

单脉冲激波管中 1,2-二氯乙烷的热裂解*

崔季平, 何宇中**, 王 苏, 范秉诚, 王 静

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 在单脉冲激波管上, 研究了 1,2-二氯乙烷的热裂解. 实验的激波条件为: 温度区间 $1020\text{ K} < T < 1190\text{ K}$, 压力: $P = 0.12\text{ MPa}$, 实验时间 $\tau = 0.5\text{ ms}$, 实验气体为 1,2-二氯乙烷稀释于 Ar 气中 (3.95 mmol/L), 以 4-甲基-1-环己烯作为对比速率法实验的内标物. 用 4-甲基-1-环己烯开环反应的速率常数 $k = 10^{15.3} \exp(-33400/T)\text{ s}^{-1}$, 以及从其产物的浓度推定出实验温度. 经激波加热后的实验气体的终产物用气相色谱分析出主要成分为 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 指示出主要反应通道为 β 消去反应. 如把所有产物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 都归于 β 消去反应, 则可推定出表观之反应速率常数 $k_{1a} = 5.0 \times 10^{13} \exp(-30000/T)\text{ s}^{-1}$. 对于由 C-Cl 键断裂反应引发的链反应的可能影响做了分析研究. 用了一种简便分析可推知在实验的温度范围内的低端 (1020 K) 链反应的影响可以忽略, 而在其高端 (1190 K) 链反应将给出 10% 的终产物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的附加浓度, 获得真实的 β 消去反应速率常数则必须把这部分予以扣除. 经过这样的校正之后, 最后得到 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ β 消去反应速率常数为 $k_{1c} = 2.3 \times 10^{13} \exp(-29200/T)\text{ s}^{-1}$.

关键词: 1,2-二氯乙烷; 热裂解; 速率常数

中图分类号: O642 文献标识码: A

1 引言

氯乙烷是具有广泛用途的有机氯化物, 在有毒废弃物的焚烧处理的研究中常被用作表征替代物来使用^[1-2]. 因此, 其热解反应通道以及与之相关的速率常数倍受重视, 对建立合理的焚烧模型有重要意义. 例如, Senkan 及其合作者曾分别研究了 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ^[3] 和 1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ^[4] 在甲烷预混层流火焰中的行为, 归纳并建立了燃烧反应动力学模型. 早期的

观点认为氯乙烷的热解以 C-Cl 键的断裂为主要通道. 但是, 现在已证实, 在较低的温度下氯原子的 β 消去反应是主要的^[5]. Benson 和 O'Neal 曾经用热化学动力学方法对各种不同的氯乙烷的 β 消去反应动力学常数作出过估计^[5]. Tsang 首先用单脉冲激波管方法测定了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ 的速率常数^[6]. 对 1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷的速率常数只有估计值, 缺少直接测量. 由表 1 可见, 对一氯乙烷 H-Cl 的理论预估与实验直接测定吻合程度较好. 对二氯

表 1 氯乙烷 β 消去反应的速率常数

Table 1 Rate expression for the β elimination of chlorinated ethane

Reaction	Rate expression/ s^{-1}	Source
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	$2.0 \times 10^{19} \exp(-28330/T)$	Tsang * (1964) ^[6]
	$6.0 \times 10^{13} \exp(-28400/T)$	Benson, O'Neal (1972) ^[5]
	$3.2 \times 10^{13} \exp(-29000/T)$	Senkan (1994) ^[8]
	$3.2 \times 10^{13} \exp(-28500/T)$	Weissman, Benson (1984) ^[9]
$\text{CH}_3\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	$2.8 \times 10^{13} \exp(-26900/T)$	Qun, Senkan (1994) ^[10]
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	$4.0 \times 10^{13} \exp(-29200/T)$	Weissman, Benson (1984) ^[9]
	$6.6 \times 10^{12} T^{-0.08} \exp(-29200/T)$	Qun, Senkan (1994) ^[10]

* Direct determination

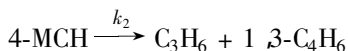
* 国家自然科学基金资助项目(29573146, 10032050, 19889209). ** 通讯联系人, Email: yuzhong@imech.ac.cn

乙烷则相对复杂. 1, 1-二氯乙烷的 Qun 和 Senkan 估计的速率常数^[10], 其中活化能采用 Weissman 和 Benson 由实验的实测结果为依据的建议值^[11, 12], 指前因子则由过度态理论估计. 1, 2-二氯乙烷的 β 消去反应的速率常数由 Weissman 和 Benson 及 Qun 和 Senkan 给出^[9, 10], 都取活化能 $E_a = 242.4$ kJ/mol. 这是由 Weissman 和 Benson 给出的推断值^[9], 其根据是把 β 消去看作是亲电加成反应之逆, 考查 Marcovnikov 与反 Marcovnikov 的差别而得到的^[11]. 他们彼此的指前因子采用不同的表达, 导致 Qun 和 Senkan 的速率值比 Weissman 和 Benson 的值小 10 倍. 由于含卤素元素烷烃的 β 消去反应能力与卤素原子的取代位置敏感, 因此直接的实验测定仍然是重要的. Kumar 等最近报道他们正进行 1, 2-二氯乙烷在激波管中的热解研究^[13], 但尚未见测量结果发表.

2 实验

实验是在单脉冲激波管^[15, 16]上进行的, 激波管内径为 44 mm, 低压段长 1.8 m, 高压段长 1.2 m. 高压段充入氢气作为驱动气体, 针刺破膜形成激波. 膜片使用聚酯膜. 在低压段形成激波后, 产生的高温使充入的样品发生化学反应, 随后由于稀疏波的到达使波后气体以 10^6 K/s 速度降温而使化学反应迅速冻结, 化学反应进行的时间即实测激波管的实验时间 $\tau = 0.5$ ms. 常备状态下激波管恒温于 80°C , 以减少冷边壁对样品的吸附.

实验用样品 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 由北京化工厂提供, 分析纯, 纯度为 99.0%. 实验以 Ar 为稀释气体, Ar 纯度为 99.8%, 混以 4-甲基-1-环己烯(4-Methyl-1-Cyclohexene, C_7H_{12} 以下简称 4-MCH)作为实验温度内标物. 4-MCH 由瑞士 Fluka 化学公司提供, 纯度大于 99%(GC). 内标物在激波管中的裂解反应已由 Tsang 精确测定^[7], 为一开环反应,



其速率常数为

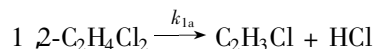
$$k_2 = 10^{15.3} \exp(-33400/T) \text{ s}^{-1}$$

含 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和内标物 4-MCH 的 Ar 预混气体中, 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和 4-MCH 的体积分数分别为 3.95×10^{-3} 和 2.00×10^{-4} , 充入低压段. 实验起始压力 $P_1 = 8$ kPa.

脉冲激波加热后之反应产物和剩余反应物的混合物由一台耦合于激波管低压段的 SP-3420 型气相色谱仪分析, 采用 2 m 长的 GDX-103 填充柱分离, 火

焰离子检测器鉴定. 得到的色谱图共检测到产物 C_3H_6 、1, 3- C_4H_6 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. 本实验的温度与实验时间范围内, 未检测到 C_2H_2 . 故可推断后续反应 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl}$ 的影响可不计. 从 4-甲基-1-环己烯热分解的产物 C_3H_6 和 1, 3- C_4H_6 的浓度, 并由已知之速率常数 k_2 可定出反应温度 T .

产物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 是由 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 的 β 消去过程产生的:



由终产物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的浓度, 可由下式定出对应的速率常数 k_{1a} :

$$k_{1a} = -\frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]}{[1, 2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]_0} \right)$$

其中 $[1, 2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]_0$ 为初始物料浓度; τ 表示反应持续时间, 在此 $\tau = 0.5$ ms. 在 1020-1190 K, $P = 0.12$ MPa 下共取得 16 个测量点, 结果拟合成 Arrhenius 速率常数表达式

$$k_{1a} = 5.0 \times 10^{13} \exp(-30000/T) \text{ s}^{-1} \\ (1020 \text{ K} < T < 1190 \text{ K})$$

其结果表示见图 1.

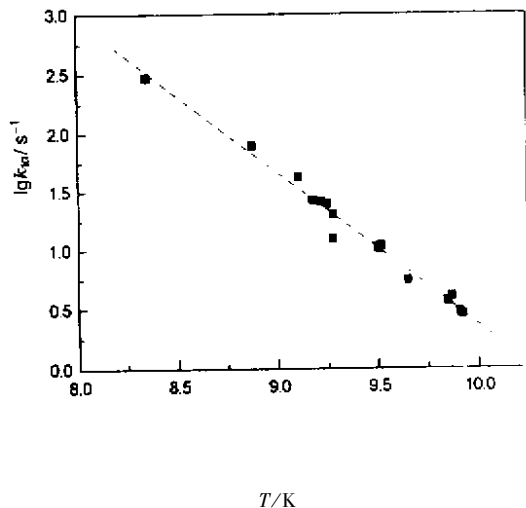


图 1 1, 2-二氯乙烷裂解的 Arrhenius 关系图

■ 3.95×10^{-3} 1, 2-二氯乙烷及 2.00×10^{-4} 4-MCH 在氩气中
Fig. 1 Arrhenius plot of the decomposition of 1, 2-dichloroethane
and 2.00×10^{-4} 4-MCH in argon

3 讨论

Weissman 和 Benson 指出, 实验研究卤代烷的 HX β 消去会遇到链反应竞争的困难^[11]. 为此, 我们将对本实验的链反应竞争的情况进行如下分析. 对 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 最主要的竞争来自自由 C-Cl 断键产生的 Cl

原子所引发的链.其传递是通过 Cl 原子提取二氯乙烷上的 H 原子及产生的 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 自由基单分子分解,产生终产物为 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 释放一个 Cl 原子两者交替进行.其速率表示列在表 2 中.由表 2 可见两个自由基单分子分解反应均为快反应,简化后的速率方程为

$$d[\text{Cl}]/dt = 2k_1'[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}]$$

$$d[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]_{\text{chain}}/dt = k_3[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}][\text{Cl}]$$

因反应历程中 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 消耗小, $[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}]$ 视为不变,使用初始物料浓度表示.最后结果表示为链反应产生的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 浓度 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]_{\text{chain}}$ 与 β 消去产生的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 浓度 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]_{\beta}$ 之比的表示式

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]_{\text{chain}}}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]_{\beta}} = \frac{k_1'}{k_1} k_3[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}]_{\tau}$$

在本文条件下,链长 $k_3[\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}]_{\tau}$ 约为 1×10^2 , 而 k_1'/k_1 之比在低温端 (1020 K) 为 1×10^{-4} , 高温端 (1190 K) 为 1×10^{-3} . 可见在低温端链反应的影响很小, 在高温端有 10% 的影响. 将实测的反应浓度

$[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]$ 中由链反应产生的部分扣除, 最后得到修正后的速率常数为 k_{1c} , 有

$$k_{1c} = 2.3 \times 10^{13} \exp(-29200/T) \text{ s}^{-1}$$

4 结 论

1,2-二氯乙烷的热解主要通道为 β 消去反应. 在本实验条件下, 链反应之竞争只在高温端占 10%, 在低温端则可忽略不计. 在全忽略链反应之竞争时, 测得 $k_{1a} = 5 \times 10^{13} \exp(-30000/T) \text{ s}^{-1}$. 活化能 $E_a = 249.1 \text{ kJ/mol}$, 比 Weissman 和 Benson 及 Qun 和 Senkar^[9,10] 的值高 6.7 kJ/mol. 我们认为, 链反应的传递者为 Cl 原子, 引发自 1,2-二氯乙烷的 C-Cl 断键反应. 这一反应速率只及 β 消去反应速率的 10^{-3} - 10^{-4} 倍. 但是, 由于链反应传播快, 在高温端将影响结果达 10%. 对链反应之竞争进行修正, 最后得到 β 消去反应的速率表达式为

$$k_{1c} = 2.3 \times 10^{13} \exp(-29200/T) \text{ s}^{-1}$$

指前因子和活化能两者与 Weissman 和 Benson^[9] 的估计合理一致.

表 2 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 反应通道表达式 (cal kg mol cm s)

Table 2 Rate expression for the chain reaction of 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (cal kg mol cm s)

Reaction	Rate expression	Source
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCH}_2 + \text{Cl}$	$k_1' = 3 \times 10^{15} \exp(-86000/RT)$	Qun, Senkar(1994) ^[10]
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}$	$k_1'' = 3 \times 10^{13} \exp(-29700/RT)$	Qun, Senkar(1994) ^[10]
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{HCl}$	$k_3 = 2 \times 10^{13} \exp(-2520/RT)$	Tsang(1990) ^[11]
$\text{CH}_2\text{ClCHCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	$k_3' = 2 \times 10^{13} \exp(-34000/RT)$	Qun, Senkar(1994) ^[10]

参 考 文 献

- [1] Tsang W. *Combust. Sci. Tech.*, 1990, **74**: 99
- [2] Tsang W, Shaub W. In *Detoxification of Hazardous Waste*, Exner J, Ed., Ann Arbor Press, Ann Arbor, Michigan, Chap.2, 1982.
- [3] Kassem M, Qun M, Senkan S M. *Combust. Flame*, 1991, **83**: 365
- [4] Gargurevich IA, Castaldi M, Senkan S M. *Combust. Sci. Tech.*, 1996,
- [5] Benson S W, O'Neal H E. *Kinetic Data on Gas Phase Reactions*, Butterworths, London, 1972.
- [6] Tsang W. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**: 1171
- [7] Tsang W. *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**: 1805
- [8] Senkan S M. In *Combustion Chemistry*, 2nd Ed., Gardiner WC, Ed., Springer-Verlag, NY, Chap.7, 1994.
- [9] Weissman M, Benson S W. *Inter. J. Chem. Kinet.*, 1984, **16**: 307
- [10] Qun M, Senkan S M. *Combust. Sci. Tech.*, 1994, **101**: 103
- [11] Weissman M, Benson S W. *Inter. J. Chem. Kinet.*, 1984, **16**: 941
- [12] Benson S W, Bose A N. *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**: 3463
- [13] Kumar B R, Arunan E, Reddy K P J. An Abstract of a Poster Paper in 23rd Int. Symp. Shock Waves, 2001, Austin Texas U. S. A.
- [14] Wang Jing (王静), Fan Bingcheng (范秉诚), He Yuzhong (何宇中), Cui Jiping (崔季平), et al. *Chin. Sci. Abstracts (中国学术期刊文摘)*, 1999, **5**: 186
- [15] Cui Jiping (崔季平), Fan Bingcheng (范秉诚), He Yuzhong (何宇中). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1992, **5**: 374
- [16] Cui Jiping (崔季平), He Yuzhong (何宇中), Fan Bingcheng (范秉诚), Wang Su (王苏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 649

Thermal Decomposition of 1,2-Dichloroethane in a Single-Pulse Shock Tube^{*}

Cui Jiping, He Yuzhong^{**}, Wang Su, Fan Bingcheng, Wang Jing

(Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The thermal decomposition of 1,2-dichloroethane is studied in a heated single pulse shock tube. The shock wave temperature is $1020\text{K} < T < 1190\text{K}$, the pressure is $P = 0.12\text{ MPa}$ and the duration time is $\tau = 0.5\text{ ms}$. The 4-methyl-1-cyclohexene is used as the internal standard in comparative rate method. By using its well known decyclonization reaction rate constant $k = 10^{15.3} \exp(-30000/T)\text{ s}^{-1}$, the real temperature in the experiment can be deduced determined through the measurement the concentration of its product. The test gas is composed of 3.95 mmol/L of 1,2-dichloroethane deluted in Ar. After the shock pulse heating, the final decomposition product is sampled and analyzed by gaschromatic method. The main product $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ is verified, that indicate the main decomposition channel is the β elimination. As all the product $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ is from the β elimination, an apparent rate constant of the reaction is determined $k_{1a} = 5.0 \times 10^{13} \times \exp(-30000/T)\text{ s}^{-1}$. The effect of the possible interfere of chain reaction initiated by the C-Cl bond scission and the consequent chain propagation is investigated. It is indicated by a simple analysis that for the shock condition, at the lower end of the temperature range(1020 K) the influence of the chain reaction on the concentration of $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ is negligible. However, there is an additional 10% of the concentration of product $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ is contributed by the chain reaction that should be deducted in order to get the correct rate constant for the β elimination. After this correction, the rate constant of β elimination of $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ is determined as $k_{1c} = 2.3 \times 10^{13} \times \exp(-29200/T)\text{ s}^{-1}$.

Key words 1,2-dichloroethane, Thermal decomposition, Comparative rate

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(29573146, 10032050, 19889209).

^{**} To whom correspondence should be addressd, E-mail: yuzhong@imech.ac.cn