

煤制甲醇合成气中有机氯化物生成反应的热力学分析

刘浪¹, 武本成¹, 朱建华¹, 刘常进², 崔廷政², 杨秀玲²

(1. 中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 北京 102249; 2. 新疆广汇新能源有限公司, 新疆维吾尔自治区 哈密 839303)

摘要:为分析煤制甲醇合成气中有机氯化物的来源及生成机理, 利用原子系数矩阵法确定了该生成反应体系的一组独立反应, 根据 Rozička-Domalski 基团贡献法、Benson 基团贡献法及手册查询计算出各组分的标准生成热、标准熵及恒压比热容后, 利用热力学方法计算了不同条件下该反应体系中各独立反应的吉布斯自由能变, 据此判断在指定条件下各独立反应发生的可能性。结果表明, 常压、温度低于 550 K 时氯乙烷、氯丙烷及氯丁烷可自发生成, 增大压力有助于增加该类有机氯化物的自发生成的可能性, 分析结果可为煤制甲醇合成气中有机氯化物的生成及后续脱除技术开发提供指导。

关键词:合成气; 原子系数矩阵; 热力学分析; 有机氯化物; 煤制甲醇

中图分类号: TQ116 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)S1-0104-07

Thermodynamic analysis of organic chloride generation reactions in coal-to-methanol syngas

LIU Lang¹, WU Bencheng¹, ZHU Jianhua¹, LIU Changjin², CUI Tingzheng², YANG Xiuling²

(1. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. Xinjiang Guanghui New Energy Co., Ltd., Hami 839303, China)

Abstract: In order to analyze the source and formation mechanism of organic chlorides in coal-to-methanol syngas, a set of independent reactions of the formation reaction system was determined by atomic coefficient matrix method. After calculating the standard heat of generation, standard entropy and constant pressure specific heat capacity of each component according to the Benson group contribution method and manual query, the Gibbs free energy change of each independent reaction in the reacting system under different condition was calculated by thermodynamic methods, and the possibility of each independent reaction under the specified conditions was judged. It can be seen from the calculation results that chloroethane, chloropropane and chlorobutane can occur spontaneously when the normal pressure and temperature are lower than 550 K, and increasing the pressure helps to increase the possibility of spontaneous formation of such organochlorides. The analysis results can insight to the generation of organic chlorides in coal to methanol syngas and the subsequent development of the technology for the removal of organochloride.

Key words: syngas; atomic coefficient matrix; thermodynamic analysis; organic chloride; coal-to-methanol

0 引言

作为现代化工产业的基础性原料, 合成气是煤化工产业中不可缺少的中间产物, 可制得合成氨、甲醇、乙二醇及烯烃等重要化工产品。由于我国能源结构呈现贫油、少气、多煤的特点, 2021 年中国煤炭消费约占能源消费总量的 56%^[1], 因此国内常用煤通过气化制合成气。若原料煤属于高氯煤, 在煤气

化过程中得到的煤气净化难度大, 无法有效脱除其中的有机氯化物, 得到的合成气中仍含有一定量有机氯化物。宁坚等^[2]通过研究高氯煤中氯含量及空气气氛下氯的释放行为, 发现原煤低于 560 °C 时主要以有机形式的氯释放。有机氯化物将随工艺物料迁移至下游装置, 导致下游设备出现严重的氯腐蚀^[3]、管道堵塞、合成气含灰量增大^[4]及催化剂中毒等现象^[5], 严重影响了煤化工企业的长周期生

收稿日期: 2023-10-16; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23101602

作者简介: 刘浪 (1999—), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生。E-mail: bcptbtp3333@163.com

通讯作者: 朱建华 (1963—), 男, 河南西平人, 教授, 博士。E-mail: secondzhu@sina.com

引用格式: 刘浪, 武本成, 朱建华, 等. 煤制甲醇合成气中有机氯化物生成反应的热力学分析[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(S1): 104-110.

LIU Lang, WU Bencheng, ZHU Jianhua, et al. Thermodynamic analysis of organic chloride generation reactions in coal-to-methanol syngas[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(S1): 104-110.

产,并带来潜在安全隐患。此外,迁移到产物中的有机氯化物会降低产品质量,会对环境质量造成潜在威胁,即有机氯化物对合成气的净化、合成及产品质量均将会带来不良影响。因此,需要开发合适的脱除煤制甲醇合成气中有机氯化物的技术。由于合成气中氯含量较低且主要为有机氯化物,综合考虑,可以采用吸附法脱除煤制甲醇合成气中的有机氯化物。

对合成气进行吸附脱氯处理前,首先需对煤制甲醇合成气中的有机氯化物进行形态鉴定及定量分析,而借助热力学分析方法可对在不同反应温度、压力条件下煤制合成气过程中生成有机氯化物的机理^[6-7]进行探究。

	C ₂ H ₄	H ₂	O ₂	HCl	CO	CO ₂	H ₂ O	C	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₃ Cl	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ H ₃ Cl ₃	C ₃ H ₇ Cl	C ₃ H ₅ Cl	C ₄ H ₉ Cl	
C	2	0	0	0	1	1	0	1	1	2	3	4	3	4	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	4	
H	4	2	0	1	0	0	2	0	4	6	8	10	6	8	3	2	1	0	5	3	4	2	3	7	5	9
O	0	0	2	0	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	1	1	2	2	3	1	1	1

(1)

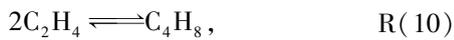
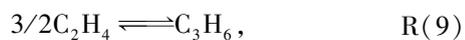
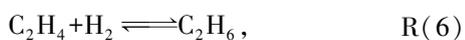
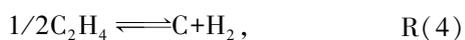
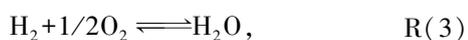
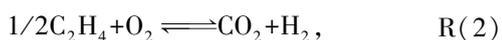
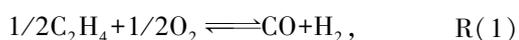
对式(1)进行初等行变换,最终可以得到如式

(2)所示:

	C ₂ H ₄	H ₂	O ₂	HCl	CO	CO ₂	H ₂ O	C	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₃ Cl	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ H ₃ Cl ₃	C ₃ H ₇ Cl	C ₃ H ₅ Cl	C ₄ H ₉ Cl
C	1	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	1	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	2
H	0	1	0	0	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	0	0	-1	-2	-3	0	-1	-1	-2	-2	0	-1	0
O	0	0	1	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	1	1	2	2	3	1	1

(2)

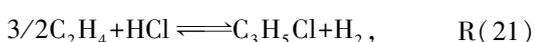
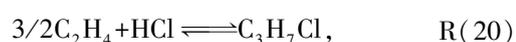
该复杂反应体系原子系数矩阵的秩为4,而组成该复杂反应体系的组分数为26,故其独立反应数为 $26-4=22$,选择C₂H₄、H₂、O₂及HCl为该复杂反应体系的非关键组分,可确定该复杂反应体系的一组独立反应,结果如下述方程式所述。



1 合成气中独立反应的确定

合成气中可能存在的12种低沸点有机氯化物分别为CH₃Cl、CH₂Cl₂、CHCl₃、CCl₄、C₂H₅Cl、C₂H₃Cl、C₂H₄Cl₂、C₂H₂Cl₂、C₂H₃Cl₃、C₃H₇Cl、C₃H₅Cl及C₄H₉Cl,正常沸点均低于100℃、在煤制合成气过程中均呈气态。

煤制合成气过程中反应涉及的组分有C、O₂、CO、CO₂、H₂O、H₂、HCl、CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀、C₂H₄、C₃H₆和C₄H₈,共计14种。在反应体系中可能发生反应方程式未知的情况下,可利用原子系数矩阵法确定该复杂反应体系的独立反应数及其中一组独立反应^[8-9]。该复杂反应体系的原子系数矩阵为



2 独立反应的热力学分析

为更好判断各独立反应能否自发进行,需计算不同反应温度及压力条件下上述各独立反应的吉布

斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ [10]。

2.1 组分的热力学数据

在上述复杂反应体系涉及的组分中, C、H₂、HCl、O₂、CO、CO₂和 H₂O 等常见物质的基础热力学数据可从相关数据手册 [11-13] 及 HSC Chemistry 软件中查得, 故未列出; 而对难以从相关数据手册中获得的有机氯化物的热力学数据可采用基团贡献法计算, 随温度增加, 部分组分由液态气化为气态, 需分别考虑气液相状态时的热力学数据, 因此液相时采用式 (3) 的 Rozicka-Domalski 基团贡献法估算; 气相时采用式 (4) ~ (7) 的 Benson 基团贡献法 [14] 估算。

$$\frac{C_{P,L}^\ominus}{R} = \sum_i n_i A_i + \sum_i n_i B \frac{T}{100} + \sum_i n_i C_i \left(\frac{T}{100}\right)^2, \quad (3)$$

$$\Delta H_{f,298}^\ominus = \sum_i (n_i \Delta H_{f,298,i}^\ominus), \quad (4)$$

$$S_{298}^\ominus = \sum_i (n_i S_{298,i}^\ominus) - R \ln \sigma + R \ln \eta, \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_{\text{ext}} \sigma_{\text{int}}, \quad (6)$$

$$C_{P,m}^\ominus = \sum_i (n_i C_{P,i}^\ominus), \quad (7)$$

式中, C_p 为比热容; R 为通用气体常数; 下角标 i 为基团型; A 、 B 、 C 为经验常数, 随物质和温度范围而变化; T 为估算温度; n_i 为 i 基团的数目; H 为生成热; S 为熵; σ 为分子的对称数; η 为可能的光学异构体数 (2^m); σ_{ext} 为整体分子的转动对称数; σ_{int} 为分子内部的转动对称数; m 为分子中不对称的碳原子数。

参与上述独立反应的部分组分 Rozicka-Domalski 法中各基团的比热容见表 1, 各组分 Benson 法中各基团的热力学贡献见表 2。

表 1 Rozicka-Domalski 法的基团贡献数据

基团	$C_{P,L(i)}^\ominus / (\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$		
	A_i	B_i	C_i
C—(H) ₃ (C)	3.845 2	-0.339 97	0.194 89
C—(H) ₂ (C) ₂	2.797 2	-0.054 967	0.106 79
C _d —(H) ₂	4.176 3	-0.473 92	0.099 928
C _d —(H)(C)	4.074 9	-1.073 5	0.214 13
C—(Cl)(C) ₃	-8.543	-2.696 6	-0.425 64
C—(H)(C)(Cl) ₂	10.88	-0.353 91	0.084 875
C—(H) ₂ (C)(Cl)	9.666 3	-1.860 1	0.413 6
C _d —(H)Cl	-7.156 4	-0.844 42	-0.271 99
C _d —(Cl) ₂	9.324 7	-1.247 8	0.442 41

注: C_d 为一个已经以双键与另一碳原子链接的碳原子。

表 2 Benson 法的基团贡献数据

基团	$\Delta H_{f,298,i}^\ominus /$ (kJ · mol ⁻¹)	$S_{298,i}^\ominus /$ (J · (mol · K) ⁻¹)	$C_{P,i}^\ominus / (\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$					
			300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1 000 K
C—(C)(H) ₃	-42.20	127.32	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C—(C) ₂ (H) ₂	-20.72	39.44	23.03	29.10	34.54	39.15	46.35	51.67
C—(C) ₃ (H)	-7.95	-50.53	19.01	25.12	30.02	33.70	38.98	42.08
C—(C _d)(H) ₃	-42.20	127.32	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C _d —(H) ₂	26.21	115.60	21.35	26.63	31.44	35.59	42.16	47.19
C _d —(C)(H)	35.96	33.37	17.42	21.06	24.33	27.21	32.03	35.38
C—(Cl)(H) ₂ (C)	-69.10	158.30	37.30	44.80	51.50	56.10	64.10	69.90
C—(Cl)(H)(C) ₂	-62.00	73.70	38.90	41.40	44.00	46.90	58.20	61.10
C—(Cl)(C) ₃	-53.60	-22.60	38.90	44.00	46.10	47.30	51.90	53.20
C—(Cl) ₂ (H)(C)	-79.10	183.00	50.70	58.60	64.50	69.10	74.90	78.30
C—(Cl) ₂ (C) ₂	-92.10	93.80	51.10	62.30	66.78	69.00	71.01	71.26
C—(Cl) ₃ (C)	-86.70	211.00	68.20	75.40	80.00	82.90	86.20	87.90

续表

基团	$\Delta H_{298,i}^{\ominus} /$ (kJ · mol ⁻¹)	$S_{298,i}^{\ominus} /$ (J · (mol · K) ⁻¹)	$C_{p,i}^{\ominus} / (J · (mol · K)^{-1})$					
			300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1 000 K
C _d —(Cl)(H)	-5.00	148.20	33.10	38.50	43.10	46.90	51.50	54.80
C _d —(C)(Cl)	-8.80	62.80	33.50	35.20	35.60	37.70	38.50	39.40
C _d —(Cl) ₂	-7.53	176.30	47.70	52.30	55.70	58.20	61.10	62.80
顺式修正	4.19	—	-5.61	-4.56	-3.39	-2.55	-1.63	-1.09
顺式(卤素)(卤素)	1.3	—	-0.75	-0.04	-0.13	-0.71	0.00	-0.13
顺式(卤素)(烷基)	-3.3	—	-4.06	-2.93	-2.22	-1.97	-1.00	-0.54

注: $\Delta H_{298,i}^{\ominus}$ 、 $S_{298,i}^{\ominus}$ 分别为*i*型基团在298 K时的标准生成热、标准熵。

液相 $C_{p,L}^{\ominus}$ 与温度的关系为式(3),组分的热力学数据见表3。估算气相 $C_{p,m}^{\ominus}$ 时,利用各基团中300~1 000 K 热容值进行多项式回归可得到 $C_{p,m}^{\ominus}$ 与

温度的关系(式(8)),各组分的热力学数据见表4。

$$C_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (8)$$

式中,*a*、*b*、*c*、*d* 为经验常数。

表3 部分液态组分的热力学数据

组分	$C_{p,L(i)}^{\ominus} / (J · (mol · K)^{-1})$		
	<i>A_i</i>	<i>B_i</i>	<i>C_i</i>
CH ₂ Cl ₂	90.44	-0.081 1	0.000 2
CHCl ₃	116.51	-0.104 4	0.000 3
CCl ₄	149.89	-0.219 8	0.000 5
C ₂ H ₅ Cl	13.511 5	-2.200 07	0.608 49
C ₂ H ₄ Cl ₂	14.725 2	-0.693 88	0.279 765
C ₂ H ₂ Cl ₂	13.501	-1.721 72	0.542 338
C ₂ H ₃ Cl ₃	-4.697 8	-3.036 57	-0.230 75
C ₃ H ₇ Cl	16.308 7	-2.255 04	0.715 28
C ₃ H ₅ Cl	0.763 7	-2.257 89	0.137 03
C ₄ H ₉ Cl	19.105 9	-2.31	0.822 07

表4 各气态组分的热力学数据

组分	$\Delta H_{298,i}^{\ominus} /$ (kJ · mol ⁻¹)	$S_{298,i}^{\ominus} /$ (J · (mol · K) ⁻¹)	$C_{p,i}^{\ominus} / (J · (mol · K)^{-1})$			
			<i>a</i>	<i>b</i> /10 ⁻³	<i>c</i> /10 ⁻⁶	<i>d</i> /10 ⁻⁹
C ₂ H ₄	52.5	219.25	4.922	146.103	-67.29	10.135
H ₂	0	130.68	27.052	9.698	-14.546	8.006
HCl	-92.3	186.9	30.596	-8.743	14.739	-4.948
CH ₄	-74.48	186.38	25.286	16.614	71.816	-41.964
C ₂ H ₆	-83.85	229.23	5.402	178.003	-69.352	8.718
C ₃ H ₈	-104.68	270.31	-4.219	306.046	-158.506	32.111
C ₄ H ₁₀	-126.8	309.91	-2.812	392.035	-201.602	39.347
C ₃ H ₆	20	266.73	3.668	234.563	-116.139	22.096
C ₄ H ₈	-0.5	307.86	2.284	328.66	-160.25	25.907
CH ₃ Cl	-82	234.3	13.863	101.351	-38.882	2.574
CH ₂ Cl ₂	-95.4	270.44	13.258	161.697	-130.726	42.628
CHCl ₃	-102.9	295.61	23.99	189.185	-183.946	66.514
CCl ₄	-95.8	310.02	40.197	207.099	-234.409	91.942
C ₂ H ₅ Cl	-112.3	275.89	-0.552	260.457	-183.852	55.443
C ₂ H ₃ Cl	28.5	264.08	5.948	201.779	-153.486	47.684

续表

组分	$\Delta H_{298,i}^{\ominus} /$ (kJ · mol ⁻¹)	$S_{298,i}^{\ominus} /$ (J · (mol · K) ⁻¹)	$C_{p,i}^{\ominus} /$ (J · (mol · K) ⁻¹)			
			<i>a</i>	<i>b</i> /10 ⁻³	<i>c</i> /10 ⁻⁶	<i>d</i> /10 ⁻⁹
C ₂ H ₄ Cl ₂	-130.1	305.17	13.528	262.618	-191.437	55.416
C ₂ H ₂ Cl ₂	2.4	287.98	14.82	232.723	-213.531	76.13
C ₂ H ₃ Cl ₃	-142.3	320.14	29.881	279.633	-243.08	83.314
C ₃ H ₇ Cl	-144.8	306.05	57.654	64.096	198.395	-135.237
C ₃ H ₅ Cl	-21	296.5	28.313	203.267	-100.709	17.504
C ₄ H ₉ Cl	-161.2	355.27	56.307	161.488	140.106	-121.33

2.2 独立反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与温度的关系

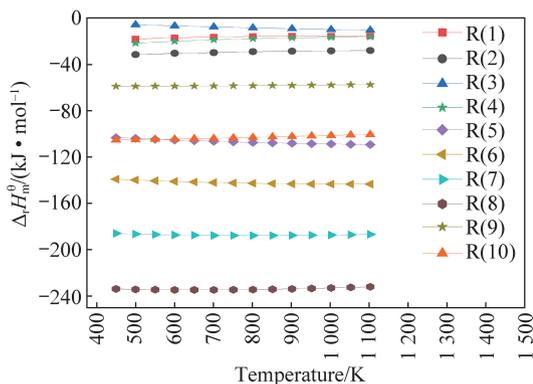
按式(9)~(11)计算上述各独立反应在 298 K 标准状态下的摩尔反应焓变($\Delta_r H_m^{\ominus}$)、反应熵变($\Delta_r S_m^{\ominus}$)及恒压比热容变($\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}$),再考虑部分物质的相变($\Delta_c H_{m(l \rightarrow g)}^{\ominus}$)及($\Delta_c S_{m(l \rightarrow g)}^{\ominus}$)(式(12)~(13))。在此基础上,按式(14)~(16)计算其在不同温度条件下的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 及 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 。

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \sum_{i=1}^n v_i \Delta_f H_{m,i}^{\ominus}, \quad (9)$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum_{i=1}^n v_i S_{m,i}^{\ominus}, \quad (10)$$

$$\Delta_r C_{p,m}^{\ominus} = \sum_{i=1}^n v_i C_{p,m,i}^{\ominus}, \quad (11)$$

$$\Delta_c H_{m(l \rightarrow g)}^{\ominus} = \Delta_f H_{m(g)}^{\ominus} - \Delta_f H_{m(l)}^{\ominus}, \quad (12)$$



(a)

$$\Delta_c S_{m(l \rightarrow g)}^{\ominus} = \Delta_f S_{m(g)}^{\ominus} - \Delta_f S_{m(l)}^{\ominus}, \quad (13)$$

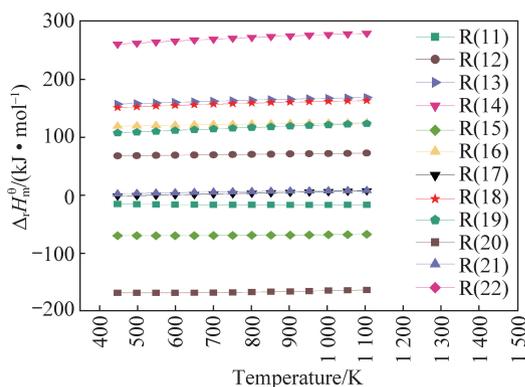
$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{T_b} \Delta_r C_{p,L}^{\ominus} dT + \int_{T_b}^T \Delta_r C_{p,m}^{\ominus} dT + \Delta_c H_{m(l \rightarrow g)}^{\ominus}, \quad (14)$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \Delta_r S_m^{\ominus}(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{T_b} \frac{\Delta_r C_{p,L}^{\ominus}}{T} dT + \int_{T_b}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}}{T} dT + \Delta_c S_{m(l \rightarrow g)}^{\ominus}, \quad (15)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus}, \quad (16)$$

式中, T_b 为物质的沸点。

反应温度对各独立反应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 的影响分别如图 1 所示。



(b)

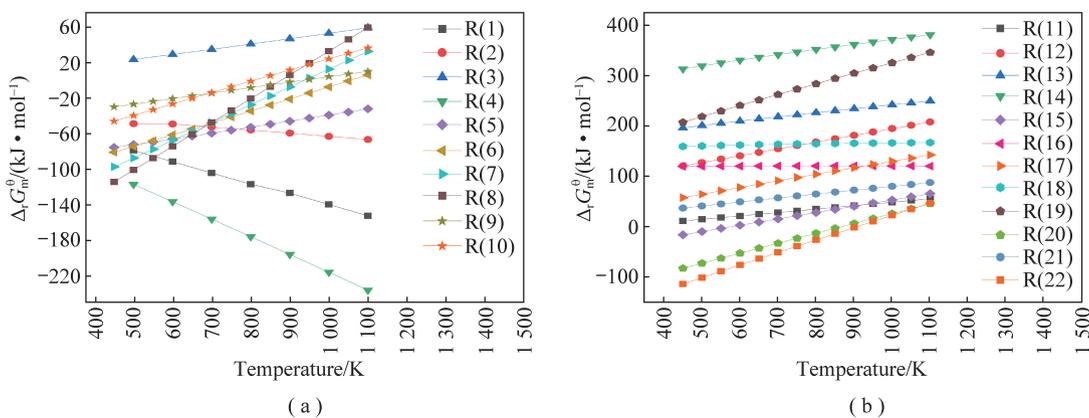
图 1 反应温度对各独立反应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 的影响

由图 1(a)可知,涉及无机气体、烷烃及烯烃的生成反应均为放热反应;由图 1(b)可知,煤制甲醇合成过程中,生成一氯甲烷、二氯乙烷、氯乙烷、氯丙烷及氯丁烷等有机氯化物的反应为放热反应;这些独立反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 均随温度升高呈小幅增大,其他反应均为吸热反应。从动力学角度看,在一定温度范围内,降低温度可显著降低反应速率,延长反应达到平衡的时间,进而影响反应的进行;但从热力学角度看,降低温度有利于各放热反应的进行。但反应温度较低时,煤无法完全燃烧将会导致一部分煤浪

费,且会生成污染物质,因此需根据实际工艺选择合适的反应温度。

反应温度对各独立反应 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的影响分别如图 2 所示。

由图 2(a)可知,在常压、450~800 K 下,生成 CO、CO₂、烷烃及烯烃独立反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 均小于 0,表明生成这些组分的反应在指定反应条件下均可自发进行,部分烃类物质,如甲烷直至温度升至 1 100 K 时才可以自发生成;但生成有机氯化物的反应并非均可在常压、450~1 100 K 下自发进行,如图 2(b)所

图2 反应温度对各独立反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响

示,温度低于 550 K 时,反应 R(15) 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 小于 0,即可自发生成氯乙烷;温度低于 850 K 时,反应 R(20) 和 R(22) 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 均小于 0,即可自发生成氯丙烷和氯丁烷。由此可知,煤制甲醇合成气过程中,在较低温度下更易生成有机氯化物;且所有独立反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 均随反应温度升高而增大,表明升高温度会抑制煤制合成气中有机氯化物的生成。

2.3 独立反应的 Gibbs 自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与压力的关系

由第 2.2 节可知,只有生成有机氯化物的独立反应 R(15)、R(20) 及 R(22) 可在指定反应条件下自发进行,故仅考察反应温度及初始组成不变的情况下,反应压力对上述可自发进行并生成有机氯化物独立反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响。由于体系中各组分均为气态,使用真实气体状态方程进行计算。选用 RK 方程,考虑压力从 P_1 变化至 P_2 时各气体组分的摩尔体积 V_1 和 V_2 ,利用式(17)~(18)分别求出该过程中各气体组分的焓变 ΔH^g 及熵变 ΔS^g [15]。

$$\Delta H^g(p_2) - \Delta H^g(p_1) = p_2 V_2 - p_1 V_1 + \frac{3a}{2T^{0.5}b} \ln \frac{V_2(V_1+b)}{V_1(V_2+b)}, \quad (17)$$

$$\Delta S^g(p_2) - \Delta S^g(p_1) = R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + \frac{a}{2T^{1.5}b} \ln \frac{V_2(V_1+b)}{V_1(V_2+b)}。 \quad (18)$$

根据等温线在临界点处出现水平拐点的条件可得到参数 a' 和 b' 计算式(式(19)、(20)),临界温度 T_c 及临界压力 P_c 可通过查阅文献或计算得到。

$$a' = 0.42748R^2 T_c^{2.5} / p_c, \quad (19)$$

$$b' = 0.08664RT_c / p_c, \quad (20)$$

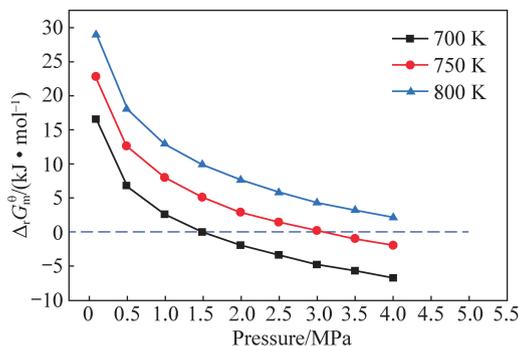
根据得到的各组分 a' 、 b' 数值,代入式(21),求解该方程可得到一定温度及压力条件下各组分的摩尔体积 V ,然后代入式(17)、(18)可求得各组分的焓变 ΔH^g 及熵变 ΔS^g 。

$$V^3 - \frac{RT}{p}V^2 + \frac{a - pT^{0.5}b^2 - RT^{1.5}}{pT^{0.5}}V - \frac{ab}{pT^{0.5}} = 0, \quad (21)$$

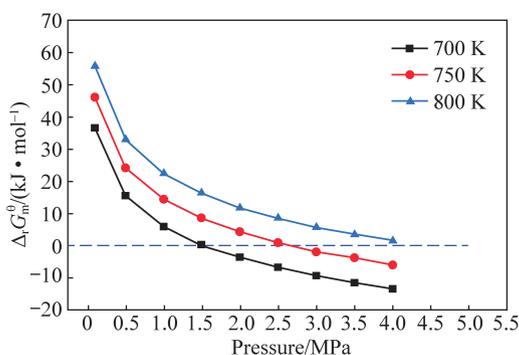
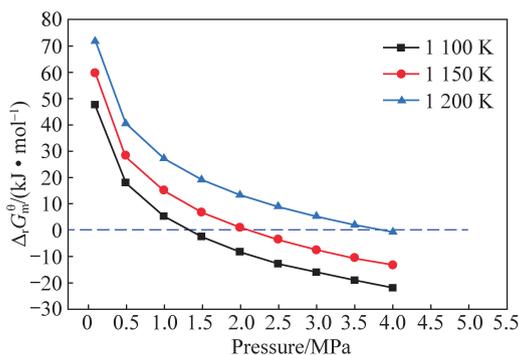
$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_{i=1}^n v_i [\Delta_r H_{m,i}^\ominus(T) + \Delta H_i^g(T)], \quad (22)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_{i=1}^n v_i [\Delta_r S_{m,i}^\ominus(T) + \Delta S_i^g(T)], \quad (23)$$

在指定反应温度条件下,反应压力由 0.1 MPa 升至 4.0 MPa 时,上述各独立反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的计算式分别如式(22)及(23)所示。已知在 0.1 MPa、指定温度条件下各独立反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$,代入式(22)、(23)分别求得在指定温度、压力由 0.1 MPa 升至 4.0 MPa 条件下各独立反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$,进而根据式(16)求出上述各组分进行的各独立反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$,结果分别如图 3~5 所示。

图3 反应压力对氯乙烷生成反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响

由图 3 可知,对于氯乙烷的生成反应,反应压力 3.0 MPa、反应温度 750 K 时,反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 恰好为 0,即该反应条件为生成氯乙烷反应的临界反应条件;温度 750 K,反应压力高于 3.0 MPa 时,氯乙烷生成反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 小于 0,可自发生成氯乙烷。由图 4 可知,对于生成氯丙烷的反应,反应压力 2.5 MPa、反应温度 1100 K 时,反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 0,即该反应条件

图4 反应压力对氯丙烷生成反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响图5 反应压力对氯丁烷生成反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响

为生成氯丙烷反应的临界反应条件;温度 1 100 K, 反应压力高于 2.5 MPa 时,生成氯丙烷反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 小于 0,可自发生成氯丙烷。由图 5 可知,对于氯丁烷的生成反应,反应压力 2.0 MPa,反应温度 1 150 K 时,反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 0,即该反应条件为氯丁烷生成反应的临界反应条件;温度 1 150 K,反应压力高于 2.0 MPa 时,氯丁烷生成反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 小于 0,可自发生成氯丁烷。由图 3~5 可知,各独立反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 均随压力增大而减小,压力由 0.1 MPa 升至 0.5 MPa 时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 降幅最大;压力超过 0.5 MPa 后,继续增大压力 $\Delta_r G_m^\ominus$ 降幅减少,表明相同反应温度下增大反应压力可增大独立反应自发进行的可能性。

对于上述可自发进行的独立反应,随反应温度降低及反应压力增大, $\Delta_r G_m^\ominus$ 均减小,表明降低温度、增大压力有利于独立反应自发进行。由此判断煤制甲醇合成气过程中,可能生成的有机氯化物为氯乙烷、氯丙烷和氯丁烷。

3 结 论

1) 常压条件下,反应温度低于 550 K 时,可自发

进行生成氯乙烷;反应温度低于 600 K 时,即可自发生成氯丙烷和氯丁烷。

2) 750 K 下,反应压力高于 3.0 MPa 时,可自发进行生成氯乙烷;1 100 K 下,反应压力高于 2.5 MPa 时,可自发生成氯丙烷;1 150 K 下,反应压力高于 2.0 MPa 时,可自发生成氯丁烷。

3) 煤制甲醇合成气过程中,合成气中的有机氯化物主要通过烯烃与氯化氢的加成反应而生成,因此升高反应温度、降低反应压力会抑制煤制合成气过程中有机氯化物的生成。

参考文献:

- [1] 易学睿,王强,田华等.我国现代煤化工产业“十四五”发展布局展望[J].现代化工,2022,42(8):16-21.
- [2] 宁坚,徐顺塔,靳虎等.高氯煤燃烧过程中氯的释放及迁移特性[J].燃烧科学与技术,2020,26(4):340-347.
- [3] 陈寻成.催化重整装置的氯化铵结盐与腐蚀问题[J].石油化工腐蚀与防护,2003(2):11-13.
- [4] 孔秋福,赵亚洲,张亚杰.气化水洗塔带水原因分析及对策研究探讨[J].中国石油和化工标准与质量,2021,41(15):41-42.
- [5] 于利红.煤气化合成气初步净化技术进展及专利分析[J].煤化工,2019,47(5):68-71.
- [6] 常岳春,朱建华,武本成.离子液体催化 C4 烷基化油中氯代烃的燃烧产物分析[J].当代工,2019,48(5):1087-1092.
- [7] 魏玉卿,朱建华,武本成.离子液体烷基化油中氯代烃生成机理的探究[J].石油化工高等学校学报,2019,32(1):15-20.
- [8] 朱开宏,袁渭康.化学反应工程分析[M].北京:高等教育出版社,2002:1-23.
- [9] 陈博,朱建华,岳长涛.利用原子系数矩阵法确定复杂反应体系独立反应的方法探讨与改进[J].化学反应工程与工艺,2012,28(1):57-64.
- [10] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学上册[M].5版.北京:高等教育出版社,2005:160-162.
- [11] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册[M].北京:化学工业出版社,2002:26-42,140-161.
- [12] 马沛生,夏淑倩,夏清.化工物性数据简明手册[M].北京:化学工业出版社,2013:205-226.
- [13] 伊赫桑·巴伦.纯物质热化学数据手册[M].北京:科学出版社,2003.
- [14] 董新法,方利国,陈砾.物性估算原理及计算机计算[M].北京:化学工业出版社,2006:172-180.
- [15] 郝清泉,刘宗鹏,朱建华.废塑料热解油中有机氯化物鉴定及加氢脱氯的热力学和反应机理[J].石油化工,2020,49(1):48-55.