以通过反应 I 和反应 II 的耦合之后, 促使主反应顺利进行, 产物中同时存在 3-羟基丁醛和丁烯醛. 反应 IV 的吉布斯自由能为较大的负值, 随温度升高而增大, 而反应 III 的吉布斯自由能为较小的负值, 高于反应 IV 的吉布斯自由能, 因此可以推断该温度范围内反应 IV 比反应 III 更易发生。

由图3可以看出, 在常温下反应 II 和反应 IV 的平衡常数比反应 I 要高 2~3 个数量级, 说明体系极易发生连串反应, 随着反应时间的增加, 3-羟基丁醛的选择性会越来越低. 此外反应 I 的平衡常数随温度升高而迅速降低, 低温更有利于其进行; II 的平衡常数随温度升高增大, 因此在高温下进行缩合反应时产物中丁烯醛较多, 也更易产生深度缩合副产物。

比较Ⅲ和Ⅳ的平衡常数发现反应Ⅲ的 K^\ominus 很小,反应Ⅳ的 K^\ominus 值随温度升高而减小但仍比同温度下反

应Ⅲ的 K^\ominus 值高两个数量级,因此主要副产物应为反应Ⅳ的产物 2,4-己二烯醛.

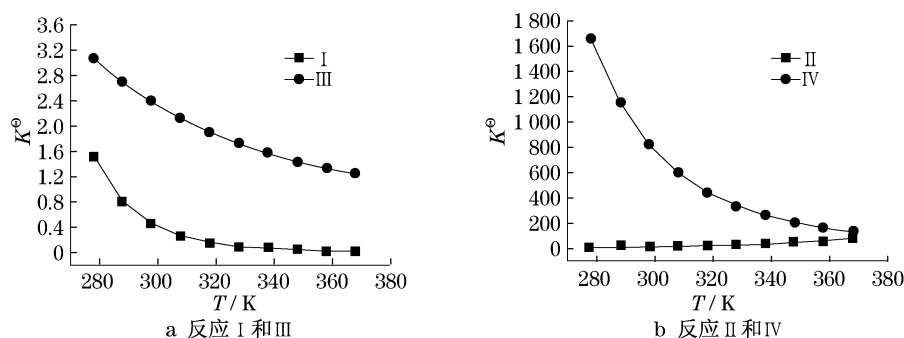


图 3 反应平衡常数随温度变化(a 反应 I 和Ⅲ;b 反应Ⅱ和Ⅳ)

Fig.3 Reaction equilibrium constants at different reaction temperature

3.3 气固相乙醛缩合反应的计算

伍艳辉等曾研究在 600 K 下以固体碱作为催化剂的乙醛气相羟醛缩合反应,发现乙醛转化率和对主产物的选择性都很低,600 K 时以 MgO-SiO_2 为催化剂反应转化率 27%,丁烯醛选择性 87%^[15-16].季伟捷^[17]等将 ZrO_2 等负载到 SiO_2 载体上制备气相反应催化剂,能达到约 35%的转化率和 80%的选择性.

表 4 600 K 气相乙醛羟醛缩合反应热力学计算结果

Tab.4 Thermodynamic calculation results of vapor acetaldehyde condensation

	$\Delta_r H_{m,g}^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_r G_{m,g}^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	K^\ominus
I	-40.01	45.84	1.02×10^{-4}
II	34.25	-42.89	5.42×10^3
III	-6.34	54.36	1.85×10^{-5}
IV	-20.04	40.07	3.25×10^{-4}

论文参考乙醛缩合的气固相催化缩合反应实验条件,对 600 K 时的乙醛缩合反应体系也进行了热力学计算.通过热力学计算发现,反应 I 在 600 K 的反应焓为负,是放热反应,高温不利于其进行.600 K 时反应 I 和反应 II 的 $\Delta_r G_{m,g}^\ominus$ 一正一负,且其绝对值比较接近,因此反应的耦合作用不如液相反应明显,乙醛在此温度下发生缩合反应较困难,这是导致气相乙醛羟醛缩合反应转化率低的主要原因.温度继续升高转化率有所提高,但选择性大幅降低,主反应更难进行,实验数据也显示随温度升高,缩合产物的收率逐渐降低^[15].而固体碱催化剂在较高温度下才具有催化活性,这一矛盾也是进行气相缩合反应的主要障碍.此外在高温下固体催化剂活性较强,可能催化其他副反应,产生乙醇、丁烯等物质.因此采用固体碱催化剂在高温催化乙醛缩合反应从热力学角

度来看是不合理的.

4 结论

(1) 用 Yoneda 法对乙醛缩合反应体系中各物质的气相标准摩尔生成焓、标准熵和等压热容进行了估算,估算结果与可查到的部分文献值接近,说明用 Yoneda 法计算该反应体系热力学数据具有一定的可靠性.

(2) 不同温度下乙醛缩合反应体系中主、副反应标准摩尔反应焓变、标准摩尔吉布斯自由能变和反应平衡常数的计算结果表明,主反应 I 为放热反应,温度升高不利于主反应 I 进行.脱水反应 II 平衡常数较大,反应 I 可通过与反应 II 耦合进行.副反应 IV 比 III 更易进行,深度缩合反应副产物主要为 2,4-己二烯醛.

(3) 高温固体碱催化气相乙醛缩合主反应放热更大,副反应更多,转化率和选择性都低于液相低温反应,从热力学角度乙醛缩合反应不宜采用高温气固相催化反应.

(4) 乙醛缩合反应体系的副反应自发进行程度和平衡常数较大,工业生产中为了提高羟基丁醛或丁烯醛收率必须合理控制反应温度,或者采用产物和反应物及时分离的方法(如反应精馏)以提高收率.

致谢:感谢中石化上海石油化工研究院的资助.

参考文献:

- [1] 陈宁德.丁烯醛的生产工艺及应用[J].广西化工,1997,26(2):6.
CHEN Ningde. Productive technology and applications of crotonaldehyde[J]. Guangxi Chemical Industry, 1997, 26(2): 6.
- [2] Yasuo Tsuji, HIROAKI Uenakai, KOYAMA Hiroshi. High-purity 1,3-Butylene glycol, process for producing 1,3-butylene glycol, and process for producing by-product butanol and butyl acetate. US6,900,360[P]. 2005-05-31.
- [3] YUAN Changchang, AN Nan Ko. Vapor phase reactions of

- acetaldehyde over type X zeolites[J]. Applied Catalysis A, 2000,190:149.
- [4] JI Weijie, CHEN Yi, KUNG Harold. Vapor phase aldol condensation of acetaldehyde on metal oxide catalysts[J]. Applied Catalysis A,1997,161:93.
- [5] Yoneda Y. CHEMOGRAM, a computer program package for chemical logic. part 3. an estimation of the thermodynamic properties of organic compounds in the ideal gas state. I. Acyclic compounds and cyclic compounds with a ring of cyclopentane, cyclohexane, benzene, or naphthalene [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan,1979,52(5),1297.
- [6] Poling B E, Prausnitz J M, Cunnell J P. The properties of Gases and liquids[M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [7] 马沛生. 化工数据[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003.
- MA Peisheng. Chemical engineering data [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2003.
- [8] 时钧, 汪家鼎, 余国琮, 等. 化学工程手册[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- SHI Jun, WANG Jiading, YU Guozong, et al. Chemical engineering hand book[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
- [9] 马沛生. 有机化合物实验物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- MA Peisheng. Experimental property data handbook of organic chemicals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [10] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工数据手册(有机卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- LIU Guangqi, MA Lianxiang, LIU Jie. Chemistry chemical engineering data handbook [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [11] Vetere A. Modification of the kistiakowsky equation for the calculation of the enthalpies of vaporization of pure compounds [R]. Laboratori Recherche Chimica Industriale, Snam Progetti: San Donato Milanese, 1973.
- [12] 金克新, 赵传钧, 马沛生. 化工热力学[M]. 天津: 天津大学出版社, 1990.
- JIN Kexin, ZHAO Chuanjun, MA Peisheng. Chemical engineering thermodynamics[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1990.
- [13] Watson K M. Thermodynamics of the liquid state. Generalized prediction of properties[J]. Ind Eng Chem, 1943, 35: 398.
- [14] Viswanath D S, Kuloor N R. On a generalized Watson's relation for latent heat of vaporization [J]. Can J Chem Eng, 1967, 45: 29.
- [15] 白素松. 乙醛液相及气相缩合反应研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- BAI Susong. Study of liquid and vapor phase aldol condensation of acetaldehyde[D]. Shanghai: Tongji University, 2008.
- [16] WU Yanhui, BAI Susong, LIU Zhongneng. Study of vapor phase aldol condensation of acetaldehyde over solid base catalysts[C] // Chemical Engineering in Sustainable Development Vol. 3 Materials Science and Engineering, Dalian: Dalian University of Technology Press, 2008: 116.
- [17] 季伟捷, 陈懿. 某些氧化物催化剂上乙醛的气相缩合反应[J]. 催化学报, 1997, 18(1): 56.
- JI Weijie, CHEN Yi. Vapor phase aldol condensation of acetaldehyde catalyzed by some oxide catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1997, 18(1): 56.

• 下期发表论文摘要预告 •

基于遗传算法的白车身机器人焊接路径规划

张春伟, 刘海江, 姜冬冬

分析了轿车白车身制造过程中机器人拼焊工位焊接路径规划的特征, 将焊点与机器人工具原点抽象为空间点、根据图论理论确立各点的关系图. 将约束条件转化为局部有向关系矩阵, 以机器人空间运动最短距离为目标, 建立货郎担问题数学模型, 利用遗传算法进行求解. 依据关系矩阵产生合法初始种群, 并确定选择、交叉、变异等遗传算子, 以 MATLAB 语言进行编程计算. 行李箱盖补焊工位焊接路径规划结果表明该方法能够对机器人焊接路径合理规划, 规划方案已成功用于工程实际.