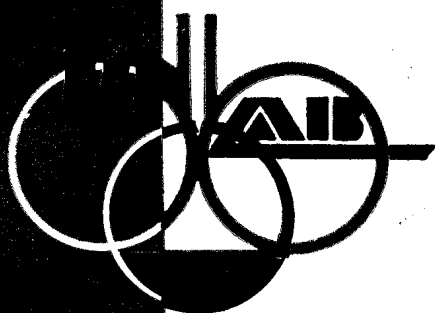




ILAB

R
C
E
CENTER OF
REACTION
ENGINEERING

论文年刊

1984 卷



联合化学反应工程研究所

联合化学反应工程研究所论文年刊

发 刊 辞

陈 甘 棠

联合化学反应工程研究所在1983年的诞生是我国高等学校的科学研究工作和它与国民经济的发展相结合进入到新阶段的反映。作为一项体制改革，它的效果是显著的，意义是深远的，并将在今后的年代里不断展示出来。

本刊将逐年刊载本研究所成员的研究成果。这是一群献身于科学事业和祖国“四化”建设的人们长期苦心孤诣、呕心沥血所获结果的记录。这里处处闪耀着人类智慧的光芒，表达着他们在推进化学反应工程学科中所进行的努力，为发展我国的反应技术、提高生产水平上所作的贡献，以及他们对事业的忠诚和为培育与激励后来者所付出的辛勤劳动。愿本年刊能在学术交流上起到良好的作用，并作为一项科学进程的记载而永传于世。

联合化学反应工程研究所论文年刊 1984年

目 录

一、化学反应机理及化学反应动力学

- 乙炔与氯化氢合成氯乙烯的反应动力学和 HgCl_2 /(工业)活性炭
催化剂的失活动力学研究……联合化学反应工程研究所 巨州化工厂研究所 (1)
- 用混合碳四中异丁烯和甲醇合成甲基叔丁基醚的反应动力学研究
……齐鲁石油化学工业总
公司科学研究所第六室 联合化学反应工程研究所浙江大学反应工程研究室 (16)
- 涓流床反应器合成丁炔二醇的床层宏观动力学研究…朱余民 顾其威 朱炳辰 (32)
- 丁炔二醇催化加氢反应研究……………朱余民等 (40)
- 在钒催化剂上苯氧化的反应动力学研究……………钟亚平等 (47)
- 乙醛气—液相催化氧化合成醋酸反应动力学的研究……………戎顺熙等 (63)
- 多孔催化剂中有效扩散系数的测定……………汪叔雄 张虹 吕德伟 (73)
- 气—液—固三相涡轮转框反应器的研制……………孙玉顺 顾其威 朱炳辰 (86)

二、反应装置中的传递特性

- 立式自吸式搅拌釜中乳液体系气—液传质容量系数的研究……………潘勤敏等 (92)
- 高粘度非牛顿流体用搅拌器的动力特性……………朱秀林 宋秋林 王凯 (100)
- 非牛顿流体用回转兼上下动搅拌器混合时的功率消耗和混合特性……………朱秀林等 (107)
- 半椭圆片——导流筒型搅拌器的功率消耗和混合效率……………朱秀林等 (113)
- 双螺旋带搅拌器的功率消耗关联式……………朱秀林等 (119)
- 气提式多层流化床中的流动及操作特性的研究……………孙光林等 (126)
- 气提式多层流化床的结构对操作与流动特性的影响……………孙光林 南玲 陈甘棠 (133)
- 粒度及粒度分布对流化床临界参数及床层膨胀的影响……………王樟茂等 (141)
- 粒度和粒度分布对流化均一性的影响……………王樟茂等 (152)
- 粒度与粒度分布对流化床质量传递特性的影响……………王樟茂等 (159)
- 流化床组合型多孔气体分布板的研究……………王樟茂等 (167)
- 气—液并流固定床内的流动状态研究……………张濂 毛之侯 顾其威 (174)

环流反应器的研究 (三) 崩落特性和气相停留时间分布·····	范镇等 (183)
喷射型环流反应器内气、液、固三相流动特性的研究 (摘要)·····	汪叔雄等 (190)
涓流床反应器中的液体分布·····	张濂 毛之侯 顾其威 (200)
多相催化反应双组份的传质·····	毛之侯 张濂 顾其威 (215)
高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 两相流体的流变特性·····	潘仁云等 (225)

三、反应器的开发及放大

丁烯氧化脱氢绝热床反应器的研究与开发 I. 过程分析·····	陈敏恒等 (235)
丁烯氧化脱氢绝热床反应器的研究与开发 II. 反应器的着火 ·····	张琪宏 陈敏恒 袁渭康 (238)
丁烯氧化脱氢绝热床反应器的研究与开发 III. 着火规律的实验研究·····	戴迎春等 (250)
丁烯氧化脱氢绝热床反应器的研究与开发 IV. 床内定态温度分布 ·····	张琪宏 陈敏恒 袁渭康 (257)
丁烯氧化脱氢绝热床反应器的研究与开发 V. 径向反应器的着火规律 和温度分布·····	张琪宏 陈敏恒 袁渭康 (268)
聚碳酸酯反应器放大规律的研究·····	韩杰 戴干策 陈敏恒 (276)
涓流床催化反应过程开发中的实验研究·····	顾其威 毛之侯 朱余民 (282)

四、反应器数学模型及仿真

乙苯脱氢绝热反应器的数学模型和设计优化·····	朱中南等 (290)
流化床稀相空间的仿真计算·····	陈甘棠 范镇 (304)
浅层流化床的数学模型及其应用·····	戎顺熙 范良政 (313)
随机过程在化工中的应用 (综述)·····	戎顺熙 范良政 (340)
连续流动系统的停留时间分布随机模型·····	戎顺熙 范良政 (352)
连续流动反应器中复杂化学反应的马尔科夫键模型·····	戎顺熙 范良政 (367)
循环时间分布的随机模型 (简报)·····	戎顺熙 范良政 (386)

五、其 他

高抗冲聚苯乙烯本体预聚合时相转变·····	袁惠根等 (390)
高抗冲聚苯乙烯予聚体的相平衡及单体在两相中的分配 ·····	宋志强 袁惠根 潘祖仁 (391)
气液搅拌反应器的功率消耗研究·····	张志斌 戴干策 陈敏恒 (403)

乙炔与氯化氢合成氯乙烯的反应动力学和 HgCl₂/(工业)活性炭催化剂的失活动力学研究

联合化学反应工程研究所*
巨州化工厂研究所

摘 要

本文用工业合成氯乙烯的原料气,在100—180℃温度范围内,测定了C₂H₂与HCl在HgCl₂/(工业)活性炭催化剂上合成C₂H₃Cl的化学反应动力学,获得了反应速率式为:

$$(-r_A)_0 = \frac{k K_{HP} a_{PH}}{1 + K_{HP}}$$

并发现在上述温度范围内,按Arrhenius式作图在135℃处有一突变,并且当温度大于140℃时,催化剂的活性有明显的下降,动力学数据须经校正。本文还研究了该催化剂在同样的原料气条件下在140—180℃温度范围内的失活动力学,结果表明当HCl/C₂H₂ > 1.0时,失活速率与各反应组份的浓度及流体的线速度无关,其失活动力学式为:

$$\frac{-da}{dt} = k_d a \quad \text{及} \quad k_d = 3.65 \times 10^7 \exp(-18.63 \times 10^3/RT)$$

对该催化剂的失活机理本文也进行了初步的探讨。

一、前 言

为了开发乙炔法合成氯乙烯反应的新技术,对该反应的动力学特性和HgCl₂/(工业)活性炭催化剂的失活动力学的研究是十分必要的。浙大化学工程组(1)曾对七〇年前的反应动力学研究工作进行过评述,并进行了实验研究。研究结果表明:吸附态的HCl与气相主体的C₂H₂表面反应生成吸附态的C₂H₃Cl是该反应控制步骤,在不同的温度范围内,由于反应机理的变化会使其动力学表达式有所不同。应该指出的是在1973年以前的所有研究者都未曾考察过催化剂活性的变化对反应动力学的影响。直至1976年Shankar(2)用不同的活性炭载体浸

• 研究人员:戴肇铤(本文执草),徐根良、沈庆杨、吕德伟、陈甘棠参加工作还有王家荣、奚伟、顾永祥、肖晓恩

渍了不同含量的 HgCl_2 (4~12%)后, 在不同温度(100—240℃)下进行了较全面的考察, 指出在140℃以上催化剂开始出现明显的失活, 并随温度的上升而加剧。因此在该温度范围内, 反应动力学数据必须进行活性的校正。同时还指出在135℃时, 反应速率随温度的变化规律有一转折点。综合上述情况可知, 进行反应动力学和失活动力学研究是相辅相成的, 两者不可缺一。

造成催化剂失活的原因十分复杂, 因此考察其失活机理是困难的。目前在工程上测试失活动力学的方法主要有二类; 一类是通过改变反应温度以保持出口的转化率恒定从而得到一系列的温度随催化剂使用时间的变化关系, 并确定失活动力学的各参数, 另一类是在恒定的反应温度下, 固定其它参数, 考察某一参数随催化剂使用时间的变化, 从而可确定其失活动力学的表达式。对于简单级数的反应及与浓度无关的失活反应体系, Levenspiel提出了比较详细的实验方法⁽³⁾, Bernard等用此法对合成甲醇催化剂的失活进行了研究⁽⁴⁾。关于 C_2H_2 与 HCl 合成 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的 HgCl_2 /(工业)活性炭催化剂的失活动力学研究, 目前报道不多, Shankar等⁽²⁾曾研究过该反应体系催化剂的失活动力学, 并提出如下形式

$$a = \exp(-k_d t) \quad \text{及} \quad k_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT)$$

式中 a 为失活系数。但对实验方法及有关参数值均无报道。

二、实验装置与方法

1 实验装置

如图1所示。

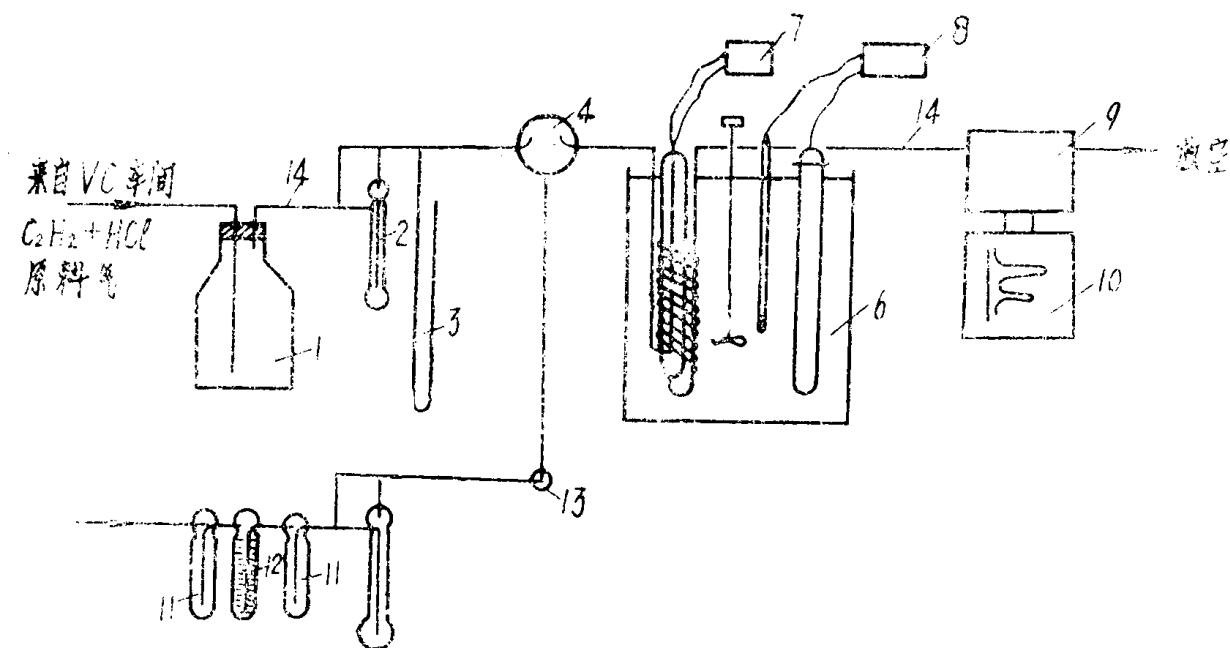


图1 实验流程

- | | | | | | | |
|----------|-----------|----------|---------|-------------------------------|----------|---------|
| 1. 缓冲瓶 | 2. 毛细管流量计 | 3. 水银压力计 | 4. 混合器 | 5. 反应器 | 6. 恒温油浴 | 7. 电位差计 |
| 8. 电子继电器 | 9. 色谱仪 | 10. 记录仪 | 11. 缓冲瓶 | 12. 浓 H_2SO_4 | 13. 三通考克 | 14. 取样点 |

来自氯乙烯合成工段的经过净化的混合原料气 ($\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1.0 \sim 1.15$) 通过冲气瓶 1, 由毛细管流量计 2 计量进入反应管 5, 反应管置于恒温油浴内, 以维持一定的反应温度, 反应气通过色谱仪 9 分析后放空。

反应管 5 结构如图 2 所示。它由硬质玻璃制成, 其内径为 12mm, 中央的测温管的外径为 6mm, 催化剂装填高度约为 250mm。

为了较全面地考察温度对反应速率的影响, 本实验选择的温度范围为 $100 \sim 180^\circ\text{C}$, 对反应速率的影响本实验选择的温度范围为 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 并在高温段 ($>140^\circ\text{C}$) 考察其失活情况, 为了保持床层内温度均一, 用催化剂: 瓷粉 = 1 : 10 (重量) 的稀释比进行装填, 反应管的轴向最大温差为 $\pm 1.5^\circ\text{C}$, 径向温差可略去不计。

据文献^[1]报道, 当催化剂粒度小于 56 目, 空速大于 $30\text{M}^3(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{M}^3 \cdot \text{hr}$ 时, 可排除内、外扩散阻力的影响。本实验采用 60~65 目的催化剂粒子, 空速范围在 $56 \sim 1920\text{hr}^{-1}$, 故可排除内、外扩散阻力的影响并在较广泛范围内考察线速对失活速率的影响情况。

原料气与反应气中的 HCl 用化学法分析, 而 C_2H_2 及 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 含量则用色谱法分析, 用外标法定量。总物料衡算结果 $\Sigma C_i = 0.95 \sim 1.02$ 。

II 实验方法

采用积分反应器。在等温条件下改变 5—7 个流量, 测定出口乙炔的转化率, 然后回复第一个流量值, 看乙炔转化率是否变化来判断催化剂的失活与否。若发现失活现象, 上述动力学数据需进行活性校正。

失活动力学的测定可先假定其机理形式, 然后由实验数据进行拟合, 并确定有关的参数,

1. 恒定反应温度及出口转化率

为了保持出口转化率不变, 流体的流速由于活性的衰减随时间会不断地减小, 因而可考察线速对失活的影响。

2. 恒定反应温度及流体的流速

当流体的流速不变时, 出口转化率将随活性的衰减而不断地下降, 同样可考察组份浓度对失活的影响。

3. 氯化氢与乙炔的克分子比

为了考察过量的乙炔对失活的影响, 本实验曾测定了当 $T = 430.7\text{K}$, $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2 = 0.76 \sim 0.89$ 时的失活等温线。(见表 1)

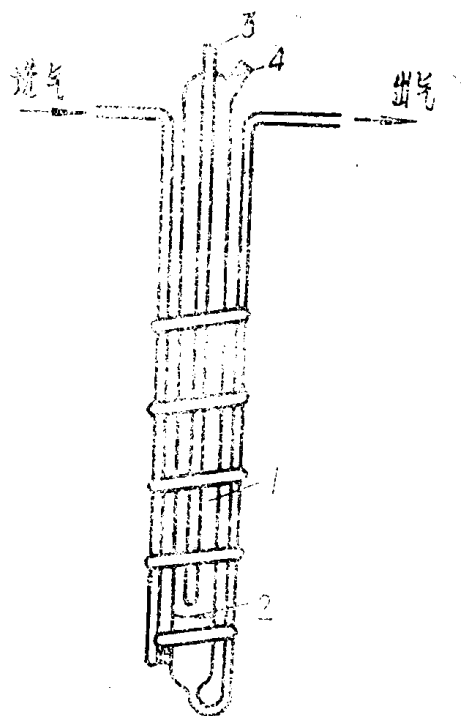


图 2 反应器示意图

- | | |
|-------------------------|--------|
| 1. 反应管 ϕ 内 12mm/m | 2. 分布板 |
| 3. 热电偶套管 ϕ 外 6mm/m | 4. 加料口 |

三、实验数据处理

1 反应动力学

本实验经过对不同反应机理的筛选后, 提出如下的反应模式



按 L—H 型机理, 导出其速度式为

$$(-r_A)_0 = \frac{kK_H p_A p_H}{1 + K_H p_H} \quad (3)$$

若总压为 1 大气压时, 则有:

$$p_A = \frac{p_{AO}(1 - X_A)}{1 - p_{AO}X_A} \quad p_H = \frac{p_{AO}(m - X_A)}{1 - p_{AO}X_A} \quad (4)$$

($m = p_{HO}/p_{AO}$ 为原料气的分子比)

将(4)式代入(3)式可得

$$(-r_A)_0 = \frac{kK_H p_{AO}^2 (1 - X_A)(m - X_A)}{(1 - p_{AO}X_A)^2 + K_H p_{AO}(1 - p_{AO}X_A)(m - X_A)} \quad (5)$$

对于积分式平推流反应器, 有

$$(-r_A)_0 dW = F_{AO} dX_A$$

$$\text{即 } \left(\frac{W}{F_{AO}} \right)_0 = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)_0} \quad (6)$$

将(5)式代入(6)式, 积分后得到

$$(W/F_{AO})_0 = \beta_1 f_1 + \beta_2 f_2 \quad (7)$$

式中 $\beta_1 = 1/kK_H$, $\beta_2 = 1/k$

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= \frac{(1 - mp_{AO})^2}{p_{AO}^2(m-1)} \ln \frac{m - X_A}{m} + X_A - \frac{(1 - p_{AO})^2}{p_{AO}^2(m-1)} \ln(1 - X_A) \\ f_2 &= X_A - \frac{1 - p_{AO}}{p_{AO}} \ln(1 - X_A) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

当需要进行活性校正时, 一般用 a 表征催化剂的活性大小, 其定义为:

$$a = \frac{(-r_A)}{(-r_A)_0} = \frac{\text{任一时刻的反应速率}}{\text{初始的反应速率}} \quad (9)$$

此时式(6)可写成

$$(W/F_{AO})_t = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)_0 a}$$

若 a 不随浓度而变, 则

$$(W/F_{AO})_0 = (W/F_{AO})_t \cdot a = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)_0} = \beta_1 f_1 + \beta_2 f_2 \quad (10)$$

II. 失活动力学

失活速率方程一般可写成⁽⁵⁾

$$-\frac{da}{dt} = f_1'(T)f_2'(C_i)f_3'(a) \quad (11)$$

其中 $f_2'(C_i)$, $f_3'(a)$ 的函数形式取决于失活反应的机理。

据前人的研究表明⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾, HgCl_2 /(工业)活性炭催化剂的失活主要是由于原料气中的毒物(如S、P等)、活性组份 HgCl_2 的流失以及 HgCl_2 的还原而造成的。当原料气经过净化, 其毒物的影响可以不计, 另外在正常的工艺条件下操作(即 $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2 > 1$), HgCl_2 的还原亦可不考虑, 而 HgCl_2 的流失量可能与反应温度(T)及流体的流速(U)有关, 若假定失活速率与组份浓度(C_i)无关时, 式(11)可改写成

$$-\frac{da}{dt} = f''(T, U) \cdot a^\alpha \quad (11-1)$$

当反应温度和流速一定时, 上式可进一步简化成

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^\alpha \quad (11-2)$$

式中 α —失活级数, 一般等于1~3, 由实验确定。对式(11-2)积分, 可得

$$\left. \begin{aligned} \alpha = 1 \text{ 时, } \ln \frac{1}{a} &= k_d t \\ \text{或 } a &= \exp(-k_d t) \end{aligned} \right\} (12-1)$$

$$\alpha \neq 1 \text{ 时, } \left(\frac{1}{a} \right)^{\alpha-1} = 1 + (\alpha-1)k_d t \quad (12-2)$$

式中 k_d —可视为包括温度、流速等因素对失活速率总影响的表观失活速率常数。在本实验条件下, 如能排除流速对失活的影响, 则 k_d 应能符合Arrhenius关系式, 即

$$k_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT) \quad (13)$$

式中 k_{d0} —表观的频率因子, E_d —失活反应的活化能, Cal/gmol。

按活性系数 a 的定义

当 $t = 0$ 时, $a = 1$

因此式(10)可写成

$$(W/F_{AO})_{t=0} = [(\beta_1 f_1 + \beta_2 f_2)]_{t=0} \quad (14)$$

将式(14)与式(10)相除

$$\frac{(W/F_{AO})_t}{(W/F_{AO})_{t=0}} = \frac{1}{a} \frac{[(\beta_1 f_1 + \beta_2 f_2)]_t}{[(\beta_1 f_1 + \beta_2 f_2)]_{t=0}} \quad (15)$$

当 (W/F_{AO}) 恒定时,

$$\frac{1}{a} = \frac{[(\beta_1 f_1 + \beta_2 f_2)]_{t=0}}{[(\beta_1 f_1 + \beta_2 f_2)]_t} \quad (16)$$

当 X_A 恒定时（假定原料气组成一定）

$$\frac{1}{a} = \frac{(W/F_{AO})_t}{(W/F_{AO})_{t=0}} = \frac{(F_{AO})_{t=0}}{(F_{AO})_t} \quad (17)$$

由(16)，(17)两式均可计算在不同的实验条件下，催化剂在使用时间为 t 时的活性系数 a 。当动力学形式未知时，可联立(10)，(16)两式，借助计算机用试差逼近法最终确定各参数值。

实验结果表明，当 $T < 140^\circ\text{C}$ ，催化剂活性无明显变化（此时令 $a = 1$ ），而当 $T \geq 140^\circ\text{C}$ 时，动力学数据需经活性校正。将实验数据用最小二乘法进行线性回归，由式(8)可求得在不同温度下的 k 与 K_H 值，如图3所示。由图3可知在 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 温度范围内， k 和 K_H 随温度的变化曲线有一转折，此转折点在 135°C 左右。图4是在正常的工艺操作条件下，实验测定的失活等温线，它表明 $\ln \frac{1}{a}$ 和 t 具有良好的线性关系，然后据式(12—1)进行线性回归，得到的失活速率常数 k_d 和复相关因子 R^2 列于表1。

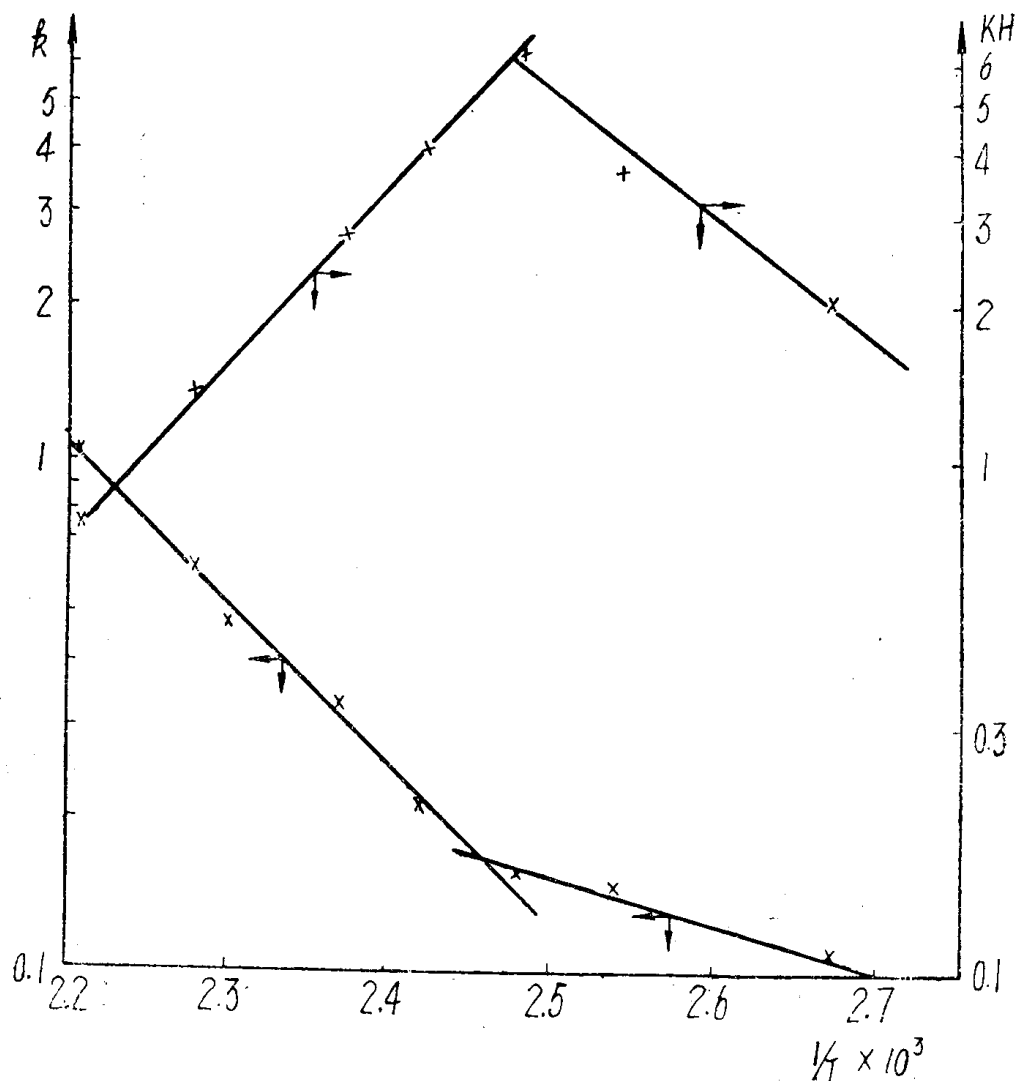


图3 k 、 K_H 与温度的关系

表1

在不同的实验条件下, 由式(5-1)线性回归的结果

反应温度 °K	克分子比 HCl/C ₂ H ₂	流 速 F _{AO} , g mol/hr	转 化 率 X _A	失 活 常 数 R _d	相 关 因 子 R ²	($\frac{1}{a}$) 平均相对 误差 Δ%
413.6	1~1.12	0.43~0.23	0.59~0.47	0.005220	0.998	0.98
423.1	1~1.09	0.17~0.06	0.71~0.53	0.008861	0.998	1.05
438.5	1~1.14	0.13~0.05	0.69~0.49	0.01807	0.997	1.72
452.1	1~1.15	0.12~0.04	0.69~0.47	0.03689	0.997	1.40
430.7*	0.76~0.89	0.20~0.07	0.70~0.62	0.01910	0.995	3.52

* 该点不包括在Arrhenius关联式内, 见讨论。

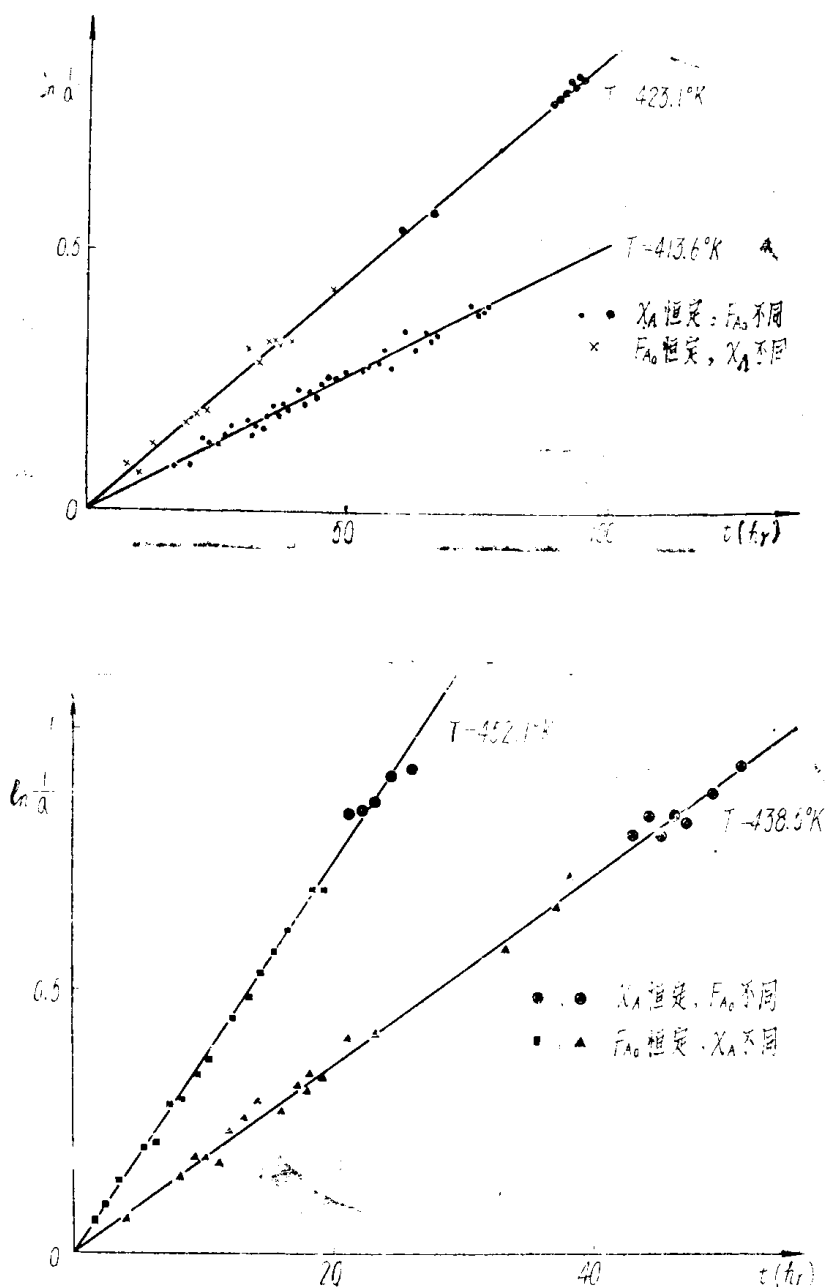


图4 催化剂活性与时间的关系图

根据Arrhenius关系式, 分别将 $\ln k$, $\ln K_H$ 和 $\ln k_d$ 对 $1/T$ 进行线性回归, 得到

$$\left. \begin{array}{l} 100-135^{\circ}\text{C} \quad k = 25.6 \exp(-4065/RT) \\ \quad \quad \quad K_H = 3.31 \times 10^6 \exp(-10630/RT) \\ 135-180^{\circ}\text{C} \quad k = 2.81 \times 10^7 \exp(-15350/RT) \\ \quad \quad \quad K_H = 9.21 \times 10^{-9} \exp(16370/RT) \\ \quad \quad \quad k_d = 3.65 \times 10^7 \exp(-18630/RT) \end{array} \right\} (18)$$

由式(18)计算的 k 、 K_H 和 k_d 值与实验值的比较列于表2。而表3及图5则表示 (W/F_{AO}) 实测值和由式(10)的计算值的比较, 平均偏差为3.68%, 最大偏差10.17%。

表2 不同温度下, k , K_H 和 k_d 的实测值和计算值的比较

T°K	k			K _H			k _d		
	实测值	计算值	相对误差 %	实测值	计算值	相对误差 %	实测值	计算值	相对误差 %
373.5	0.1063	0.1069	-0.56	2.071	1.987	4.06			
393.5	0.1441	0.1421	1.39	3.617	4.175	-15.43			
403.1	0.1582	0.1601	-1.20	6.303	5.704	9.50			
413.7 (413.6)	0.2133	0.2179	-2.16	4.060	4.135	-1.85	0.005220	0.005214	0.10
422.5 (423.1)	0.3338	0.3216	3.65	2.747	2.729	0.66	0.008861	0.008675	2.10
439.3 (438.5)	0.6256	0.6477	-3.53	1.355	1.293	4.58	0.01807	0.01889	-4.53
451.3 (452.1)	1.046	1.0330	1.24	0.7598	0.786	-3.43	0.03689	0.03594	2.58

• 括号内温度为失活反应温度数。

表3 实验的 (W/F_{AO}) 与反应速反式(10)计算的 (W/F_{AO}) 的比较

T = 373.5°K

m	P _A	X _A	(W/F _{AO})	(W/F _{AO})计	△%	R ²
1.048	0.4636	0.460	22.74	24.34	7.02	0.999
1.016	0.4746	0.601	46.65	46.17	1.03	
0.998	0.4755	0.782	64.05	63.36	-1.07	
0.993	0.4727	0.891	103.2	109.2	6.00	
1.022	0.4618	0.952	175.1	178.4	1.90	

T = 39.9°K

m	P _A	X _A	(W/F _{AO})	(W/F _{AO})计	△%	R ²
1.073	0.4664	0.607	20.39	18.97	-6.97	0.997
1.075	0.4639	0.730	27.25	26.47	-2.85	
1.102	0.4499	0.808	35.93	34.61	-3.68	
1.087	0.4513	0.887	50.01	47.07	-5.88	
1.046	0.4669	0.945	72.27	67.03	-7.16	
1.059	0.4706	0.976	96.00	89.43	-6.85	

$T = 403.1^{\circ}\text{K}$

m	P_A	X_A	(W/F_{AO})	(W/F_{AO}) 计	$\Delta\%$	R^2
1.131	0.4440	0.630	16.30	16.88	3.56	0.997
1.053	0.4776	0.713	19.46	19.31	-0.77	
1.048	0.4751	0.810	25.34	25.84	1.99	
1.038	0.4779	0.863	31.12	31.18	0.18	
1.020	0.4834	0.934	41.74	45.98	10.17	
1.089	0.4506	0.983	74.52	76.17	2.21	

$T = 413.7^{\circ}\text{K}$

t	m	P_A	X_A	(W/F)	(W/F) 计	$\Delta\%$	R^2
1.00	1.074	0.4853	0.497	8.579	8.700	1.41	0.999
1.58	1.064	0.4670	0.651	13.09	13.95	6.54	
2.08	1.168	0.4603	0.744	17.47	17.11	-1.59	
2.67	1.231	0.4412	0.836	24.30	23.35	-3.88	
3.25	1.153	0.4430	0.907	34.64	32.47	-6.27	
2.83	1.129	0.4334	0.970	55.53	54.46	-1.94	
4.33	1.113	0.4454	0.991	78.30	75.70	-3.32	

$T = 422.5^{\circ}\text{K}$

t	m	P_A	X_A	$(\frac{W}{F_{AO}})$	$(\frac{W}{F_{AO}})$ 计	$\Delta\%$	R^2
1.21	1.047	0.4832	0.624	9.875	10.06	1.87	0.999
1.92	1.073	0.4719	0.710	12.38	13.00	5.04	
2.58	1.102	0.4690	0.799	16.65	16.69	0.283	
3.23	1.058	0.4728	0.869	21.18	22.53	6.37	
3.96	1.049	0.4813	0.919	26.43	28.76	8.82	
4.79	1.090	0.4534	0.955	38.02	38.76	1.91	

$T = 439.3^{\circ}\text{K}$

t	m	P_A	X_A	$(\frac{W}{F_{AO}})$	$(\frac{W}{F_{AO}})$ 计	$\Delta\%$	R^2
0.79	1.082	0.4714	0.722	10.63	10.32	-2.90	0.999
1.16	1.059	0.4800	0.648	8.304	8.22	-0.98	
1.84	1.037	0.4823	0.807	13.55	13.89	2.47	
2.40	1.085	0.4652	0.870	17.80	18.09	1.68	
2.98	1.064	0.4735	0.919	24.23	23.75	-1.98	
3.14	1.054	0.4723	0.955	34.30	34.49	0.545	

$$T = 451.3^{\circ}\text{K}$$

t	m	P _A	X _A	$(\frac{W}{F_{AO}})$	$(\frac{W}{F_{AO}})$ 计	△%	R ²
0.71	1.092	0.4690	0.661	8.209	7.80	-4.93	0.999
1.34	1.053	0.4810	0.744	10.36	9.91	-4.28	
1.90	1.101	0.4551	0.821	13.85	13.80	-0.33	
2.94	1.070	0.4617	0.884	18.44	18.93	2.68	
3.14	1.084	0.4605	0.932	26.05	25.14	-3.49	

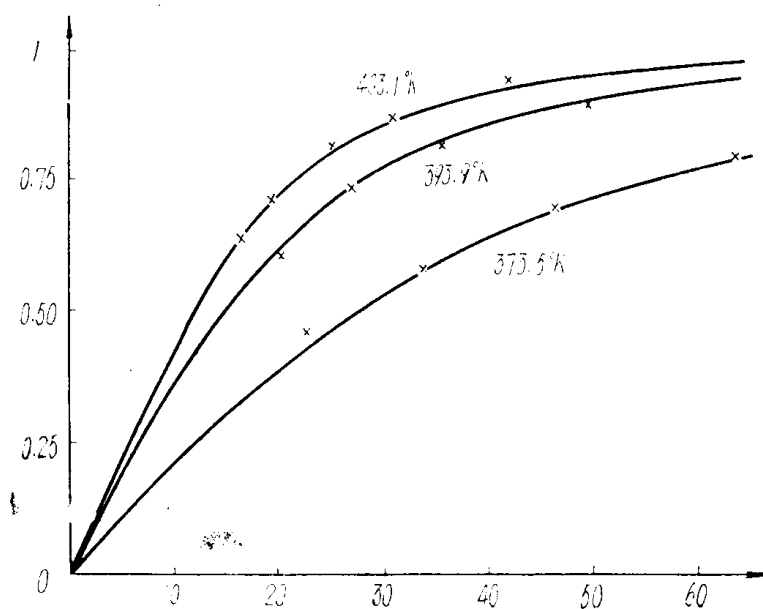


图5 $W/F_{AO} \sim X_A$ 图

为了判断所确定的动力学方程与实验点的拟合程度，本文通过统计检验⁽⁹⁾，知其复相关因子 R^2 均在0.997以上，通过F检验(如表4所示)表明：在整个温度范围内， $F > F_{\alpha=0.01}$ ，说明该方程具有较高的置信度。

表4 实验数据的统计检验

项 目	温 度 °K	373.5	393.9	403.1	413.7	422.5	439.3	451.3
R ²		0.999	0.997	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999
P(变量数)		3	3	3	3	3	3	3
N(实验点数)		5	6	6	7	6	6	5
F		701.9	454.6	459.9	1661.1	554.9	6148.1	900.8
F _{2=0.01}		99	30.8	30.8	18	30.8	30.8	99

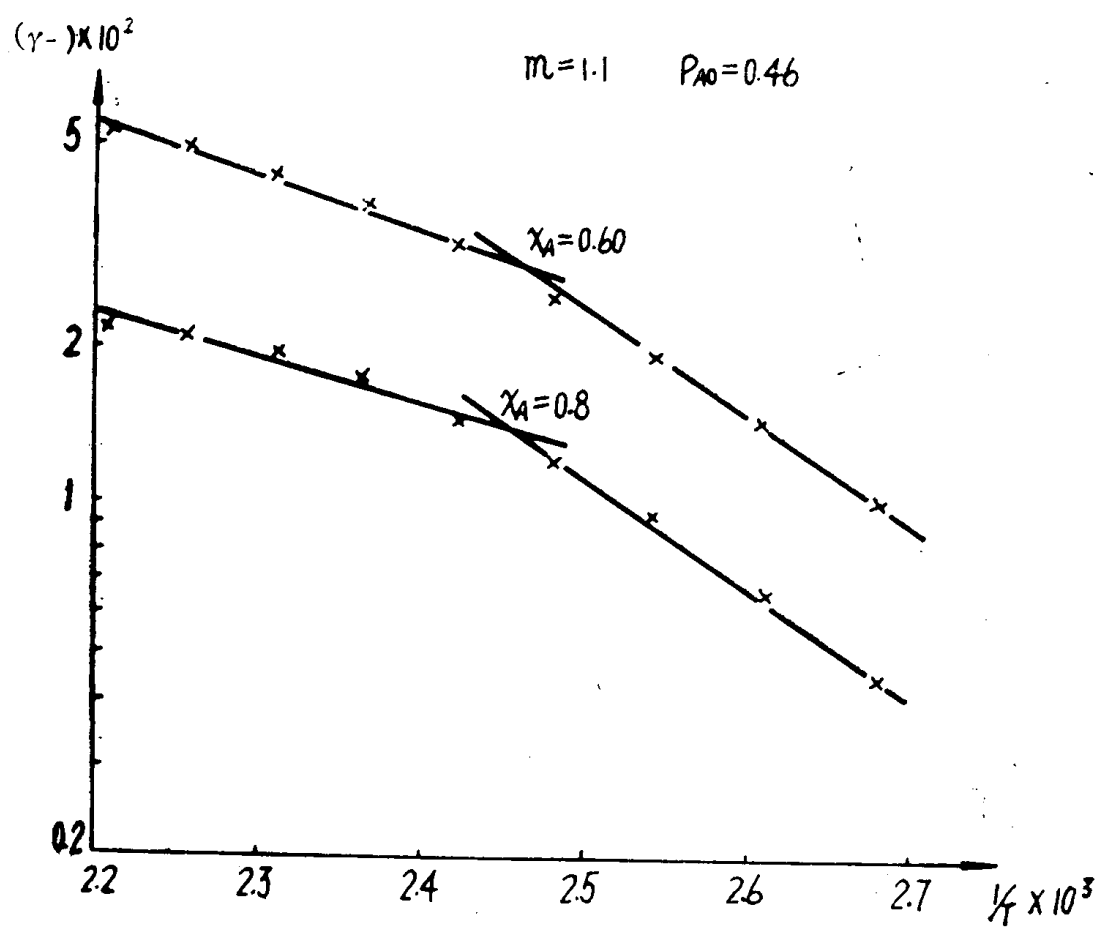


图6 反应速度和温度关系

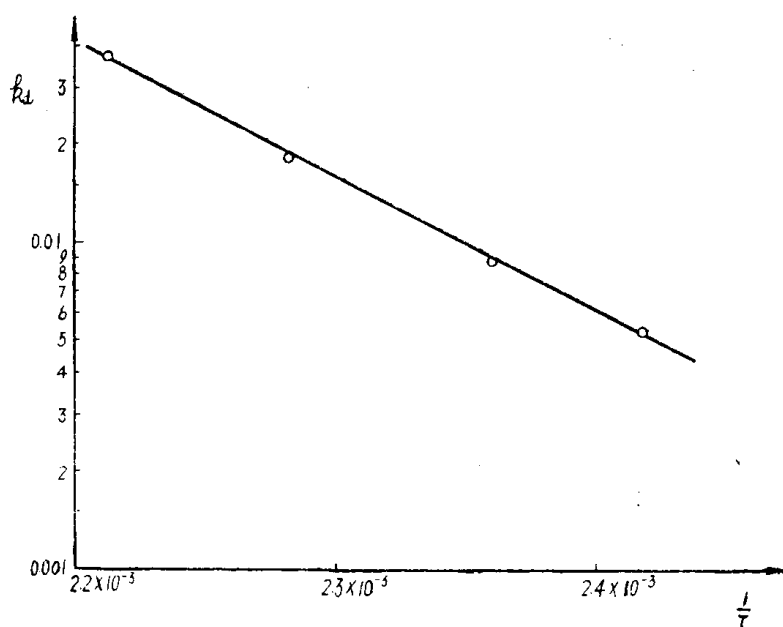


图7 $\ln k_d$ 与 $1/T$ 关系图

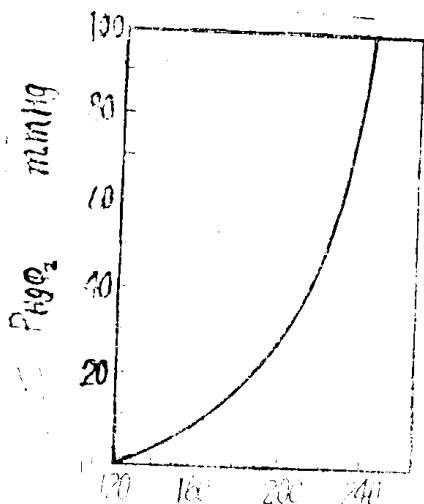


图8 HgCl_2 蒸汽压与温度关系图

四、讨 论

1. 在100—180℃温度范围内, 测定了 HCl 和 C_2H_2 在 $\text{HgCl}_2/(\text{工业})$ 活性炭催化剂上合成 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的反应动力学式为

$$(-r_A)_0 = \frac{kK_H P_A P_H}{1 + K_H P_H}$$

与文献(1)中所提出的反应机理式

$$(-r_A)_0 = \frac{kK_H P_A P_H}{1 + K_H P_H + K_{VC} P_{VC}}$$

相比较, 可认为是一致的, 因为从反应机理出发, 两者都认为是吸附态的 HCl 和气

相主体中的 C_2H_2 表面反应为控制步骤。考虑到 HCl 的吸附常数远远大于 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的吸附常数, 舍去 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的吸附项是合适的。

2. 本实验表明, 反应速率随温度变化在135℃时有一转折(见图6), 这和文献[1], [2]中的结论是一致的。但本文认为这是由于 HCl 的吸附常数 K_H 随温度变化规律的不同而引起的, 即在100—135℃时, K_H 随温度升高而增加, 这可理解为 HCl 吸附处于物理吸附到化学吸附的过渡状态。虽然它并非处于吸附平衡状态, 但与表面反应速度相比仍可作为控制步骤, 而 HCl 的吸附以拟平衡态来处理。在135—180℃时, HCl 吸附完全处于化学吸附, 且很快达到平衡, 因此 K_H 随温度升高而减少。

3. 实验表明, 当温度大于140℃, $\text{HgCl}_2/(\text{工业})$ 活性炭催化剂出现明显的失活现象, 且随温度增加而加剧, 因此在该温度范围内的动力数据必须进行活性校正。至于文献[1]中提到在48小时内, 催化剂活性不变, 我们认为由于两者的原料气纯度及分析方法与精度的不同可能会导致不同的结果。应该指出, 文献[1]中的动力学数据偏差较大, 如

	文献[1]	本研究
平均偏差	9.74%	3.68%
最大偏差	24.5%	10.17%

而本研究的实验数据经过统计检验表明具有较高的置信度。

4. 在140—180℃温度范围内, 获得的 $\text{HgCl}_2/(\text{工业})$ 活性炭催化剂的失活动力学式为

$$\frac{-da}{dt} = k_d a \quad (19)$$

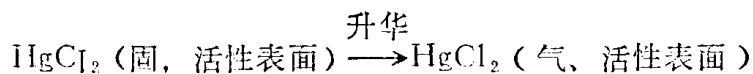
$$k_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT)$$

在正常的工艺操作条件下, 该催化剂的失活速率与组份浓度无关, 另外在不同的流速条件下(见表1), $\ln k_d$ 和 $1/T$ 仍较好地满足线性关系(见图7), 说明失活速率常数只是温度的函数而与流速无关。

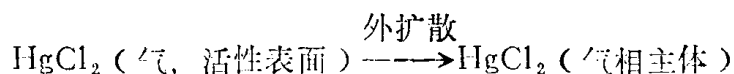
5. 根据式(19)的失活机理, 我们认为活性组份 HgCl_2 从活性炭表面的流失是引起

HgCl₂/(工业)活性炭催化剂失活的主要原因, 假设HgCl₂的流失是由下列三个步骤组成。

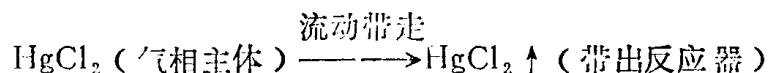
A. 吸附在活性中心上的固态HgCl₂在一定温度下升华成气态HgCl₂



B. 活性表面的气态HgCl₂通过气膜(外)扩散至气相主体



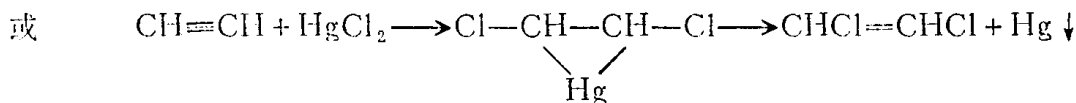
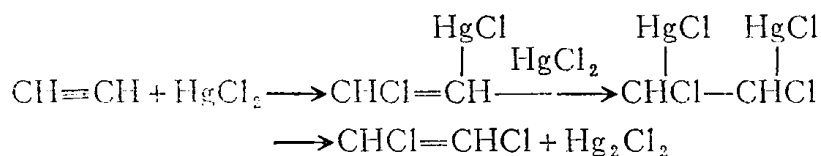
C. 扩散至气相主体的HgCl₂被气流带走而流失



在流速足够大时, A是控制步骤, 升华速率只与温度有关而与流体的流速无关。

此外, 由HgCl₂蒸气压与温度的关系图(图8)表明, 当温度在140℃以上, HgCl₂蒸气压明显上升, 因此失活随之增加。这和人及本实验的结果是相一致的(2)。

6. 由表1可知, 当HCl/C₂H₂ = 0.76~0.89时, 温度在430.7°K时测定的k_d值比用(18)式推算值大32.8%。这是由原料气中过量的乙炔而引起的。在高温下, 过量的乙炔与HgCl₂反应生成氯化亚汞, 使催化剂失去活性。其反应式如下:



因此过量的乙炔能加速催化剂的失活作用。

五、结 论

1. 在100—180℃温度范围内, 工业级HCl与C₂H₂在HgCl₂/(工业)活性炭催化剂上合成C₂H₃Cl的反应动力学与失活动力学表达式为:

$$(-r_A) = \left(\frac{k K_H P_A P_H}{1 + K_H P_H} \right) \cdot a$$

$$\text{及} \quad \frac{-da}{dt} = k_d a \quad \text{或} \quad a = \exp(-k_d t)$$

$$\begin{array}{l} \text{式中 } k = 25.6 \exp(-4065/RT) \\ K_H = 3.31 \times 10^8 \exp(-10630/RT) \\ k = 2.81 \times 10^7 \exp(-15350/RT) \\ K_H = 9.21 \times 10^{-9} \exp(16370/RT) \\ k_d = 3.65 \times 10^7 \exp(-18630/RT) \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 100-135^\circ\text{C} \\ \\ 135-180^\circ\text{C} \end{array}$$

2. 当温度大于140℃时, HgCl₂/(工业)活性炭催化剂出现明显的失活现象, 因此在该温