

# 用亚铜盐氨溶液吸收法 脱除合成气中一氧化碳的研究

## ——对平衡常数计算公式的探讨

虞 美 玉

(化工系)

提 要

本文应用多元回归的方法,对克雷维伦(Krevelen, D、W、Van, )和拉逊(Larson, A、T)及我国的亚铜氨溶液吸收一氧化碳的数据,重新进行了整理,并从电解质溶液理论出发,证实克雷维伦提出的亚铜氨溶液吸收一氧化碳的平衡常

数计算式:  $\lg k' = \frac{-\Delta H}{2.303RT} - bJ - C$ 。对于氯化亚铜氨溶液、甲酸亚铜氨溶液吸收一氧化碳,平衡常数计算式中  $b = 0.04$  是可行的,而对于工业醋酸亚铜氨溶液吸收一氧化碳,平衡常数计算式中  $b \neq 0.04$ 。文中提出针对某一具体性质的亚铜氨溶液,平衡常数计算式中  $\Delta H$ 、 $b$  和  $C$  必须由实验数据确定。

### (一)

从合成气中脱除几乎全部的一氧化碳,是以煤为原料的合成氨厂中重要的控制指标。特别是我国中小型合成氨厂,广泛采用醋酸亚铜氨溶液净化半水煤气经水蒸汽变换转化后残余的一氧化碳,来完成合成氨原料气的最终净化操作。

对亚铜盐氨溶液吸收一氧化碳的过程,曾有不少的研究者做过许多的工作<sup>[1~4]</sup>,并获得许多有价值的实验数据。有的还提出相应的计算公式,试图对这一吸收过程的机理用操作变量之间的关系作定量的描述。在所有的研究者中,颇有影响的是克雷维伦(Krevelen, D.W.Van, )提出的用盐酸亚铜氨溶液吸收一氧化碳平衡常数计算式的模型<sup>[1]</sup>即:

$$K' = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Co}^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+][\text{NH}_3]\text{Pco}} = \frac{K_a H}{r} \quad (1)$$

$$\lg K' = \frac{-\Delta H}{2.303RT} - 0.04J - C \quad (2)$$

式中:  $K'$  综合了气液相平衡和化学平衡的总平衡常数。

$C$  常数(对氯化亚铜氨溶液  $C = 8.79$ )

$\Delta H$  亚铜盐氨溶液吸收一氧化碳的反应热。(千卡/克分子):  $\Delta H$  的负值表示放热,  
(对氯化亚铜氨溶液,  $\Delta H = 11900$  千卡/克分子)

$R$  1.987;

$T$  绝对温度 $^{\circ}\text{K}$ ;

$J$  离子强度,或  $J = \frac{1}{2} \sum i C_i Z_i^2$ ;

$K_a$  化学平衡常数;

- H 亨利系数;  
 $r_i$  总的活度系数;  
 $C_i$  各离子的浓度;  
 $Z_i$  各离子的价数。

另外, 克雷维伦认为他的公式具有通用性, 并对拉逊 (Larson, A.T.) (1,2) 的甲酸亚铜氨溶液吸收一氧化碳的平衡研究数据进行整理, 得到类似的公式;

$$\lg K' = \frac{13500}{2.303RT} - 0.04J - 9.83 \quad (3)$$

我国亦曾对工业醋酸一碳酸铜氨溶液吸收一氧化碳的平衡进行过研究<sup>[8]</sup>, 在对研究结果进行数据处理时, 认为游离氨不参加反应, 且二氧化碳全部呈  $\text{CO}_3^{2-}$  存在, 在此假设条件下得到的平衡常数和温度的关系式为<sup>[6,8]</sup>

$$\lg K' = \frac{10700}{2.303RT} - 0.04J - 7.7 \quad (4)$$

文献<sup>[5]</sup>的作者对文献<sup>[8]</sup>中的原始数据重新进行了整理, 提出工业采用的醋酸一碳酸铜氨液的平衡常数关系式为;

$$\lg K' = \frac{12600}{2.303RT} - 0.04J - 9.82 \quad (5)$$

文献<sup>[7]</sup>认为平衡常数  $K'$  随吸收时绝对温度及溶液的离子强度  $J$  而变化, 提出了;

$$\lg K' = \frac{\Delta H}{2.303RT} - 0.04J - C$$

对于不同的醋酸亚铜氨溶液有不同的  $\Delta H$  和  $C$  的数值。即醋酸亚铜氨溶液 (I);

$$\lg K' = \frac{13700}{2.303RT} - 0.04J - 10.35 \quad (6)$$

醋酸亚铜氨溶液 (II);

$$\lg K' = \frac{12600}{2.303RT} - 0.04J - 9.82 \quad (5)$$

由上所述可以看到, 亚铜盐氨溶液吸收一氧化碳的平衡常数  $K'$  是绝对温度、溶液性质和组成的函数, 不同的亚铜盐氨溶液, 应有不同的  $\Delta H$ 、 $C$  和离子强度  $J$  的系数 (调节参数  $b$ ), 在克雷维伦提出的平衡常数计算式中  $b$  为 0.04, 他是在温度近似恒定的条件下平衡常数  $K'$  与离子强度  $J$  的关系, 以及维持离子强度  $J$  不变条件下, 平衡常数  $K'$  与温度  $T$  的关系, 运用作图法得到存在线性关系的经验式。实际上离子强度  $J$  的系数 ( $b$ ) 不应该是永恒不变的值, 对此本文拟从化学热力学出发做概略论证。

## (二)

亚铜氨溶液吸收一氧化碳, 当达到平衡时, 平衡常数可表示为;

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{a_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot a_{\text{NH}_3} \cdot a_{\text{CO}}} \\ &= \frac{C_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{C_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{CO}}} \cdot \frac{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot r_{\text{NH}_3} \cdot r_{\text{CO}}} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{设 } C_{\text{CO}} = H P_{\text{CO}}, \text{ 并令 } K_r = \frac{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot r_{\text{NH}_3} \cdot r_{\text{CO}}} \quad (8)$$

$$\frac{H K_a}{K_r} = \frac{C_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{C_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{CO}}} \quad (9)$$

$$\lg K' = \lg K_a - \lg K_r + \lg H$$

在温度变化范围不大的情况下,  $\lg K_a = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C'$  所以,

$$\lg K' = \frac{-\Delta H}{2.303RT} - \lg K_r + \lg H + C' \quad (10)$$

令  $C = \lg H + C'$  时则有

$$\lg K' = \frac{-\Delta H}{2.303RT} - \lg K_r + C \quad (11)$$

$$\text{而 } K_r = \frac{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} + r_{\text{NH}_3} \cdot r_{\text{CO}}} \quad \text{式中}$$

文献[5]指出醋酸亚铜氨溶液或醋酸—碳酸铜氨溶液中氨的活度系数在各种温度下均接近于1。而一氧化碳为非电解质, 为简化讨论起见, 常压下一氧化碳的活度系数近似认为等于

$$1。 \text{因而 } (8) \text{ 式可简化为: } K_r = \frac{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}}。$$

其次由于亚铜盐氨溶液吸收一氧化碳的反应是络合反应, 溶液中离子强度的变化导致络合物体系中有关物质活度系数发生变化, 因而化学平衡常数也发生变化, 这就使得求解亚铜盐氨溶液吸收一氧化碳的平衡常数更加复杂。

若把亚铜氨溶液看作1—1型电解质, 为求混合电解质溶液中的活度系数, 在温度变化范围不大, 溶液的摩尔浓度(m)约等于2克分子/升的条件下, 把计算一元电解质溶液活度系数的改进的德拜——尤格尔公式(Debye—Hiickel)[10,11]引伸到二元电解质溶液中导出

$$\frac{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+}}{r_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}} \text{ 的值与离子强度 } J \text{ 的关系。}$$

改进的德拜——尤格尔公式为,

$$\lg r_{\pm} = \frac{-A |Z_- Z_+| \sqrt{J}}{1 + B a^{\circ} \sqrt{J}} + b^{\circ} J \quad (12)$$

若整理成

$$\lg r_{\pm} = \left( \frac{-A |Z_- Z_+|}{\sqrt{J} + B a^{\circ} J} + b^{\circ} \right) J \quad (13)$$

$$\text{令: } \frac{-A |Z_- Z_+|}{\sqrt{J} + B a^{\circ} J} + b^{\circ} = b$$

$$\text{则 } \lg r_{\pm} = b J \quad (14)$$

$$\text{式中: } A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(DT)^{2/3}}$$

$$B = \frac{50.29}{(DT)^{1/2}}$$

$r_{\pm}$  为平均活度系数

$a^{\circ}$  离子大小参数 (离子平均直径)

$b^{\circ}$ , 调节参数

$D$  介质的介电常数

$T$  绝对温度  $K^{\circ}$

$b^{\circ}$  是适合实验曲线的常数, 而 $b$ 则应和溶液的性质、温度、溶液的组成有关。

表1 不同溶液的 $a^{\circ}$ 和 $b^{\circ}$ 的大小

溶液	氯化亚铜氨溶液中	$(Cl^{-})a^{\circ}=3$ 埃	$b^{\circ}<0.055$
	甲酸亚铜氨溶液中	$(HCOO^{-})a^{\circ}=3$ 埃	$b^{\circ}<0.055$
	乙酸亚铜氨溶液中	$(CH_3COO^{-})a^{\circ}=4$ 埃	$b^{\circ}\geq 0.055$
	醋酸亚铜氨溶液中	$(HCO_3^{-})a^{\circ}=4$ 埃	$b^{\circ}\geq 0.055$
	碳酸铜氨溶液中	$(CO_3^{2-})a^{\circ}=5$ 埃	$b^{\circ}>0.055$

严格地说,  $r_{\pm}$  并不等于  $\frac{r_{Cu(NH_3)_3CO^{+}}}{r_{Cu(NH_3)_2^{+}}}$ , 是我们为了说明  $\frac{r_{Cu(NH_3)_3CO^{+}}}{r_{Cu(NH_3)_2^{+}}}$  与  $J$  的关系而做的推论, 籍此指出, Krevelen公式的理论依据, 以及计算公式的局限性。将⑭式代入⑪式则得:

$$\lg K' = \frac{-\Delta H}{2.303RT} - bJ + C \quad (15)$$

由此可见, 综合平衡常数 $K'$ 是温度、反应热和铜溶液性质及组成的函数。

### (三)

为了证实以上看法, 我们用文献<sup>[1]</sup>表2和表3的数据, 应用多元回归方法进行数据处理, 对于氯化亚铜氨溶液其关联式为:

$$\lg K' = \frac{12169}{2.303RT} - 0.0439J - 8.97 \quad (16)$$

用文献<sup>[1]</sup>表5数据对甲酸亚铜氨溶液数据进行处理其关联式为:

$$\lg K' = \frac{13319}{2.303RT} - 0.039J - 9.69 \quad (17)$$

用文献<sup>[12]</sup>表(4—94)数据对醋酸—碳酸铜氨溶液(I)进行处理其关联式为:

$$\lg K' = \frac{13600}{2.303RT} - 0.068J - 10.14 \quad (18)$$

用⑩、⑪和⑫式计算值与实验测定值的比较, 以及公式相关系数检验见表2、表3、表4和表5。

表2: ②式及⑩计算值与克雷维伦实验测定值的比较

实 验 号	J	T(°k)	K <sub>测</sub>	lg K <sub>测</sub>	K <sub>②</sub> 计算	lg K <sub>⑩</sub>	K <sub>⑩</sub> 计算
B <sub>1</sub>	1.73	273	4.8	0.681	4.7	0.692	4.92
		283	2.4	0.380	2.2	0.348	2.23
		293	1.15	0.061	1.05	0.028	1.06
		303	0.58	-0.237	0.53	-0.271	0.54
B <sub>4</sub>	2.59	296	0.86	-0.066	0.76	-0.102	0.79
B <sub>5</sub>	2.47	295	0.80	-0.097	0.85	-0.067	0.85
B <sub>6</sub>	1.36	293	1.04	0.017	1.06	0.044	1.10
B <sub>7</sub>	2.37	296	0.75	-0.125	0.78	-0.094	0.80
B <sub>8</sub>	1.71	296	0.86	-0.066	0.81	-0.063	0.86
B <sub>9</sub>	1.31	296	0.89	-0.051	0.88	-0.039	0.91
B <sub>10</sub>	1.73	293	0.98	-0.009	0.92	0.025	1.06

表3 ③式和⑰式的计算值与拉逊实验测定值比较

实 验 号	J	T(°k)	K <sub>1</sub> 测	lg K <sub>1</sub> 测	R <sub>③</sub> 计	lg k <sub>⑰</sub> 计	K <sub>⑰</sub> 计
L <sub>2</sub>	3.04	273	7.4	0.869	7.3	0.843	6.97
	3.04	293	1.31	0.117	1.32	0.116	1.31
	3.04	313	0.29	-0.538	0.30	-0.518	0.30
	3.04	333	0.08	-1.097	0.08	-1.077	0.08
L <sub>3</sub>	3.20	273	7.5	0.875	7.1	0.837	6.87
	3.20	293	1.17	0.068	1.29	0.109	1.28
	3.20	313	0.29	-0.538	0.29	-0.525	0.29
	3.20	333	0.09	-1.046	0.08	-1.083	0.08
L <sub>4</sub>	3.20	273	6.0	0.778	7.1	0.837	6.87
	3.20	293	1.17	0.068	1.29	0.109	1.28
	3.20	313	0.27	-0.568	0.29	-0.525	0.29
L <sub>10</sub>	1.37	273	7.9	0.898	8.50	0.908	8.0
	1.37	333	0.10	-1.00	0.09	-1.011	0.09
B <sub>11</sub>	1.74	295	1.16	0.065	1.25	0.099	1.25

表4 ⑥式和⑬式的计算值与醋酸—碳酸铜氨液(I)实验测定值的比较

实 验 号	J	T(°k)	K 测	lg K 测	K⑥计	lg K⑥计	K⑬计
1	4.805	273	2.7798	0.4401	2.6289	0.4216	2.6257
2	4.593	273	2.7425	0.4381	2.6807	0.4231	2.7144
3	4.551	273	2.6187	0.4181	2.6911	0.4235	2.7323
4	4.73	273	2.5163	0.4008	2.6471	0.4222	2.6568
5	4.714	283	1.0189	$8.1421 \times 10^{-8}$	1.0872	0.0441	1.1001
6	4.803	283	1.0733	0.0307	1.0783	0.0435	1.0849
7	6.563	283	1.1387	0.0564	1.1027	0.0452	1.1264
8	4.634	293	0.5238	-0.2809	0.4773	-0.3076	0.4874
9	4.592	293	0.4901	-0.3097	0.4791	-0.3073	0.4906
10	4.587	293	0.5161	-0.2873	0.4794	-0.3073	0.4949
11	5.437	303	0.1941	-0.7120	0.2040	-0.6353	0.1992
12	4.307	303	0.2264	-0.6452	0.2265	-0.6354	0.2377
13	4.365	303	0.2299	-0.6385	0.2252	-0.6348	0.2356

表5 各计算公式相关检验系数的比较

	②式	K⑥计	③式	K⑬计	⑥式	K⑬计
$\Sigma(Y_i - Y^*)^2$	0.0753	0.0742	1.7777	1.1968	0.0579	0.0659
$\Sigma(Y_i - Y)^2$	15.219	15.219	124.54	124.54	12.994	12.994
$r^2$	0.99505	0.99513	0.986	0.991	0.9955	0.9949
实验个数N	11	11	14	14	13	13
N-2	9	9	12	12	11	11
0.05	0.602	0.602	0.532	0.532	0.553	0.558
0.01	0.735	0.735	0.661	0.661	0.684	0.684

由表5数据看到, 各公式所计算的 $r^2$ 值均大于相关系数检验相应的值, 因此所建立的方程都是合格的, 然而K⑬计、K⑬计和K⑬计计算的 $r^2$ 值又都相应的大于②式, ③式和⑥式计算的 $r^2$ 值, 说明K⑬计、K⑬计和K⑬计公式的相关性较好。

#### (四)

本文对文献[1]中氯化亚铜氨溶液及甲酸亚铜氨溶液以及文献[12]中醋酸—碳酸铜氨溶液的实验数据, 应用多元回归的方法建立不同亚铜盐氨溶液吸收一氧化碳平衡常数的计算公式

式, 并从电解质溶液的理论出发, 指出克雷维伦平衡常数计算式中  $\lg K' = \frac{-\Delta H}{2.303RT} - 0.04J - C$ , J的系数b对任意的溶液都恒定为0.04的看法是欠妥的, 由于亚铜盐氨溶液吸收一氧化碳的化学反应比较复杂, 平衡常数K'与温度、溶液性质以及溶液组成有关, 因而每一种亚铜盐氨溶液的平衡常数计算公式, 都应是实验数据整理而成的经验公式或半经验公式。

我们得到的⑩式中,  $\lg K' = \frac{12169}{2.303RT} - 0.0439J - 8.97$ , 其中  $b = 0.0439$ 。⑪式中

$\lg K' = \frac{13319}{2.303RT} - 0.039J - 9.69$ , 其中  $b = 0.039$ 。克雷维伦在公式②和公式③中采用  $b = 0.04$  是由于氯化亚铜氨溶液中 ( $Cl^-$ ) 离子的平均直径与甲酸亚铜氨溶液中 ( $CHOO^-$ ) 离子的平均直径相同, 且  $b = 0.04 < 0.055$ , 所以②式用于计算氯化亚铜氨溶液, ③式用于计算甲酸亚铜氨溶液的平衡常数时, b采用0.04是可行的。而对于醋酸亚铜氨溶液, 由于溶液性质发生了变化, ( $C_3HCOO^-$ ) 离子的平均直径  $a^\circ = 4$ 埃, b数值的大小由表1可以看到它应大于0.055, 而b的具体数值必须由实验来确定, 如果对于醋酸亚铜氨溶液平衡常数计算式中仍然采用  $b = 0.04$  是欠妥的, 我们回归的方程⑫式中  $\lg K' = \frac{13600}{2.303RT} - 0.068J - 10.13$ ,  $b = 0.068 > 0.055$ , 这证实了我们的看法是正确的。

近几年来, 随着中、小合成氨厂技术改造的进行, 净化一氧化碳的铜液组成以及铜液吸收和再生设备等作了一些改造, 由于缺乏必要的基础研究, 使工艺设计与生产控制带有一定程度的盲目性, 为使工艺设计和生产控制都能遵照一定的客观规律, 取得较高的经济效益, 必须开展相应的基础研究工作, 使理论实验指导今后的生产。

## 参 考 文 献

- [1] Krevelen, D.W.Van, Baans, C.M.E.J Physical and colloid Chem., 54, No3, 370 (1950)
- [2] Larson, A.T. and Teissworth, C.S, J.Am.Chem.Soc., 44, 7, 2878(1922)
- [3] Д.Г.Нванов: «Жу.Прикл.Хим.» 1964, 2187(1964)
- [4] В.Н.Эайцев, И.Э.фумер «Жу.Прикл.Хим.» ВблП.7.Том(х1), (1967)
- [5] 张成芳: 化学世界, 5.214, (1965)
- [6] 华东化工学院等编: 《合成氨工学》中国工业出版社(1961)
- [7] 姜圣阶等编著: 《合成氨工学》第二卷 石油化学出版社
- [8] 永利宁厂: 《合成氨技术学习讲义》上册
- [9] 张锡瑜编: 《简明分析化学手册》北京大学出版社
- [10] 天津大学编: 《物理化学》下册 人民教育出版社
- [11] 黄子卿著: 《电解质溶液理论导论》科学出版社
- [12] 石油化学工业部化工设计院主编《小氮肥工艺设计手册》石油化学工业出版社(1976)