

一个简化的氯乙烯合成动力学方程式*

杨碧光 赵振兴

(化工系)

提 要

在氯化汞催化剂上合成氯乙烯的反应动力学,曾经引起了广泛的关注,〔1〕至〔6〕分别提出不同的动力学方程式。为了给合成工艺条件最优化作定量计算提供简便的数学模型,我们对这些方程式在工业生产条件下进行了核对,并把浙大式进行了简化,所得反应速度(r)与乙炔分压(P_A)和氯化氢分压(P_H)的关系如下:

$$r = 13629.6e^{\frac{-8478.5}{RT}} P_A P_H$$

一. 前 言

在氯化汞催化剂上合成氯乙烯的反应动力学,曾经引起了广泛的关注,先后提出了一些各不相同的方程式,这些方程式是:

1952年,末田、菊地提出合成反应速度(r)式为

$$r = k_A \frac{P_1}{1 + bP_3}$$

式中 P_1 为乙炔分压, P_3 为氯乙烯分压, k_A 为速度常数。

1954年近藤信一等〔1〕提出:

$$r = k \frac{P_1 P_2}{1 + b_1 P_1 + b_2 P_2 + b_3 P_3 + b_4 P_1 P_2}$$

式中 P_2 为HCl的分压, b_i 为相应的吸附平衡常数,此式也可改写为:

$$r = k \frac{P_1^{\alpha_1} P_2^{\alpha_2}}{P_3^{\alpha_3}}$$

α_i 为相应的常数。

1959年,渡边弘道,小野家等〔2〕提出:

$$r = \frac{k(P_1 P_2 - \frac{P_3}{K})}{(1 + b_1 P_1 + b_2 P_2 + b_3 P_3)^2}$$

1959年,R、D、Wesslheft等〔3〕利用微分反应器法找出:

$$r = \frac{k_1 P_1 P_2}{(1 + b_2 P_2 + b_3 P_3)(1 + b_1 P_1)}$$

1963年,A.И.Гелхбштейн等〔4〕提出:

$$r = \frac{P_1 P_2}{1 + bP_2}$$

* 本文曾于一九八三年九月在江西南昌“全国氯乙烯技术情报报告会”上交流。

1965年,刘大壮、王福安等^[5]提出:

$$r = k \frac{p_1^{1.4} p_2^{0.5}}{p_3^{0.1}}$$

1973年,浙江大学化学工程组^[6]总结了以上诸家对各组份在催化剂表面上吸附的看法,提出了一个方程式,并在我国实用的催化剂上测定了有关的速度常数、吸附平衡常数和效率因子。后来我们又看到德国杂志^[7]1974年发表的与浙江大学相同的方程式,于是,问题的争论便可告一段落。

从工艺角度研究反应动力学,其重要目的之一就是对最佳工艺条件作出分析和讨论。在以前提出的诸动力学方程式的论文中,几乎都作过这方面的讨论。但是,这些讨论都是定性的。例如,反应温度高时,活性增加,但氯化汞的升华加剧,寿命变短;分子比增加,反应速度加快,但分子比太大,增加了HCl的浪费等等。在化工过程最优化计算不断发展和推广的今天,有必要利用动力学方程式对最佳工艺条件作出定量的求解,有必要对旧催化剂,新催化剂串联装填作出定量推算。在进行最优化计算的时候,重新研究浙江大学的方程式,我们认为,还必须有几个问题需要补充研究。第一,该式的积分形式复杂,计算一个数据步骤太多。第二,该式有三个常数,其中有两个常数与温度的关系还需要分段描述,因此计算任意温度下的一个数据,就需要五个方程式。该式没有考虑随使用时间增加, HgCl_2 升华引起的衰化问题。如果这五个方程式加上衰化的因素,情况就太复杂了。第三,以前各家提出的动力学方程式形式虽然不同,毕竟都有实验依据,在分析最佳工艺条件的时候,有几家可以得到与浙大式大致相同的结果,但尚未看到互相校核的资料。本文的目的在于作出这些补充研究,为最优化计算提供基础性的准备。

我们发现,如果讨论范围限定于工业生产的特定条件,问题就大大简化,浙大式就可能简化为一个简单的方程式。这个简化式具有的特点最好是:积分式简单,只有一个常数,而在全部温度范围内符合阿累尼乌斯方程式。这样在最优化计算时,步骤简单,易于考虑衰化因素;其它各家方程式可以看他们是否能在特定的工业生产条件下,也简化为同样的方程式作为互相校核的方法。

在进行正式研究之前,我们先作出如下约定:第一,所谓工业生产特定条件,是指乙炔与氯化氢的分子比在1:1.1附近;常压反应,温度在100℃~175℃之间。第二,所建立的简化式的常数,由浙大原实验数据推出,允许误差范围应以浙大原式的误差情况作为比较标准。他们的最大误差为24%,所有29个实验点的平均误差为12%。

二、工业条件下的简化式

浙江大学提出的方程式是:

$$r = \frac{k P_A P_H}{1 + k_H P_H + k_V P_V}$$

其中: r 反应速度

P_H 、 P_A 、 P_V 分别表示氯化氢、乙炔和氯乙烯的分压,大气压。

k_H 、 k_V 分别表示氯化氢和氯乙烯的吸附平衡常数。

k 速度常数。

在特定工业生产条件下，总压为一大气压。

$$P_V = 1 - P_A - P_H$$

P_A 乙炔的分压，大气压。

于是：

$$r = \frac{k P_A P_H}{1 + k_H P_H + k_V (1 - P_A - P_H)}$$

因为 $1 - P_A - P_H$ 大约等于 $1 - 2P_H$

$$\therefore r = \frac{k P_A P_H}{(1 + k_V) + (k_H - 2k_V) P_H} \quad (1)$$

如果在某一温度下， k_H 等于或近于 $2k_V$ ，则此式可以简化为：

$$r = \frac{k P_A P_H}{(1 + k_V)} = K P_A P_H \quad (2)$$

就得到了一个常数的简化式(2)，其中 k 为简化式的速度常数。

k_H 约等于 $2k_V$ 的某一个温度是否存在？它是否在工业上最常用的温度附近？按浙大论文报导的吸附平衡常数数值，在 100°C 时， $k_H/k_V = 3.4$ ， 150°C 时， $k_H/k_V = 0.496$ ， 175°C 时， $k_H/k_V = 0.246$ ，从浙大报导的结果中，可以内插出， k_H/k_V 的值随温度升高而减小，在 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 之间，必有一个温度下 $k_H = 2k_V$ ，这个温度范围，正是工业上最常用的温度区间。因此简化方程式(2)是一个适用于工业生产条件下的简化方程式。

在一般温度下， k_H 不等于也不近于 $2k_V$ ，但在工业条件下， P_H 变化范围狭窄($0.5 \sim 0$)，若 $(k_H - 2k_V) P_H$ 的变化值和 $1 + k_V$ 相比不算大，分母仍可以看作是一个常数，反应速度仍可简化为式(2)，只是速度常数 K 代表的意义有所不同。

如果反应速度方程式能简化为式(2)，计算手续就比浙大式大大简化，至于能否作此简化，就要看诸方程式的原始数据是否能用简化式拟合作为判别的标准。

三、渡边的结果可用简化式拟合

日本渡边的数据是在 140°C 下作的，他的结果是否能服从这个简化式，将是诸方程式一致性校核的第一个考验，下面是渡边原论文上报导的数据，见表1，表中

W：催化剂体积 (升)

F：原料气流速 (升/时)

X：乙炔转化率

表中 (W/F) 实测值是渡边的实验结果，(分子比为1:1)， (W/F) 原计算值是渡边原论文上用他自己的方程式和常数，推算的 W/F 值。

我们用数值微分法及镜面直尺作法线法相互校核，从 (W/F) 实测 $\sim X$ 的曲线上求出反应

速度 r ，再用图解积分法验算，证明所求的反应速度是可靠的，结果列于表1。

表1

| X | (W/F) 实测 $\times 10^4$ | r | (W/F) 原计算值 | (W/F) 现计算值 |
|-----|------------------------|------|------------|------------|
| 0 | / | 0.36 | | |
| 0.1 | 0.30 | 0.34 | 0.25 | 0.29 |
| 0.2 | 0.60 | 0.31 | 0.56 | 0.60 |
| 0.3 | 0.90 | 0.29 | 0.98 | 0.93 |
| 0.4 | 1.30 | 0.24 | 1.56 | 1.31 |
| 0.5 | 1.80 | 0.19 | 2.40 | 1.79 |
| 0.6 | 2.30 | 0.15 | 3.70 | 2.38 |
| 0.7 | 3.00 | 0.10 | 6.00 | 3.21 |
| 0.8 | 4.70 | 0.05 | 10.50 | 4.71 |
| 0.9 | 7.20 | 0.03 | 22.00 | 7.26 |

在分子比为1:1时

$$P_A = P_H = \left(\frac{1-x}{2-x} \right)$$

按式(2)得

$$r = K \left(\frac{1-x}{2-x} \right)^2$$

将表1中的 x 和 r 代入，求得九个 k 值相互甚为接近，取平均值：

$$K = 1.65 \times 10^4 \quad (\text{微分法})$$

为了慎重，我们再用积分法验证：

$$\begin{aligned} \frac{W}{F} &= \int_0^x \frac{dx}{r} = \int_0^x \frac{dx}{k P_A P_H} = \int_0^x \frac{dx}{k \left(\frac{1-x}{2-x} \right)^2} \\ &= \frac{1}{K} \left[\frac{1}{1-x} - (1-x) - 2 \ln(1-x) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

把(W/F)实测与相应的 x 值代入，求出九个 K 值，相互也很接近，平均值为：

$$K = 1.665 \times 10^4 \quad (\text{积分法})$$

与微分法所得结果完全一致。

用 $K = 1.665 \times 10^4$ ，用积分式(3)式由 x 值推算(W/F)，结果列在表1(W/F)现计算一列内，与实验值相比，最大误差为21%，平均误差为10%，满足我们对误差的要求。

这个误差和渡边本人的计算值(W/F)原计算值相比，误差要小得多。由表1可算出，渡边自己计算的误差，最大达到206%，平均均方差高达89.7%，显然这是渡边没整理出适宜方程式，更没找出较为准确的常数造成的。

四. 浙大的实验结果也可用简化式拟合

当乙炔与氯化氢的分子比为1:m, 开始时, 乙炔: 惰性气体的分子比为1:N, 总压为1时,

$$P_A = \frac{1-\chi}{m+1+N-\chi} \quad \text{当 } \chi = 0 \text{ 时,} \quad P_{A0} = \frac{1}{m+1+N}$$

$$P_H = \frac{m-\chi}{m+1+N-\chi}$$

$$r = K P_A P_H = K \left(\frac{1-\chi}{m+1+N-\chi} \right) \left(\frac{m-\chi}{m+1+N-\chi} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{W}{F} &= \int_0^x \frac{d\chi}{r} = \int_0^x \frac{d\chi}{K P_A P_H} = \int_0^x \frac{d\chi}{K \left(\frac{(1-\chi)(m-\chi)}{(m+1+N-\chi)^2} \right)} \\ &= \frac{1}{K} \int_0^x \frac{d\chi}{\frac{(1-\chi)(m-\chi)}{\left(\frac{1}{P_{A0}} - \chi \right)^2}} = \frac{1}{K} \int_0^x \frac{d\chi}{\frac{(1-\chi)(m-\chi)}{\left(1 - P_{A0}\chi \right)^2}} \\ &= \frac{1}{K} \int_0^x \frac{d\chi}{\frac{(1-\chi)(m-\chi)}{(1-P_{A0}\chi)^2}} = \frac{1}{K} \int_0^x \frac{(1-P_{A0}\chi)^2 d\chi}{(1-\chi)(m-\chi)} \\ &= \frac{1}{K} \left[\chi - \frac{(1-P_{A0})^2}{(P_{A0})^2(m-1)} \ln(1-\chi) + \frac{(1-mP_{A0})^2}{(P_{A0})^2(m-1)} \ln \frac{m-\chi}{m} \right] \quad (4) \end{aligned}$$

按此式计算浙大的四组29个数据, 得诸温度下的K值: 见表2

表2

| °C | 100 | 130 | 150 | 175 |
|----|--------|--------|--------|--------|
| K | 0.1384 | 0.3787 | 0.6341 | 0.8297 |

用这些K值, 计算所得的W/F值, 以及相应的百分误差, 见下表3 (表3见60页)

全部四个温度29个实验点中, 计算值最大误差达到27.6%, 比浙大的24.5%略高, 百分误差的均方平均误差11.02%, 比浙大的值略低。因此, 可以说明, 浙大的29组实验值, 均符合简化方程式。

K和温度T的关系, 可以用下式概括:

$$\ln K = -4267/T + 9.52$$

$$K = 13629.6e^{-\frac{4267}{T}}$$

$$K = 13629.6e^{-\frac{8478.5}{RT}} \quad (5)$$

按式(5)计算得的K值再进而计算W/F, 全部29个实验点, 百分误差的均方误差为16%比浙大的12%高一些。但是形式却简单很多, 供工业计算就大为方便了。

五、简化式和其它诸方程式的关系

1. 刘大壮、王福安等提出的方程式, 本来就是一个接近于二级反应的式子, 因此, 形式接近, 但因原始数据, 是在200℃左右温度偏高的数据, 超出这次约定的范围。温度高后, 机理可能会改变, 因而不再讨论。

2. 韦氏论文是用微分反应器法作的, 没有与工业生产相近的原始数据, 不宜直接校核, 但是, 若认为乙炔的吸附很弱, 该式就可以近似为浙大式了。

3. 德国式和浙大式完全相同, 无需校核。

4. 苏联格氏式是用流动循环法作的, 分子比离1相距甚远, 又没公布常数, 无法推算校核。

5. 日本近藤信一的方程式, 接近于一级反应, 与简化式有一定差别, 未见原始数据, 不便校核。

六、结 论

1. 本文推出的简化方程式是:

$$r = K P_A P_H$$

$$K = 13626.6e^{-\frac{8478.5}{RT}}$$

在活塞流反应器中, 其积分式如下:

$$\frac{W}{F} = \frac{1}{K} \left[x - \frac{(1 - P_{A0})^2}{(P_{A0})^2(m-1)} - \ln(1-x) + \frac{(1 - mP_{A0})^2}{(P_{A0})^2(m-1)} \ln \frac{m-x}{m} \right]$$

式中使用的单位是:

W: 催化剂重量 公斤

F: 流量指每小时通入反应器的乙炔的公斤分子数。

P: 压力 大气压

x: 乙炔转化率

2. 本文提出了在工业生产条件下的简化式, 与浙大、德国、渡边的数据, 定量上可以满足符合, 与刘大壮、韦氏等方程式, 形式也比较接近。由于形式简单, 完全可供推算最佳工艺条件或工艺设计计算使用。

本文曾得到白铭洁老师的帮助, 特此致谢。

表3

| °C | m | PA ₀ | X | (W/F) 实验值 | (W/F) 计算值 | Δ% |
|-----|-------|-----------------|-------|-----------|-----------|-------|
| 100 | 1.05 | 0.483 | 0.955 | 165.9 | 158.96 | -4.2 |
| | 1.05 | 0.483 | 0.934 | 114.9 | 125.34 | +9.1 |
| | 1.05 | 0.483 | 0.903 | 91.7 | 90.47 | +1.3 |
| | 1.05 | 0.483 | 0.885 | 80.4 | 86.06 | +7.0 |
| | 1.05 | 0.483 | 0.737 | 41.8 | 44.36 | +6.1 |
| | 1.05 | 0.483 | 0.654 | 29.8 | 37.73 | +13.2 |
| | 1.25 | 0.401 | 0.603 | 47.7 | 34.49 | -27.6 |
| 130 | 1.18 | 0.440 | 0.894 | 29.9 | 31.57 | +5.6 |
| | 1.28 | 0.401 | 0.948 | 44.2 | 47.01 | +6.4 |
| | 1.25 | 0.401 | 0.798 | 27.6 | 23.71 | -14.1 |
| | 1.064 | 0.478 | 0.923 | 42.0 | 47.72 | +13.6 |
| | 1.064 | 0.478 | 0.892 | 35.2 | 33.14 | -5.9 |
| | 1.064 | 0.478 | 0.876 | 31.7 | 30.11 | -5.0 |
| | 1.064 | 0.478 | 0.844 | 25.6 | 25.48 | -5.0 |
| 150 | 1.20 | 0.440 | 0.975 | 31.7 | 33.46 | +5.5 |
| | 1.18 | 0.440 | 0.991 | 63.5 | 49.71 | -21.7 |
| | 1.20 | 0.448 | 0.997 | 54.4 | 56.19 | +3.3 |
| | 1.20 | 0.448 | 0.956 | 28.7 | 25.52 | -11.1 |
| | 1.20 | 0.448 | 0.945 | 20.2 | 23.20 | +14.8 |
| | 1.20 | 0.448 | 0.902 | 16.6 | 17.53 | -15.6 |
| | 1.20 | 0.448 | 0.863 | 14.0 | 14.49 | +3.5 |
| 175 | 1.25 | 0.401 | 0.934 | 18.0 | 20.11 | +11.7 |
| | 1.23 | 0.405 | 0.955 | 21.3 | 24.17 | +13.5 |
| | 1.23 | 0.405 | 0.893 | 14.3 | 16.36 | +14.4 |
| | 1.14 | 0.463 | 0.995 | 47.0 | 44.09 | -6.2 |
| | 1.14 | 0.463 | 0.995 | 23.7 | 20.78 | -12.3 |
| | 1.14 | 0.463 | 0.909 | 15.5 | 14.56 | -6.1 |
| | 1.14 | 0.463 | 0.875 | 13.1 | 12.71 | -7.8 |
| | 1.14 | 0.463 | 0.834 | 10.8 | 10.03 | -7.3 |

参 考 文 献

- [1] 近藤信一等, 工业化学杂志 57卷第12册909(1954)
- [2] 渡边弘道、小野冢、满男, 工业化学杂志, 62卷NO.1 125 (1954)
- [3] R.D. Wesselhoft, J.M. Woode J.M. Smith A.I.Ch.E. Journal, 5[3], 361(1959)。
- [4] А.И. Гельштейн Г.Г.Щетелова, А.А.Хомеико, Кинетика и катализ, 4, 625(1963)。
- [5] 刘大壮、王福安等化学世界, NO.3 104 (1965)
- [6] 浙江大学化学工程组 石油化工2 [1] 24 (1973)
- [7] KLaus Hertwing Roland Adlerkaus-Dieter Henkel
Chem.Techn. 26. Jg, Heft 10. oktber(1974)