

激光诱导 1,2-二氯乙烷链式反应生成氯乙烯 过程的计算机模拟*

王立新 徐积仁

(中国科学院物理研究所, 100080)

提要: 用计算机模拟了紫外激光诱导 1,2-二氯乙烷链式反应生成氯乙烯的动力学过程。给出终态产物和中间产物的时间演化以及各种参数对转变率及量子产率的影响。

关键词: 分子动力学, 氯乙烯, 数字模拟

Computer simulation of formation of vinyl chloride from 1,2-dichloroethane by laser induced radical chain reaction

Wang Lixin, Xu Jiren

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

Abstract: The formation of vinyl chloride from 1,2-dichloroethane is simulated by computer. The concentration-time reaction for both final and intermediate products, and the effects of reaction parameters on degree of conversion and quantum yield are calculated.

Key words: molecular dynamics, vinyl chloride, numerical simulation

一、引 言

紫外激光诱导 1,2-二氯乙烷发生链式反应生成氯乙烯单体的实验工作近年来的报道^[1,2]表明,与传统的热方法相比,激光法具有反应温度低、能耗小、产品纯度高等优点。尤其是由于反应的链式性质,量子产率相当高,从而使该过程具有工业应用潜力。

由于该过程是一自由基链式反应过程,因而自由基在反应中的行为对反应的终态产物有重要影响。另外,反应过程的量子产率如何受反应参数影响亦是实践上很重要的参量。然而目前发表的工作均未对此作出详尽的分析。为了获得实验工作所必须的数据,本文用计算机对该过程的动力学进行了数字模拟,获得了激光脉冲作用下反应产物和中间自由基的时间演化以及反应参量对量子产率的影响,并对结果进行了讨论。

二、反应过程的基本描述

该反应的化学计量方程式如下:

收稿日期,1988年12月5日。

* 本工作受中国石油化学工业总公司发展部的资助。

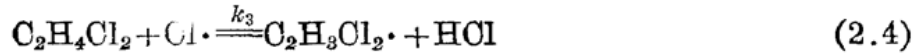


其基元反应包括下列步骤^[1]:

链引发:

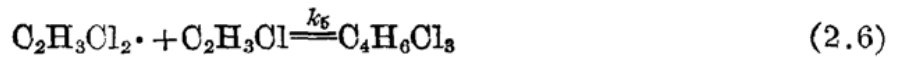


链继续:



.....

链中止:



各步反应的活化能和指前因子见表 1^[3]。

表 1 各基元反应的活化能和指前因子

反 应	$\log A$ 1/s 或 $\text{cm}^3/\text{s}\cdot\text{mol}$	E (J/mol)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{Cl}$	13.0	335×10^3
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}$	13.3	88×10^3
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	13.8	13×10^3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	13.8	83×10^3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} = \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3$	11.2	32×10^3
$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	14.3	0

由表 1 可见, 链引发步骤(2.2)的活化能特别高, 而以下一些步骤的活化能与之相比要低几倍至几十倍。因而传统的热方法要使反应以足够的速率发生, 必须加相当高的温度克服第一步反应的高势垒, 这样就造成能源的浪费以及副产物的大量产生。很显然, 若用激光与 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 作用, 使 C-Cl 键断裂而完成步骤(2.2), 则以下步骤可在低温下以较快的速率进行, 从而达到节约能源减少副产物的目的。

三、反应过程的数学描述

设 $y_1 = [\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]$; $y_2 = [\text{C}_2\text{H}_4]$; $y_3 = [\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}\cdot]$; $y_4 = [\text{Cl}\cdot]$; $y_5 = [\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\cdot]$; $y_6 = [\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]$ 。则可得一耦合微分方程组:

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_1 y_1 - k_3 y_1 y_4 \quad (3.1)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_2 y_3 \quad (3.2)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_1 y_1 - k_2 y_3 \quad (3.3)$$

$$dy_4/dt = k_1y_1 + k_2y_3 - k_3y_1y_4 + k_4y_5 - k_5y_4y_5 \quad (3.4)$$

$$dy_5/dt = k_3y_4y_1 - k_4y_5 - k_5y_4y_5 - k_6y_5y_6 \quad (3.5)$$

$$dy_6/dt = k_4y_5 - k_6y_5y_6 \quad (3.6)$$

其中反应速率常数 k_i 表 1 中给出的指前因子 A_i 与活化能 E_i 的关系为

$$k_i = A_i \exp[-E_i/RT] \quad (3.7)$$

若入射激光为准分子激光器提供的短脉冲激光, 可假定激光作用产生氯原子的过程为瞬时过程, 从而将激光的作用归结为提供一定量的初始 Cl 自由基和 C_2H_4Cl 自由基。因此假定二氯乙烯原料浓度为 $[y_1]_{t=0} = y_{10}$, 则初始条件为 $t=0$ 时, $y_1 = y_{10} - y_{40}$, $y_2 = 0$, $y_3 = y_{30} = y_{40}$, $y_4 = y_{40}$, $y_5 = 0$, $y_6 = 0$

由于各基元反应的速率常数 k_i 之间相差量级数大, 因而上述方程组是刚性方程组, 通常的数值解法龙格-库塔法无法获得问题的解, 因而我们采用 Gear 方法^[4]。其基本思想是对不同变化率的量采用不同的步长, 应用本所计算中心的程序库中的现成程序, 我们得到了数值解。

在不加激光的情况下, 各自由基的浓度在反应经历一定时间后可达到稳定, 因而可采用一般的稳态处理法^[5], 即令自由基的浓度变化率 $[dy_i]/dt = 0$, 从而可以得到稳定产物的时间演化的解析式。

四、结果及讨论

4.1 无激光作用

为了与激光作用的情况比较, 应用稳态处理法得到氯乙烯产率的时间演化解析式为

$$[C_2H_3Cl]/[C_2H_4Cl_2] = y_6/y_{10} = 1 - e^{-kt} \quad (4.1)$$

其中

$$k = (k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 / k_5)^{1/2} \quad (4.2)$$

利用(3.7)和(4.2)式可给出 k 随温度的关系如表 2。

表 2 不加激光时 k 与温度的关系

温度(K)	570	640	670	700	740	750	770	800
$k(1/s)$	1.48×10^{-7}	2.27×10^{-5}	1.42×10^{-4}	7.62×10^{-4}	7.33×10^{-3}	0.0138	0.034	0.1198

由表 2 可见, 反应速率随温度急剧升高。如与有激光作用的情况比较, 注意到 $T=570$ K 时, 反应时间为 10^7 s 量级, 实际上可认为反应不进行。 $T=770$ K 时, 反应时间亦需几十秒。以上结果与现行生产实践中获得的数据完全吻合^[6]。

4.2 有激光作用

(1) 产率与温度、压力的关系

计算表明, 激光脉冲作用可在较低温度下, 以很快的速率获得可观的产率。如在 570 K, 单一激光脉冲可在 10 ms 内获得 1% 的产率。计算还表明, 单脉冲激光转换率随温度升高而增加, 随压力增高而降低, 而反应速率则随压力与温度的升高都增高。图 1(a)、(b) 分别给出不同温度和压力下, 氯乙烯浓度随时间演化的比较。

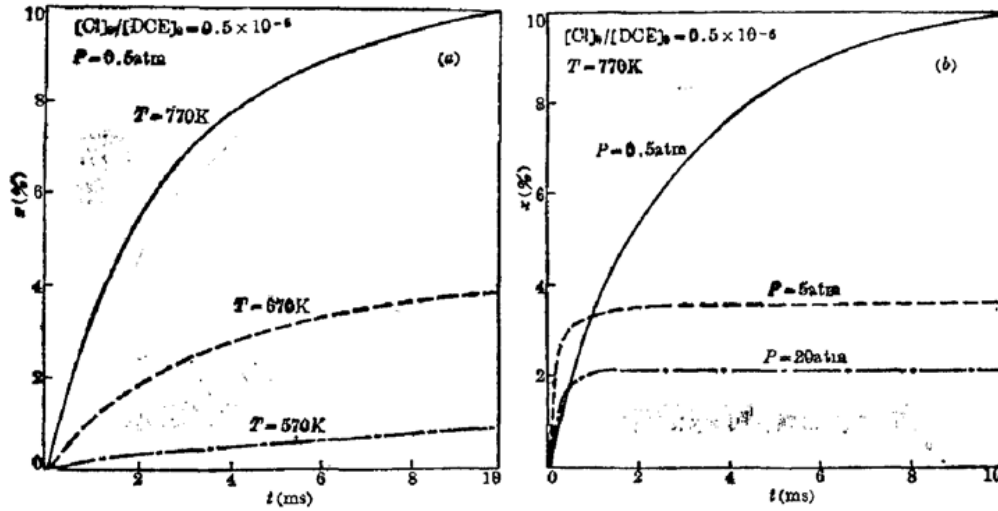


图1 不同温度与压力下产率随时间变化的比较

(2) 激光能量对转换率的影响

激光脉冲的作用为提供初始氯自由基。一般认为，基元反应(2.2)的量子效率接近1，即体系吸收一个光子则裂解一个二氯乙烷分子产生一个氯原子和一个 C_2H_4Cl 自由基，而后者通过(2.3)又产生一个氯原子。因此激光脉冲能量对转换率的影响可归结为初始氯自由基的影响。

图2给出不同初始自由基浓度时氯乙烯产率的时间演化曲线。由图中可见，产率随自由基浓度增高而增高，但还可看出，初始自由基浓度增高4个量级，产率仅增高约6倍，可见量子效率随初始自由基浓度增高而降低。上述结果与 Wolfrum 等人发表的实验工作是相吻合的^[1]。

(3) 重复脉冲作用时转换率与脉冲次数的关系

设激光脉冲重复率为 200 pps，在作数值解时每隔 5 ms 输入一次新的初始自由基，而其它量的浓度则以上次末的值作为下次的初始值，从而得到转换率随脉冲次数的变化关系如图3。

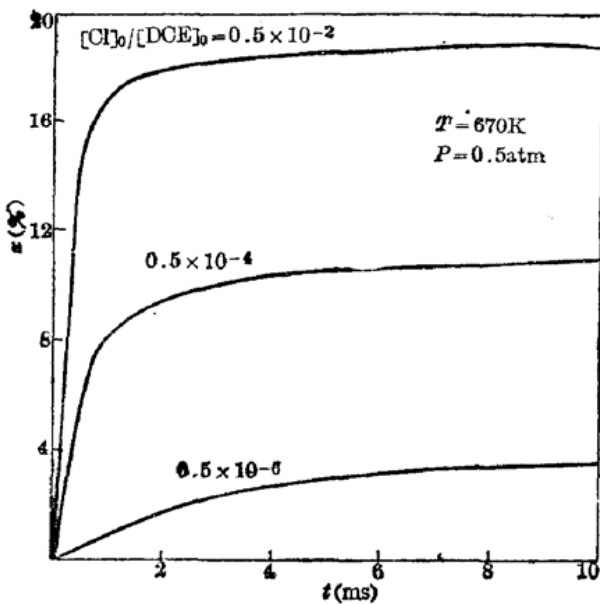


图2 不同初始自由基时转换率的比较

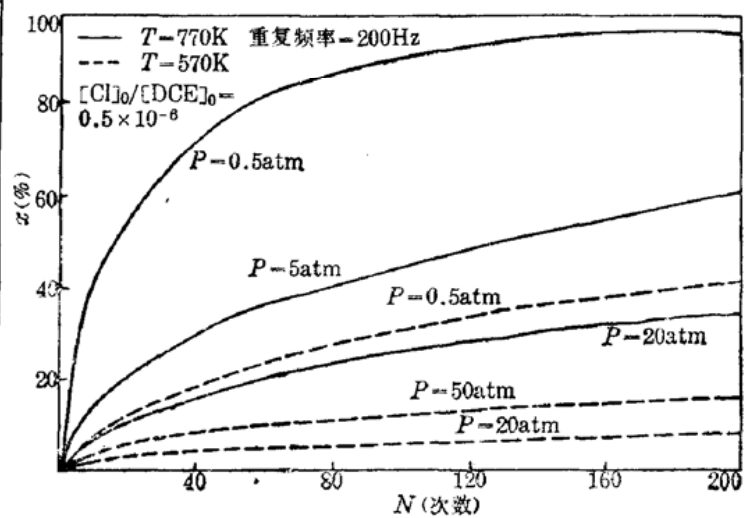


图3 转换率随脉冲次数的变化

由图中可见,与不加激光的情况相比,脉冲激光作用可以大大提高产率,缩短反应时间。还可看出,随激光脉冲次数的增加,即产物的增加,每个脉冲导致的产率随之降低。

(4) 单脉冲量子产率与各种参数的依赖关系

单脉冲量子产率定义为在激光脉冲作用前体系无产物,作用后产物达到平衡后的氯乙烯浓度与初始氯原子浓度之比,即

$$L = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]_{t=\infty}}{[\text{Cl}]_{t=0}}$$

由前可见,取 $t=20\text{ ms}$ 时的氯乙烯浓度即已十分接近平衡值。量子产率对于衡量该过程在能源消耗上的指标是一个十分重要的参数。计算表明,此过程的量子产率十分高,因而有希望实现工业化,特别是寿命长、工作可靠的千瓦级准分子激光器一旦问世,实现该过程的工业化并无原则困难。我们研究了量子产率与压力、温度和初始自由基浓度的关系。结果表明:量子产率随温度升高而上升;随压力升高而降低;随初始自由基浓度升高而降低。这些结果告诉我们,为了获得足够的产量和能量利用率,在反应器设计上要兼顾压力、温度和入射激光光斑大小等几个因素。根据本文的计算结果,可以进行这种最佳化设计。计算中得到的量子产率与各种参量的关系示于图 4(a)、(b)。

(5) 反应过程中间自由基的时间行为

对于体系的各种不稳定自由基也进行了详细的计算。研究了它们在不同温度、压力以及初始氯自由基浓度(相应于入射激光强度)的关系。结果表明,各种自由基的时间行为明显地显示出在链引发阶段的上升、链继续阶段的相对平稳以及链中止阶段的急剧下降。由这些数据可以获得引发,继续和中止三个过程的持续时间及其随反应温度等参量的依赖关系。图 5(a)、(b)、(c)分别给出 Cl 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 三种自由基的时间演化关系。由于 Cl 和 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ 的初始浓度在计算中是作为初值引入的,因而链引发过程不能明显反映出,但从 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ 的浓度变化中可明显地看出引发阶段的上升,其时间约为 $0.1\ \mu\text{s}$ 。链继续的时间约

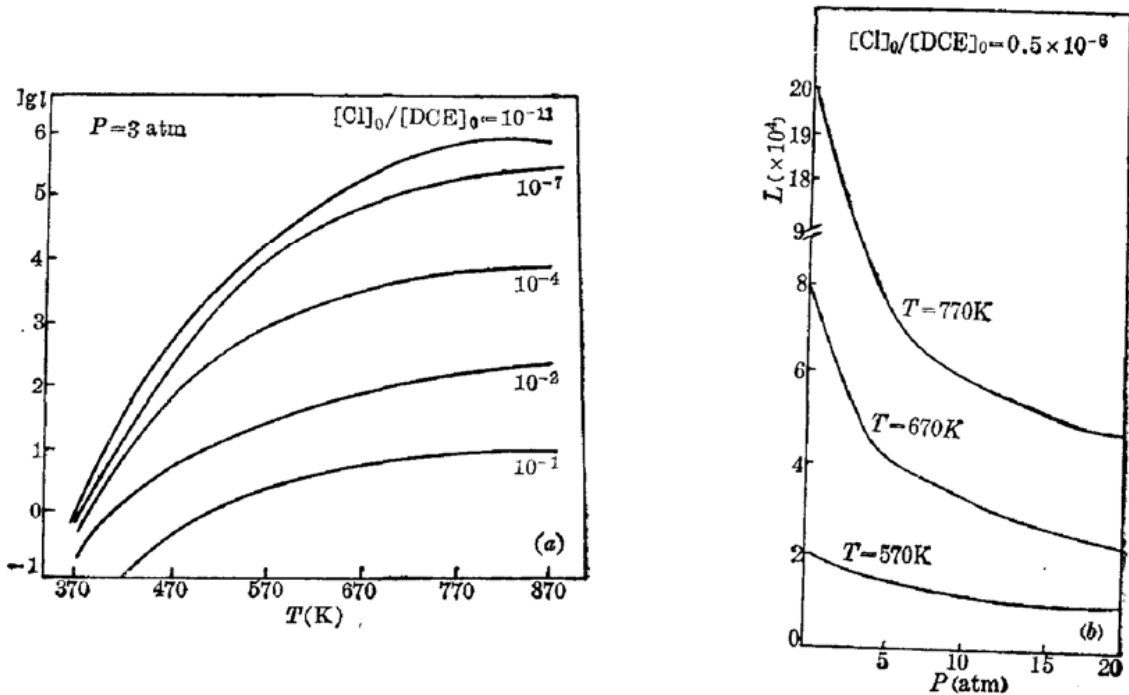


图4 量子产率与各反应参量的关系

(a) 量子产率与温度和初始氯原子浓度的关系; (b) 量子产率与压力的关系

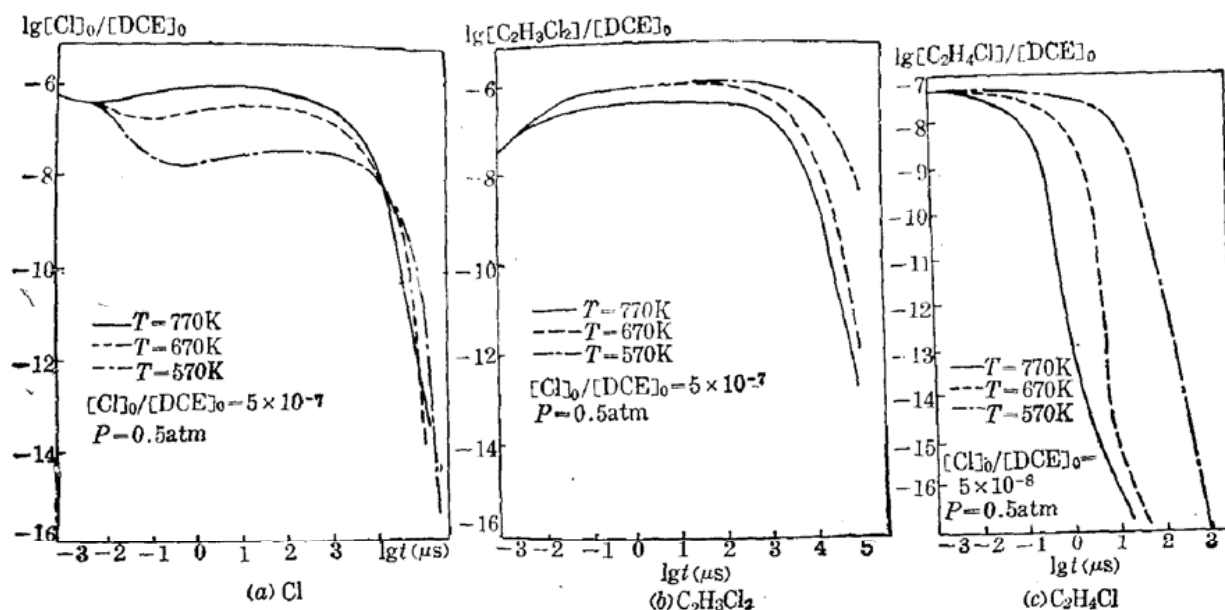


图5 不稳定自由基的时间行为

为 $4 \mu\text{s}$, 然后链中止速度极快而使各种自由基浓度急剧下降。

感谢张志三先生的关心及有益讨论。感谢物理所激光分子动力学组的帮助。

参 考 文 献

- 1 J. Wolfrum, M. Schneider, *SPIE*, **458**, 46~52 (1984)
- 2 V. Yu. Baranov *et al*; *Sov. J. Quant. Electr.*, **13**(7), 913—917(1983)
- 3 Handbook of Chemistry and Physics, 60 TH Eowtion, Edited by Robert C. Weast CRC Press, Inc.
- 4 中科院物理所, 数字软件资料汇编(II)
- 5 傅献彩, 陈瑞华编, 物理化学, 下册, 高等教育出版社
- 6 北京化工二厂, 生产资料汇编

中国光学学会通告

1. 中国光学学会办公室联系地址:

北京市珠市口东大街 346 号, 邮政编码: 100050, 电话: 754882, 电挂: 8582
转光学学会;

2. 各专业委员会、地方学会与中国光学学会联系工作时, 请写中国光学学会或学会办公室, 不要写具体收件人, 以免贻误工作。