

偏二氯乙烯合成的热力学计算

王福安 蒋登高 吴继林 杨军社

(化工系)

提 要

偏二氯乙烯是目前世界上生产优良食品包装材料——聚偏氯乙烯薄膜的基本单体,又是一种较好的吃氯产品。偏二氯乙烯的合成,一般是以氯和氯乙烯先合成1,1,2—三氯乙烷,再脱氯化氢而合成的。本文用系数矩阵求秩法确定独立反应数目,用最新的热化学数据,按松弛法在DJS—130型电子计算机上研究了偏二氯乙烯合成反应热力学,为筛选和确定工艺条件提供了理论根据。

聚偏二氯乙烯薄膜具有无毒、无臭、无味、强韧、柔软、气密性好等优良性质,是当今世界上一种理想的食品包装材料。目前国内的食品包装材料多为聚乙烯等,其隔水性、隔气性均很差,包装食品不能长期保存,易变味变质。因此,如何使聚偏二氯乙烯包装材料尽快在我国工业化,就是目前急待解决的一个课题。

聚偏二氯乙烯是由偏二氯乙烯和氯乙烯共聚而成。国外偏二氯乙烯早在1836年就已合成,并于1940年工业化生产^[1],但其生产方法,合成路线的详细报导不多,散见于美、日、苏一些专利文摘中。

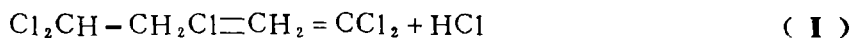
本文以氯气和氯乙烯为基本原料,用最新的热化学数据,按松弛法在DJS—130型电子计算机上对偏二氯乙烯的合成进行了热力学计算。

一、偏二氯乙烯合成反应

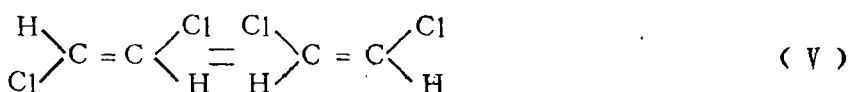
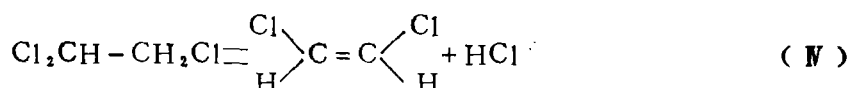
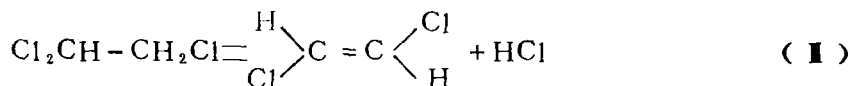
(一)首先由氯和氯乙烯合成1,1,2—三氯乙烷:

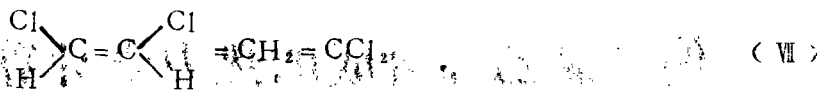
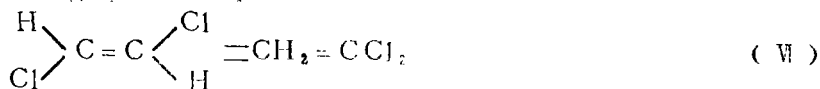


(二)然后由1,1,2—三氯乙烷脱氯化氢生成偏二氯乙烯:



同时还可能有如下副反应进行:





二、热化学基础数据

热力学计算所需诸物质的热化学基础数据从最新文献查得, 如表1所示。

表1. 诸物质的热化学数据

序号	物 质	化 学 式	生 成 热	绝 对 熵	生 成 自 由 焓
			$\Delta H_{f,298}^\circ$ Kcal/mol	S_{298}° cal/mol·K	$\Delta G_{f,298}^\circ$ Kcal/mol
1	氯 乙 烯 [2]	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	7.6	63.076	11.51
2	氯 [2]	Cl_2	0	53.290	0
3	1, 1, 2-三氯乙烷 [2]	$1,1,2-\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	-33.1	89.57	-18.52
4	1, 1-二氯乙烯 [2]	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	0.55	68.845	6.03
5	氯化氢 [2]	HCl	-22.06	44.642	-22.77
6	反-1, 2-二氯乙烯 [2]	反-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	0.7	69.27	6.06
7	顺-1, 2-二氯乙烯 [2]	顺-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	1.02	69.2	6.39

表2. 诸物质理想气体热容温度关系式的常数*

$$C_p^\circ = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{cal/mol} \cdot \text{K})$$

序号	物 质	$A \times 10$	$B \times 10^2$	$C \times 10^6$	$D \times 10^9$	温度范围, K
1	氯 乙 烯	14.06773	4.828516	-36.77380	11.43774	298-1000
2	氯	64.29301	0.8074530	-9.203463	3.661983	298-1000
3	1, 1, 2-三氯乙烷 [4]	15.10	8.194	-70.64	23.39	298-1000
4	1, 1-二氯乙烯	35.23160	5.538081	-50.30328	17.71029	298-1000
5	氯 化 氢	72.33820	-0.1717799	2.976062	-0.9312258	298-1000
6	反-1, 2-二氯乙烯	43.28563	5.032593	-42.38288	13.97727	298-1000
7	顺-1, 2-二氯乙烯	27.18924	5.656899	-50.49950	17.45669	298-1000

* 除注明者外, 常数均取自[3]

三、热力学计算方法

(一) 氯乙烯直接氯化合成1, 1, 2-三氯乙烷是一简单化学反应, 其热力学计算较简单。

(二) 1, 1, 2-三氯乙烷脱氯化氢是一个包含多个可逆反应的复杂化学反应体系, 为此:

A. 先确定独立反应数:

反应体系中诸物质在化学反应式中的系数如表3所示:

表3.

反应体系中诸组分在不同反应中的系数

组分i \ 反应j	3	4	5	6	7
	1, 1, 2-三氯乙烯	1, 1-二氯乙烯	氯化氢	反-1, 2-二氯乙烯	顺-1, 2-二氯乙烯
II	-1	1	1	0	0
III	-1	0	1	1	0
IV	-1	0	1	0	1
V	0	0	0	-1	1
VI	0	1	0	-1	0
VII	0	1	0	0	-1

由表3列出系数矩阵并进行下列变换求秩:

$$\begin{array}{l}
 \textcircled{1} \quad \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\substack{\textcircled{4} - \textcircled{3} + \textcircled{2} \\ \textcircled{5} - \textcircled{1} + \textcircled{2} \\ \textcircled{6} - \textcircled{5} + \textcircled{4}}} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

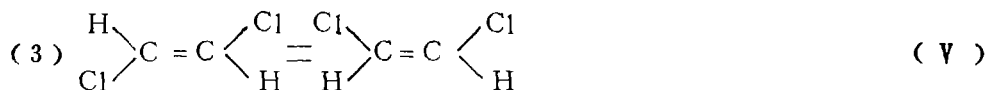
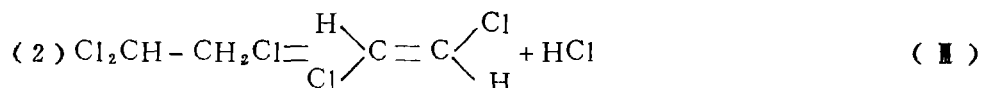
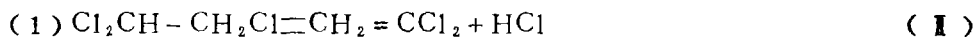
$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{l} \textcircled{3} - \textcircled{2} - \textcircled{4} \\ \textcircled{5} - \textcircled{1} + \textcircled{2} \\ \textcircled{6} - \textcircled{5} + \textcircled{4} \end{array} \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\substack{\textcircled{2} + \textcircled{4} - \textcircled{3} \\ \textcircled{5} - \textcircled{1} + \textcircled{2} \\ \textcircled{6} - \textcircled{5} + \textcircled{4}}} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{l} \textcircled{2} - \textcircled{1} + \textcircled{5} \\ \textcircled{3} - \textcircled{1} + \textcircled{6} \\ \textcircled{4} + \textcircled{6} - \textcircled{5} \end{array} \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\substack{\textcircled{1} - \textcircled{2} - \textcircled{5} \\ \textcircled{3} - \textcircled{1} - \textcircled{6} \\ \textcircled{4} + \textcircled{6} - \textcircled{5}}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{l} \textcircled{1} - \textcircled{3} - \textcircled{6} \\ \textcircled{2} - \textcircled{1} + \textcircled{5} \\ \textcircled{4} + \textcircled{6} - \textcircled{5} \end{array} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\substack{\textcircled{3} - \textcircled{1} - \textcircled{6} \\ \textcircled{4} - \textcircled{3} + \textcircled{2} \\ \textcircled{5} - \textcircled{4} - \textcircled{6}}} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \textcircled{1} - \textcircled{3} - \textcircled{6} \\ \textcircled{4} - \textcircled{3} + \textcircled{2} \\ \textcircled{5} - \textcircled{4} - \textcircled{6} \end{array} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

由此得出,独立反应数为3个,并据矩阵求秩结果看出,除Ⅰ,Ⅱ,Ⅶ三个反应,Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ三个反应,Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ三个反应和Ⅰ、Ⅳ、Ⅶ三个反应不能构成独立反应外,其余任何三个反应均可构成独立反应,如Ⅰ,Ⅱ,Ⅳ;Ⅰ,Ⅱ,Ⅴ;Ⅰ,Ⅱ,Ⅷ;Ⅰ,Ⅳ,Ⅷ;Ⅱ,Ⅳ,Ⅶ;Ⅱ,Ⅴ,Ⅶ;Ⅲ,Ⅵ,Ⅷ等等。可以任意选取其中一组反应如(Ⅰ),(Ⅱ),(Ⅴ)作独立反应:



B. 反应热效应计算:

根据热力学基本原理,复杂反应中反应j的标准反应热为:

$$\Delta H_{298j}^0 = (\sum v_{ij} \Delta H_{298fi}^0)_{\text{产物}} - (\sum v_{ij} \Delta H_{298fi}^0)_{\text{反应物}} \quad (1)$$

式中 v_{ij} ——组分i在反应j中的化学计算系数

ΔH_{298fi}^0 ——组分i的标准生成热。

任一温度T时反应热按下式计算:

$$\Delta H_{Tj} = \Delta H_{0j}^0 + \Delta A_j T + \frac{\Delta B_j}{2} T^2 + \frac{\Delta C_j}{3} T^3 + \frac{\Delta D_j}{4} T^4 \quad (2)$$

式中 ΔH_{0j}^0 ——积分常数,由反应j的标准反应热算得;A, B, C, D——表2中理想气体热容温度关系式的常数。

C. 化学平衡常数的计算:

复杂反应体系中反应j的标准自由焓变化为:

$$\Delta G_{298j}^0 = (\sum v_{ij} \Delta G_{298fi}^0)_{\text{产物}} - (\sum v_{ij} \Delta G_{298fi}^0)_{\text{反应物}} \quad (3)$$

从而标准状态下化学平衡常数为:

$$\ln K_{p298j} = -\Delta G_{298j}^0 / RT \quad (4)$$

不同温度下的化学平衡常数 K_p ,可积分Van't Hoff等压方程式得到:

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \left[-\frac{\Delta H_{0j}^0}{T} + \Delta A_j \ln T + \frac{\Delta B_j}{2} T + \frac{\Delta C_j}{6} T^2 + \frac{\Delta D_j}{12} T^3 \right] + I \quad (5)$$

式中 I——积分常数,可由标准状态下的化学平衡常数求得。

D. 平衡转化率, 平衡组成, 收率和反应选择性的计算:

对本复杂反应体系, 我们采用如下定义:

$$1, 1, 2\text{-三氯乙烷的转化率} X = \frac{\text{三氯乙烷反应掉的摩尔数}}{\text{通入三氯乙烷的摩尔数}} \times 100\% \quad (6)$$

$$1, 1\text{-二氯乙烯的收率} P = \frac{\text{生成} 1, 1\text{-二氯乙烯的摩尔数}}{\text{通入反应器的原料量}} \times 100\% \quad (7)$$

$$1, 1\text{-二氯乙烯的选择性} S = \frac{\text{生成} 1, 1\text{-二氯乙烯的摩尔数}}{\text{生成} 1, 2\text{-二氯乙烯的摩尔数}} \times 100\% \quad (8)$$

按热力学原理, 对包含3个独立反应的常压下的本复杂反应体系, 可列出如下质量作用定律方程式:

$$K_{pj} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{N_{ie}}{N_{se}} \right)^{v_{ij}} \quad (j=1, 2, 3) \quad (9)$$

式中 K_{pj} ——反应 j 的化学平衡常数; N_{ie} ——组分 i 的平衡摩尔数; N_{se} ——平衡体系中的总摩尔数。

$$N_{se} = \sum_{i=1}^n N_{ie} \quad (10)$$

若引入反应度 ε , 则有如下组分衡算式:

$$N_{ie} = N_{i0} + \sum_{j=1}^3 v_{ij} \varepsilon_{je} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (11)$$

式中 N_{i0} ——组分 i 的初始摩尔数; ε_{je} ——第 j 个反应进行达平衡时的反应度。

根据松弛法原理, 式 (11) 简化为:

$$N_{ie} = N_{i0} + v_{ij} \varepsilon_{je} \quad (i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, 3) \quad (12)$$

结合式 (9), (12) 对第 (1) 个反应:

$$K_{p1} = \frac{(N_{4,0}^{(k)} + \varepsilon_{1e}^{(k)}) (N_{5,0}^{(k)} + \varepsilon_{1e}^{(k)})}{(N_{3,0}^{(k)} - \varepsilon_{1e}^{(k)}) (N_{S,0}^{(k)} \varepsilon_{1e}^{(k)})} \quad (13)$$

式中 $N_{i,0}^{(k)} = \sum_{i=1}^n N_{i,0}^{(k)}$, 上标 (k) 表示第 k 次迭代, 下标 0 表示第 1 个反应器的进口。

由式 (13) 可以算出反应 (1) 的反应度 $\varepsilon_{1e}^{(k)}$, 然后由式 (12) 可列出式 (14), 用以计算反应 (1) 达平衡时各组分的摩尔数 $N_{ie}^{(k)}$, 就是第 1 个反应器出口各组分的摩尔数 $N_{i1}^{(k)}$, 它取作为第 2 个反应器的进口各组分的摩尔数。

$$N_{i,1}^{(k)} = N_{i0}^{(k)} + v_{i1} \varepsilon_{1e}^{(k)} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (14)$$

对第 (2) 个反应:

$$K_{p2} = \frac{(N_{6,1}^{(k)} + \varepsilon_{2e}^{(k)}) (N_{5,1}^{(k)} + \varepsilon_{2e}^{(k)})}{(N_{3,1}^{(k)} - \varepsilon_{2e}^{(k)}) (N_{4,1}^{(k)} + \varepsilon_{2e}^{(k)})} \quad (15)$$

式中下标1表示第1个反应器出口,也就是第2个反应器的进口, $N_{i,1}^{(k)} = \sum_{i=1}^n N_{i,1}^{(k)}$.

由式(15)可算出反应(2)的反应度 $\varepsilon_{2e}^{(k)}$, 然后由式(12)可列出下式:

$$N_{i,2}^{(k)} = N_{i,1}^{(k)} + v_{i2} \varepsilon_{2e}^{(k)} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (16)$$

求出的 $N_{i,2}^{(k)}$ 即为反应(2)达平衡时各组分的摩尔数, 也即第2个反应器出口各组分的摩尔数, 它取作为第3个反应器的进口各组分的摩尔数。

对第(3)个反应同样有:

$$K_{p3} = \frac{(N_{7,2}^{(k)} + \varepsilon_{3e}^{(k)})}{(N_{8,2}^{(k)} - \varepsilon_{3e}^{(k)})} \quad (17)$$

$$N_{i,3}^{(k)} = N_{i,2}^{(k)} + v_{i3} \varepsilon_{3e}^{(k)} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (18)$$

然后检查是否满足下式要求:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_{1e}^{(k)} < \varepsilon \\ \varepsilon_{2e}^{(k)} < \varepsilon \\ \varepsilon_{3e}^{(k)} < \varepsilon \end{array} \right\} (\varepsilon = 10^{-6}) \quad (19)$$

若不满足, 则进行 $k+1$ 次迭代, 迭代式为:

$$N_{i,0}^{(k+1)} = N_{i,3}^{(k)} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (20)$$

然后进行多次迭代, 直到满足式(19)为止。

最后按下式算出平衡组成:

$$y_i = N_{ie} / N_{se} \quad (21)$$

四、热力学计算结果及分析

在DJS—130型电子计算机上, 由表1, 2基础热化学数据, 算得(一), (二)两步反应中诸反应的热力学结果。(电子计算机全部计算程序暂略)。

(一) 氯乙烯氯化合成1, 1, 2—三氯乙烷反应的标准热效应为: $\Delta H_{298}^0 = -40700$ Cal/mol

不同温度下的反应热效应按下式计算:

$$\Delta H_T^0 = -39718.6 - 6.42930T + 1.27901 \times 10^{-2}T^2 - 8.22090 \times 10^{-6}T^3 + 2.07258 \times 10^{-9}T^4 \quad (22)$$

反应平衡常数与温度的关系为:

$$\ln K_p = \frac{19989.2}{T} - 3.23568 \ln T + 6.43689 \times 10^{-3}T - 2.06867 \times 10^{-6}T^2 + 3.47690 \times 10^{-10}T^3 + 0.33702 \quad (23)$$

部分温度下的反应热效应和平衡常数值见表4所示。

表4. 不同温度下合成1, 1, 2-三氯乙烷的反应热 ΔH_T^0 及化学平衡常数Kp

温度 $^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H_T^0$, Cal/mol	Kp	温度 $^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H_T^0$, Cal/mol	Kp
25	40700	1.03373×10^{22}	125	40718	3.29185×10^{14}
45	40713	1.37555×10^{20}	145	40708	2.80833×10^{13}
65	40721	3.04809×10^{18}	165	40695	3.00133×10^{12}
85	40724	1.33120×10^{17}	185	40679	3.90201×10^{11}
105	40723	5.00867×10^{15}	205	40659	6.02208×10^{10}

可见用氯气氯化氯乙烯合成1, 1, 2-三氯乙烷的反应是一个不可逆的热效应甚大的放热反应。

(二) 对1, 1, 2-三氯乙烷脱氯化氢生成偏二氯乙烯的复杂反应体系, 热力学计算结果如下:

A. 反应热效应:

不同温度下反应(Ⅰ)~(Ⅶ)的反应热效应按下式计算:

$$\Delta H_{Tj}^0 = \Delta H_{0j}^0 + \Delta A_j T + \frac{\Delta B_j}{2} T^2 + \frac{\Delta C_j}{3} T^3 + \frac{\Delta D_j}{4} T^4 \quad (24)$$

式中诸系数值见表5所示。

表5. 用于反应(Ⅰ)~(Ⅶ)反应热计算式和平衡常数计算式的系数值

反应/系数	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
ΔA	9.24698	10.0524	8.44274	-1.60964	-0.85400	0.80424
ΔB	-0.028277	-0.033332	-2.70888×10^{-3}	6.24309×10^{-3}	5.05490×10^{-3}	-1.18819×10^{-3}
ΔC	2.33128×10^{-5}	3.12332×10^{-5}	2.3166×10^{-5}	-8.11659×10^{-6}	-7.92040×10^{-6}	-7.92040×10^{-6}
ΔD	-6.61093×10^{-9}	-1.03439×10^{-8}	-6.86453×10^{-9}	3.47940×10^{-9}	3.73300×10^{-9}	2.53601×10^{-11}
ΔH_{0j}^0	9896.95	9963.89	10556.2	587.263	-71.9452	-587.502
I	-10.8589	-12.7732	-8.13511	4.63807	1.91430	-2.54221

部分温度下的反应热效应值见表6所示

表6. 反应(Ⅰ)~(Ⅶ)在不同温度下的反应热 ΔH_r° , Cal/mol

反应 温度℃	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
25	11590	11740	12060	320.00	-150.00	-470.00
65	11686	11831	12138	306.66	-145.17	-484.73
85	11725	11867	12168	301.19	-142.13	-495.91
105	11758	11897	12194	296.44	-138.77	-509.80
165	11827	11954	12240	285.74	-127.30	-568.91
205	11849	11968	12249	280.99	-119.04	-624.08
255	11853	11962	12239	276.96	-108.64	-712.48
305	11834	11933	12207	274.39	-98.71	-824.24
385	11764	11849	12121	271.91	-84.78	-1056.3
405	11740	11821	12093	271.43	—	—

可见,反应(Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ)为热效应较大的吸热反应;反应(Ⅴ),为热效应较小的吸热反应;反应(Ⅵ), (Ⅶ)则是热效应不大的放热反应。诸反应的热效应随温度的变化均不敏感。

B. 化学平衡常数

不同温度下反应(Ⅰ)~(Ⅶ)的平衡常数按下式计算:

$$\ln K_{pj} = \frac{1}{R} \left[-\frac{\Delta H_{oj}^\circ}{T} + \Delta A_j \ln T + \frac{\Delta B_j}{2} T + \frac{\Delta C_j}{6} T^2 + \frac{\Delta D_j}{12} T^3 \right] + I_j \quad (25)$$

式中诸系数值见表5所示。

部分温度下的平衡常数数值见表7所示。

表7. 不同温度下反应(Ⅰ)~(Ⅶ)的化学平衡常数

反应 温度℃	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
25	0.0495587	0.0471117	0.0269905	0.572908	1.05195	1.83616
65	0.506213	0.495634	0.302282	0.609897	1.02135	1.66960
85	1.33918	1.32696	0.830005	0.625497	1.00922	1.60297
105	3.20501	3.20902	2.05234	0.639543	0.998738	1.54421
165	27.5029	28.2154	19.0278	0.674371	0.974741	1.40059
205	85.7895	89.0614	61.7188	0.692980	0.963260	1.32281
255	279.496	293.473	209.104	0.712509	0.952380	1.23800
305	741.889	785.674	572.656	0.728876	0.944271	1.16240
385	2586.88	2766.31	2075.42	0.750240	0.935142	1.05351
405	3371.97	3612.57	2727.00	0.754856	—	—

反应(Ⅰ)~(Ⅶ)的化学平衡常数随温度的变化曲线如图1所示。

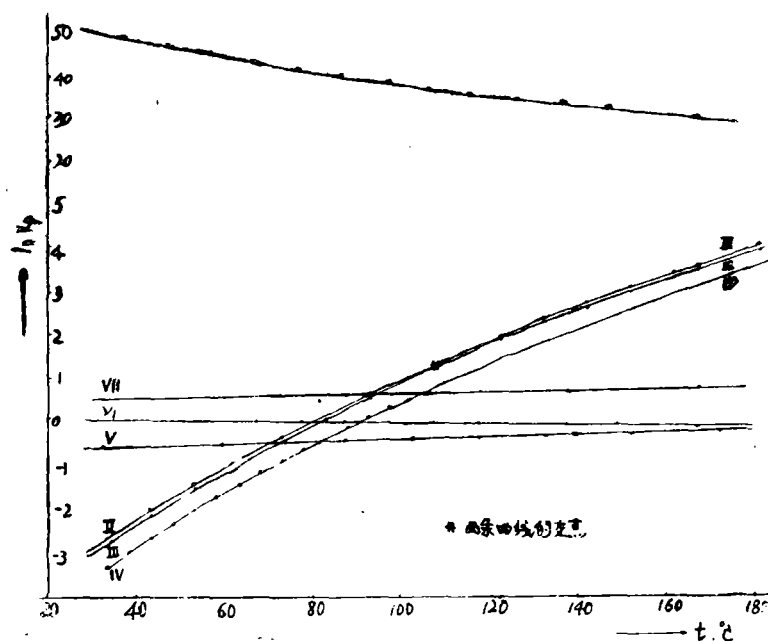


图1 诸反应平衡常数与温度的关系

由表7和图1看出, 反应(Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ)的化学平衡常数随温度升高而很快增大, 且增加速度基本相同; 反应(Ⅱ), (Ⅲ)的平衡常数在很宽的温度范围内相差很小, 并且约在103℃时二者相等, 在温度低于103℃时, $K_{p, II}$ 稍大于 $K_{p, III}$, 在温度高于103℃时, $K_{p, II}$ 稍低于 $K_{p, III}$; 反应(Ⅴ), (Ⅵ), (Ⅶ)的平衡常数与温度关系不大, 且在温度低于70℃时, 它们的平衡常数均大于反应(Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ)的平衡常数, 而在温

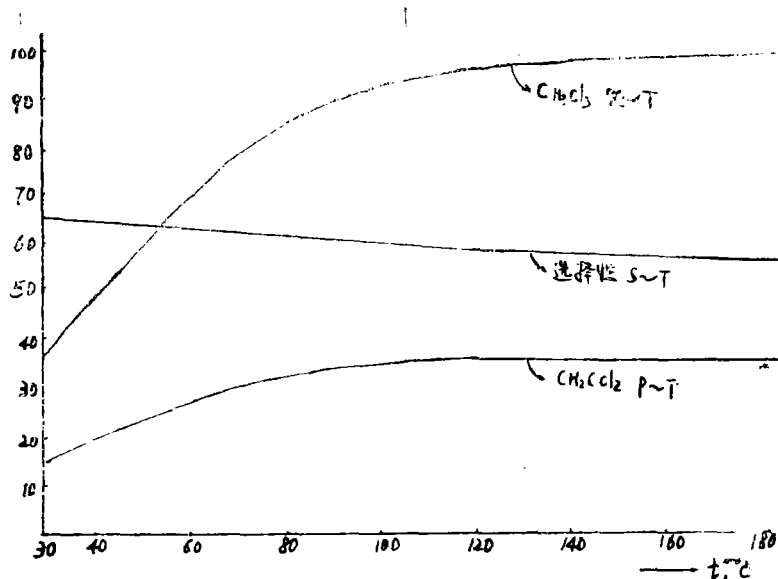


图2 平衡转化率X, 选择性S, 收率P与温度的关系曲线

度高于101℃时, 它们的平衡常数均小于反应(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅳ)的平衡常数。因此, 从生产目的产物1, 1-二氯乙烯来看, 反应温度不应高于103℃, 以尽量发挥主反应(Ⅱ)的优势, 并保持反应(Ⅵ)(Ⅶ)的有利地位。但反应温度也不宜低于80℃, 以保证主反应(Ⅰ)的平衡常数大于1。

C. 平衡转化率, 平衡组成, 收率和反应选择性:

(a) 不同温度下的计算结果:

以1摩尔1, 1, 2-三氯乙烷进料为计算基准, 算得不同温度下1, 1, 2-三氯乙烷的平衡转化率 X , 1, 1-二氯乙烯的平衡收率 P , 选择性 S 和平衡组成 y_i 见表8及图2, 3所示。

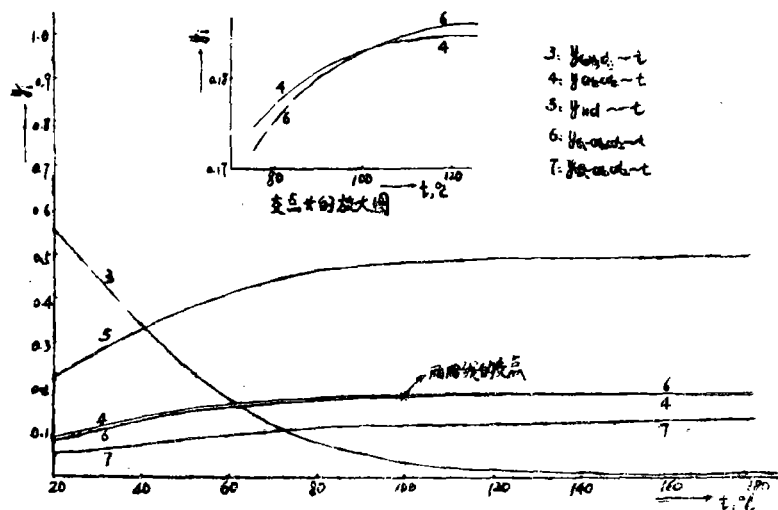


图3 复杂反应体系中诸组分平衡组成 y_i 与温度的关系

表8.

复杂反应体系中诸组分平衡组成与温度的关系

组分 温度℃	1, 1, 2-三氯乙烷	1, 1-二氯乙烯	氯化氢	反-1, 2-二氯乙烯	顺-1, 2-二氯乙烯
25	0.5018	0.0998	0.2491	0.0949	0.0544
35	0.3915	0.1207	0.3039	0.1157	0.0675
45	0.2912	0.1396	0.3544	0.1349	0.0799
55	0.2065	0.1551	0.3968	0.1509	0.0907
65	0.1413	0.1667	0.4293	0.1632	0.0951
75	0.0947	0.1745	0.4527	0.1719	0.1062
85	0.0628	0.1795	0.4686	0.1779	0.1112
95	0.0417	0.1824	0.4715	0.1817	0.1150
105	0.0279	0.1840	0.4860	0.1842	0.1178
115	0.0189	0.1847	0.4960	0.1858	0.1200
125	0.0130	0.1849	0.4935	0.1868	0.1218
135	0.0090	0.1847	0.4955	0.1874	0.1234
145	0.0064	0.1844	0.4968	0.1878	0.1247
155	0.0046	0.1839	0.4977	0.1880	0.1258
165	0.0033	0.1834	0.4983	0.1881	0.1269
175	0.0024	0.1828	0.4988	0.1881	0.1278
185	0.0018	0.1823	0.4991	0.1881	0.1287
195	0.0014	0.1817	0.4993	0.1881	0.1295

由图2看出, 1, 1, 2-三氯乙烷平衡转化率 X , 1, 1-二氯乙烯的平衡收率 P , 随温度升高, 开始迅速增大, 此后渐缓, 在温度大于110℃后, 增加就非常有限了。反应的选择性随温度升高缓慢减小。

从表8和图3看出, 随温度升高, 1, 1, 2-三氯乙烷的平衡浓度 y_3 减小, 到130℃时, $y_3 < 1\%$; 1, 1-二氯乙烯的平衡浓度 y_4 和1, 2-二氯乙烯的平衡浓度 y_6 , y_7 , 均随温度升高而增大, 但在温度超过103℃后, 增加就甚缓慢了, 且在高于130℃后稍有降低; 在温度低于103℃时, 目的产物1, 1-二氯乙烯的平衡浓度 y_4 稍大于反-1, 2-二氯乙烯的平衡浓度 y_6 , 但温度大于103℃后, y_4 则变为稍低于 y_6 。

因此, 从温度对平衡转化率 X , 收率 P 和反应选择性 S 的影响情况来看, 由1, 1, 2-三氯乙烷脱氯化氢生产1, 1-二氯乙烯的反应温度不应高于103℃。但也不宜低于80℃, 以保持有相当的转化率和收率。

(b) 原料比对化学平衡的影响:

从图3和表(8)来看, 就是在较适宜的温度80~103℃范围内, 目的产物1, 1-二氯乙烯的平衡浓度最大只能达到18.4%, 而付产物反-1, 2-二氯乙烯的平衡浓度也达18.4%, 同时还有11.7%的顺-1, 2-二氯乙烯生成, 1, 2-二氯乙烯总量达30%。若将如此大量的1, 2-二氯乙烯配入原料1, 1, 2-三氯乙烷中进行脱氯化氢反应, 从反应方程式来看, 一方面将抑制付反应(Ⅲ), (Ⅳ)的进行, 另一方面将促进反应(Ⅵ), (Ⅶ)的进行, 这都有利于目的产物1, 1-二氯乙烯的生成。

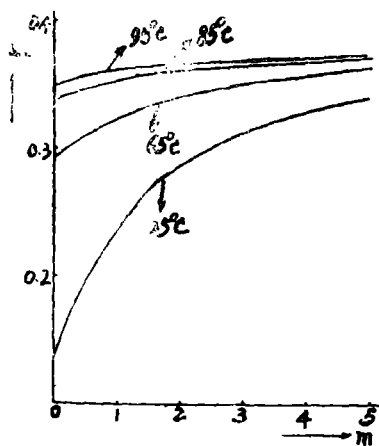
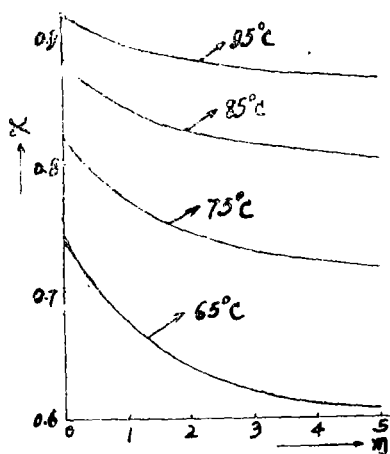
在1, 2-二氯乙烯与1, 1, 2-三氯乙烷不同配比 m 时, 1, 1, 2-三氯乙烷平衡转化率 X , 1, 1-二氯乙烯收率 P , 反应选择性 S , 系统中诸组分平衡浓度 y_i 的变化情况见表9, 表10, 和图4, 5, 6所示。

表9. 一定温度下平衡转化率 X , 收率 P , 反应选择性 s 与原料配比 m 的关系

温度, ℃	配比, m	平衡转化率(%)	平衡收率(%)	反应选择性(%)
65	1	67.56	32.52	63.44
	2	64.26	34.19	63.44
	3	62.46	35.17	63.44
	4	61.34	35.81	63.44
	5	60.58	36.27	63.44
85	1	84.36	35.51	62.09
	2	82.56	36.08	62.09
	3	81.52	36.53	62.09
	4	80.85	36.84	62.09
	5	80.39	37.08	62.09
95	1	89.37	36.05	61.48
	2	88.12	36.56	61.48
	3	87.38	36.87	61.48
	4	86.90	37.08	61.48
	5	86.56	32.22	61.48

表10. 85℃时平衡组成与配比的关系

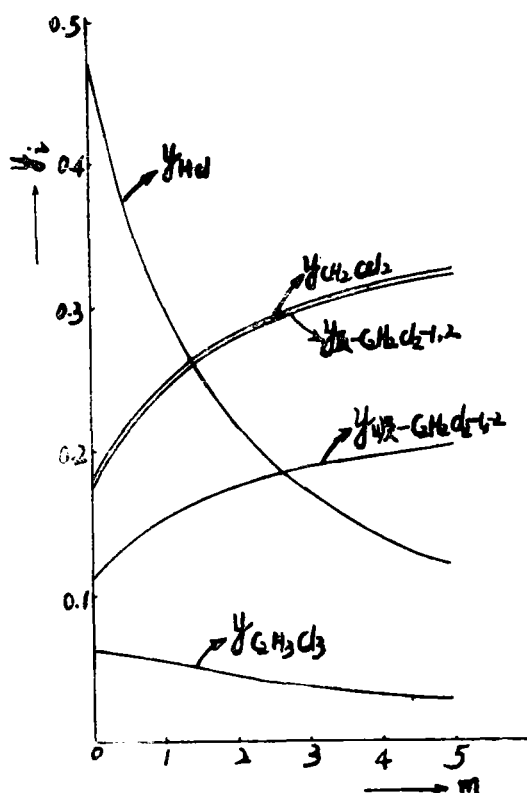
配比	1, 1, 2—三氯乙烷	1, 1—二氯乙烯	氯化氢	反—1, 2—二氯乙烯	顺—1, 2—二氯乙烯
0	0.0628	0.1795	0.4686	0.1779	0.1112
0.5	0.0600	0.2206	0.3640	0.2186	0.1367
1.0	0.0550	0.2483	0.2967	0.2461	0.1539
1.5	0.0500	0.2681	0.2500	0.2657	0.1662
2.0	0.0456	0.2829	0.2158	0.2803	0.1754
2.5	0.0417	0.2944	0.1898	0.2917	0.1825
3.0	0.0384	0.3035	0.1693	0.3007	0.1881
3.5	0.0355	0.3109	0.1528	0.3081	0.1927
4.0	0.0330	0.3171	0.1392	0.3142	0.1965
4.5	0.0308	0.3223	0.1278	0.3194	0.1998
5.0	0.0288	0.3267	0.1267	0.3238	0.2025

图4 原料配比 m 对平衡转化率 X 的影响 图5 1, 1—二氯乙烯平衡收率 P 与配比 m 的关系

从表9和图4、5看出,随配比 m 增大,平衡转化率 X 稍有降低,反应选择性 S 不变,平衡收率 P 明显增加,低温下表现尤其显著。但 m 过大时,这种影响变得不太明显,以 $m < 2$ 较优。

由表10和图6看出,随配比 m 增大,平衡体系中1, 1, 2—三氯乙烷浓度缓慢下降,1, 1—二氯乙烯浓度明显增加,1, 2—二氯乙烯浓度也同样增加,但 $m > 2$ 后,这种变化就较缓慢了。

因此,在1, 1, 2—三氯乙烷中配入适量($m < 2$)1, 2—二氯乙烯作原料进行脱氯化氢反应来生产1, 1—二氯乙烯是大有益处的。

图6 85℃时诸平衡组成 y_i 与配比 m 的关系

五、结 论

本文用最新的热化学数据,在DJS—130型电子计算机上用松弛法对偏二氯乙烯的合成反应进行了热力学计算,结果得出:

(一) 反应的第一工序——氯乙烯氯化合成1, 1, 2—三氯乙烷是一个较易实现的热效应甚大的不可逆放热反应。

(二) 反应的第二工序——1, 1, 2—三氯乙烷脱氯化氢反应属于吸热反应,是一个包含多个可逆反应的复杂化学反应体系。反应宜在常压, 80~103℃范围内进行。由于付反应和主反应的竞争,就是在最佳热力学条件下,目的产物1, 1—二氯乙烯的平衡浓度最大也只有18.4%,而付产物1, 2—二氯乙烯的平衡浓度可达30%。当除去付产物氯化氢之后,1, 1—二氯乙烯的浓度才增至36%,而1, 2—二氯乙烯的浓度可达58%以上。因此,应从反应动力学和催化剂的选择着手来提高1, 1—二氯乙烯的产量。这也正是日、苏等专利^[6-9]努力开发新的工艺路线的热力学根据。

(三) 在付产物1, 2—二氯乙烯没有理想销路的情况下,可将其配入到原料1, 1, 2—三氯乙烷中进行混合物的脱氯化氢反应,于85℃在配比 $m=2$ 的条件下,可使1, 1—二氯乙烯的平衡浓度从18%提高到28%以上。

参 考 文 献

- [1]《国外石油化工概况》，石油化学工业出版社，1978.4
- [2]马沛生，石油化工，11（12），810—819（1982）
- [3]王福安，蒋登高编《基本有机化工热力学图表及习题》，郑州工学院讲义，1981.9
- [4]《化学工程手册》编辑委员会编，《化学工程手册》第一篇《化工基础数据》，化学工业出版社，P169（1980）
- [5]日本专利.，昭和55——87729
- [6]日本专利.，昭和55——87730
- [7]日本专利.，昭和56——57721
- [8]日本专利.，昭和56——57722
- [9]苏联专利.，1978,55（40）76