

石油馏份加氢精制的混合动力学模型

黄志渊

(石油化工科学研究院)

提 要

本文首先对加氢精制类二级反应动力学模型的研究做了简要的回顾,然后提出了一个混合反应动力学模型,可用以处理一级反应动力学模型及作者提出的类二级反应模型所不能处理的实验数据,得到了较为满意的结果。编制了一个可同时用一级反应,类二级反应模型或本模型对数据进行处理并做出判断的电子计算机程序。

石油馏份的加氢精制反应动力学对于评价不同催化剂的加氢活性,比较各种含硫、氮化合物加氢的相对速度,设计使用最佳量催化剂的反应器,建立加氢精制过程的数学模型以得到一定精制深度所需的反应条件组合,估算催化剂的寿命等都具有十分重要的意义。由于石油馏份的加氢精制过程反应机理比较复杂,因此这方面的工作大多集中在不涉及反应机理的情况下找出一种能较好的关连实验数据,反映加氢精制表现动力学规律的方法。早期的研究工作都用一级反应模式对数据进行加工,但是不能处理所有的实验数据,特别是在比较苛刻的而又是在工业上习惯采用的反应条件下得到的结果。Beuther^[1]改用二级反应式作为渣油加氢脱硫反应的动力学公式,使之在以后获得了较多的应用,但它仍然不能解决一次反应式所遇到的问题。

从七十年代开始,一些研究工作又转而对不同原料或一种原料的不同馏份采用不同的反应级数来分别加以处理,如Phillipson^[2]。认为含硫的单体烃的加氢脱硫反应级数对硫化物都在0到1级之间,混合馏份的脱硫反应级数则均大于1。de Bruijn^[3]指出,常压渣油加氢脱硫的反应级数为1.3—1.7,减压渣油则是1.7—1.9。小杉政贤^[4]的研究结果也与此类似:各种重油的加氢脱硫反应级数在1.52到2.63之间。他通过同时进行两种一次反应的模型得到了反应级数与这两种反应速度常数和原料中硫化物浓度的关系式。H. Ozaki^[5]正确地指出了在较苛刻反应条件下渣油加氢脱硫反应级数至今仍研究得很少,用二次式处理这种数据还存在问题,但是他提出的对同一原料在不同温度下脱硫反应级数可从低温时的4.25级变到高反应温度时的1.42级的看法却值得商榷。Yitzahki^[6]将原料及加氢产物都切割成窄馏份,然后分别用一级反应式进行处理,但实际上他所用的数据并没有包括较苛刻的反应条件在内,因此仍然未能解决使用一级反应式时存在的问题。

我们曾根据加氢精制过程转化曲线的特点,提出了一个类二级反应动力学模型,用它可较好地处理从汽油馏份到渣油原料加氢精制过程的动力学数据,在一定程度上解决了上述

1980年1月21日收到。

使用一级或二级反应式时存在的问题^[7]。但是在使用时如模型中参数 b 小于 1, 就不能进行反应速度常数 K 值的计算。为了解决在处理数据时有时会出现的这种情况, 我们又研究出了加氢精制的混合动力学模型, 将在本工作中加以详细报导。

一、类二级反应动力学模型的回顾

在一定反应条件下一般加氢精制过程的转化率与视反应时间关系的特点是转化率 Y 随视反应时间 θ 的增加而增加, 当 θ 达到一定值后再继续上升时, Y 值的增量变得很小, 在 $\theta \rightarrow \infty$ 时, Y 趋近于一个极限值 Y_m , 一般 $Y_m = 1.0$ 。根据这种转化曲线的特点, 我们选用双曲线方程 (1) 来关连 Y 与 θ 的关系数据, 得到较为满意的结果。

$$Y = \frac{\theta}{a + b\theta} \quad (1)$$

式中 θ 为视反应时间, Y 为加氢转化率, a, b 为经验参数。

(1) 式经微分后得

$$-\frac{dc}{d\theta} = \frac{ac_0}{(a + b\theta)^2} \quad (2)$$

由 (1) 还可以得到

$$\frac{\theta}{Y} = a + b\theta \quad \text{及} \quad \frac{\theta}{Y} = \frac{a}{1 - bY} \quad (3)$$

定义极限转化率为 Y_m

$$Y_m = \lim_{\theta \rightarrow \infty} Y = \lim_{\theta \rightarrow \infty} \frac{1}{\left(\frac{a}{\theta}\right) + b} \quad (4)$$

可得

$$Y_m = 1/b, \quad b \geq 1 \quad (5)$$

对应于每一个极限转化率 Y_m 应有一个剩余的杂质浓度即极限浓度 C_m

$$C_m = C_0(1 - Y_m) = C_0(1 - 1/b) \quad (6)$$

C_0 为原料中杂质 (如硫化物) 的浓度。

由 (2) — (5) 式可以得出

$$-\frac{dc}{d\theta} = K(C - C_m)^2 \quad (7)$$

K 为反应速度常数, $K = 1/aC_0Y_m^2$

从 (7) 可以看出: 在加氢精制的特定条件 (温度、压力、催化剂) 下总有一部分杂质 (如硫化物) 还不能被脱除, 即使在 θ 值很大时也是如此。因此反应速度与杂质的有效浓度的平方 $(C - C_m)^2$ 成正比。这样我们就从经验公式 (1) 导出了类二级反应的动力学公式 (7) 并赋予 (1) 式参数 a, b 以物理意义:

$$a = 1/KC_0Y_m^2; \quad b = 1/Y_m \quad (8)$$

考虑到 K 值与反应温度的关系, 最后可得出的类二级加氢精制动力学模型为:

$$Y = Y_m - (A_1 C_0 e^{-E/RT} \theta + b)^{-1}$$

$$Y_m = 1/b; \quad b \geq 1 \quad (9)$$

式中 A_1 为频率因数; E 为视活化能, $\text{J/g}\cdot\text{mol}$; T 为反应温度, $^{\circ}\text{K}$; R 为气体常数。

模型(9)可用以处理已被证明不能用一级或二级反应式处理的动力学数据。例如可很好的处理渣油在钨酸钴催化剂上加氢脱硫时在320—390 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度区域内的实验结果^[5]而不必像原作者那样对每一个反应温度都要求出一个反应级数(见表6)。如将求出的 $1/(Y_m - Y)$ 值对 θ 作图,可得到一组如在图1中所表示的直线束,直线斜率为 KC_0 ,直线在纵坐标上的截距为经验参数 b 与原作者得出的视活化能随反应温度升高而下降的结论相反,在此可用 Arrhenius 方程直接算出视活化能 E 及频率因数 A_1 。由此得到的渣油加氢脱硫类二级反应数学模型为:

$$Y = Y_m - (9.733 \times 10^7 e^{-91347/RT} \cdot \theta + b)^{-1}$$

b 值如表9所示,其值均大于1。

对汽油,瓦斯油馏份,粗苯混合份加氢精制动力学数据用本模型处理也得到较好的结果。

前已指出,在参数 $b < 1$ 时 $Y_m > 1.0$ 不能使用本模型,为了解决 $b < 1$ 时的情况,在本文中又提出了加氢精制过程中的混合动力学模型。

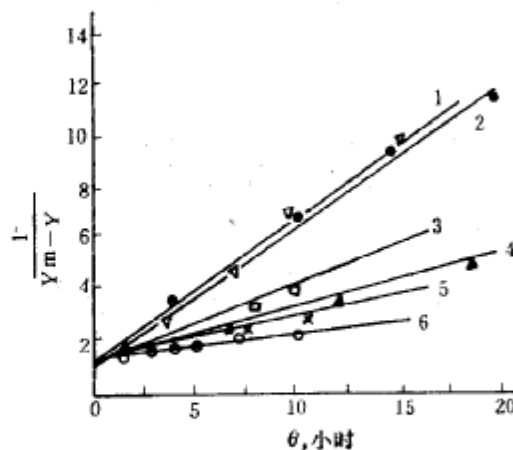


图1 渣油加氢脱硫的类二级反应模型

1—390 $^{\circ}\text{C}$, 2—380 $^{\circ}\text{C}$, 3—360 $^{\circ}\text{C}$, 4—350 $^{\circ}\text{C}$, 5—340 $^{\circ}\text{C}$, 6—320 $^{\circ}\text{C}$

二、混合动力学模型的推导

由于石油加工中的加氢精制过程是一种原料组成和反应情况都很复杂的体系,加上催化剂活性表面的不均匀性使得我们可以把加氢精制的总包反应看成是一级反应和二级反应的综合结果。在不同催化剂上或是使用同一催化剂但反应条件(如温度)差别较大的情况下,这两类反应进行的程度也有所不同,因而表现出的总反应速度也不同。在此可以写出经验动力学公式

$$W_s = \frac{-dc}{d\theta} = K_1 C + K_2 C^2 \quad (10)$$

式中: W_s 为总反应速度; C 为在视反应时间为 θ 时,待脱除杂质(硫、氮化合物)的浓度; K_1, K_2 为一级、二级反应速度常数。

由(10)式可得出混合动力学模型的方程式

$$C = \frac{1}{\left(C_0^{-1} + \frac{K_2}{K_1}\right) e^{K_1 \theta} - \frac{K_2}{K_1}} \quad (11)$$

式中: C_0 为原料所含杂质(硫、氮化合物)的初始浓度; θ 为视反应时间,小时。

$$Y = 1 - \frac{1}{C_0 \left[\left(C_0^{-1} + \frac{K_2}{K_1}\right) e^{K_1 \theta} - \frac{K_2}{K_1} \right]} \quad (12)$$

式中 Y 为对应于视反应时间 θ 之转化率。

(10, 11, 12) 式中 K_1 及 K_2 均为未知, 必须在假定一系列 K_2/K_1 及 K_1 值之条件下算出对应于各视反应时间 θ 的转化率并以在每批实验中由各视反应时间所得出的转化率的计算值 Y_{cmj} 与其实验值 $\bar{Y}_s$ 的差值平方和达到最小作为中断计算的标志:

$$\Sigma (Y_{cmj} - Y_{sj})^2 = SS_{min}.$$

此时得到的 K_1 及 K_2 值即为待求之动力学参数值。将 K_1 及 K_2 代入(12)式即可得到不同视反应时间的转化率计算值 Y_{cmj} 。

很明显, 这种计算已不可能使用手算法, 而必须在电子计算机上进行。为此我们将上述加氢精制反应动力学模型编成程序, 各种原料油的加氢精制实验数据都可以用它进行计算, 计算机可自动给出反应是按那一类动力学规律进行的信息, 并对催化裂化轻柴油的加氢脱氮、直馏粗柴油、减压瓦斯油和渣油的加氢脱硫反应动力学数据进行了处理。

三、处理结果

采用混合动力学模型对一些不能用一级、二级或类二级动力学方程的加氢精制实验数据进行了运算, 得到了较为满意的结果, 求出了一级及二级反应速度常数 K_1 、 K_2 值并由此计算了在不同视反应时间时的总反应速度 W_s , 按一级及二级反应进行的反应速度 W_1 、 W_2 和二者在总反应速度中所占的百分比。

从转化率的计算情况来看, 在各条件下求出的转化率计算值 Y_{cmj} 与实验值 Y_s 的差值很小。

1. 催化裂化柴油在不同催化剂上的加氢脱氮

在100ml连续小型加氢装置上进行了在反应条件为50kg/cm², 360℃氢油体积比500:1的情况下用国产催化裂化柴油考察了在不同空速下几种催化剂加氢脱碱性氮的活性。

原料油的性状见表1

表 1

比重, d ₄ ²⁰	碱氮, ppm	溴价, g/100g	恩 氏 蒸 馏 馏 程 ℃								
			初馏点	5 %	10 %	30 %	50 %	70 %	90 %	95 %	干点
0.8604	71	23.0	200	218	225	247	276	305	336	346	352

采用A、B、C、三种催化剂进行实验, 前两种为工业加氢精制催化剂, C为自制催化剂。

在各催化剂上的实验数据经本文提出的动力数学模型处理后的综合结果见表2, 较详细的结果见表3、4、5及图2、3、4、5。表2也同时列出了用类二级反应模型的处理结果, 可以看出由于参数b值均小于1, 因而这个模型是不适用的。

实验及数据处理结果说明, 从动力学角度看催化裂化柴油在这三种催化剂上的加氢脱氮是有一定差别的, 它表现在以下几个方面:

① A催化剂上的加氢脱氮反应按一级反应动力学规律进行(图2)。而其它两个催化剂则都按一、二级反应同时进行的方式反应。

② 表3、4、5列出了在各催化剂上加氢脱氮总反应速度中一级及二级反应速度所占的比例: 在A催化剂上的总反应速度等于一级反应速度, 在C催化剂上反应时对应于各视反应时间的总反应速度中一级反应速度均占90%以上。

对于B催化剂则除在视反应时间为1左右一点之外在其它视反应时间内一级反应速度所占比例均低于90%，而在78—84%之间，关于这个问题，我们在本文第三部分还要进行分析。

表 2

催 化 剂	A	B	C
反应速度常数比值 K_2/K_1	0	140	80
一级反应速度常数 K_1	10.56	2.34	3.94
二级反应速度常数 K_2	0	327.9	315.4
SS_{min} [即 $\Sigma(Y_{cmi} - Y_E)^2_{min}] \cdot 10^4$	3.225280	10.463985	8.160576
类二级模型参数 a	0.01616	0.1881	0.1009
b	0.9791	0.8598	0.9167

表 3 在A催化剂上实验结果

空速 SV	3.14	2.49	1.97	1.04
视反应时间 $1/SV = \theta$	0.32	0.40	0.51	0.96
转化率 (实验) Y_E	0.960	1.00	0.986	1.00
转化率 (计算) Y_{cm}	0.9654	0.9856	0.9953	1.000
一级反应速度 W_1	2.603×10^{-3}	1.082×10^{-3}	3.530×10^{-4}	2.922×10^{-7}
二级反应速度 W_2	0	0	0	0
总反应速度 W_S	2.603×10^{-3}	1.882×10^{-3}	3.53×10^{-4}	2.922×10^{-7}
$R_1 = (W_1/W_S)100\%$	100	100	100	100
$R_2 = (W_2/W_S)100\%$	0	0	0	0

表 4 在C催化剂上实验结果

空速 SV	3.02	2.46	1.95	0.94
视反应时间 $1/SV = \theta$	0.33	0.41	0.51	1.07
转化率 (实验) Y_E	0.798	0.875	0.915	0.968
转化率 (计算) Y_{cm}	0.8084	0.8616	0.9114	0.9904
W_1	5.377×10^{-3}	3.885×10^{-3}	2.488×10^{-3}	2.689×10^{-4}
$W_2 \cdot 10^{-4}$	5.867	3.053	1.256	0.1469
W_S	5.963×10^{-3}	4.192×10^{-3}	2.614×10^{-3}	2.836×10^{-4}
$R_1\%$	90.16	92.69	95.19	94.82
$R_2\%$	9.84	7.31	4.81	5.12

表 5 在B催化剂上实验结果

空速 SV	2.87	2.54	2.10	1.05
视反应时间 $1/SV = \theta$	0.35	0.39	0.48	0.95
转化率 (实验) Y_E	0.698	0.753	0.826	0.928
转化率 (计算) Y_{cm}	0.7158	0.7515	0.8037	0.9431
W_1	4.739×10^{-3}	4.144×10^{-3}	3.273×10^{-3}	9.484×10^{-4}
W_2	1.342×10^{-3}	1.026×10^{-3}	6.408×10^{-4}	5.378×10^{-5}
W_S	6.081×10^{-3}	5.170×10^{-3}	3.914×10^{-3}	1.002×10^{-3}
$R_1\%$	77.93	80.15	83.63	94.65
$R_2\%$	22.07	19.85	16.37	5.35

2. 渣油的加氢脱硫

Ozaki报导过他在Co-Mo-Al₂O₃催化剂上所进行的渣油加氢脱硫实验及数据处理结果^[5]。他发现用Beuther提出的二级反应方程只能关连反应温度为390℃的数据, 对其它反应温度下的实验结果均不适用。因此他采用了使每一个反应温度都有其自己特殊的反应级数的办法来处理数据, 其结果是反应级数及视活化能值均随反应温度的上升而下降, 反应级数可从低温时之4.56变到高温时之1.42 (见表6)。这是很值得商榷的。我们曾介绍了用类二级反应模型处理反应温度在320—380℃区间的实验结果^[7], 在380—420℃时由于参数 $b < 1$ 故不能再这个方法处理。

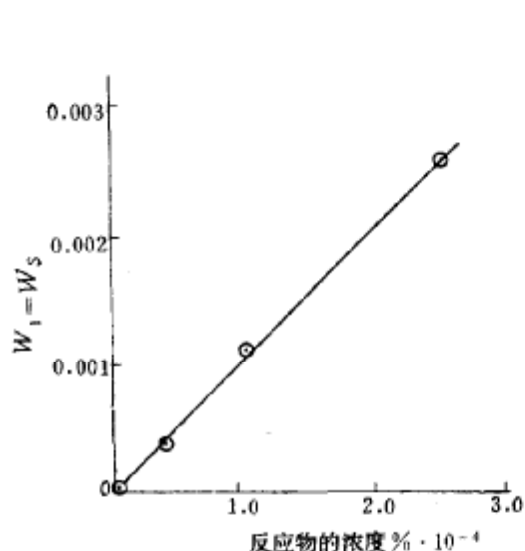


图2 在A催化剂上一级反应速度与生成油中反应物浓度关系
(反应条件: 50kg/cm²氢压, 360℃, 氢油体积比500:1)

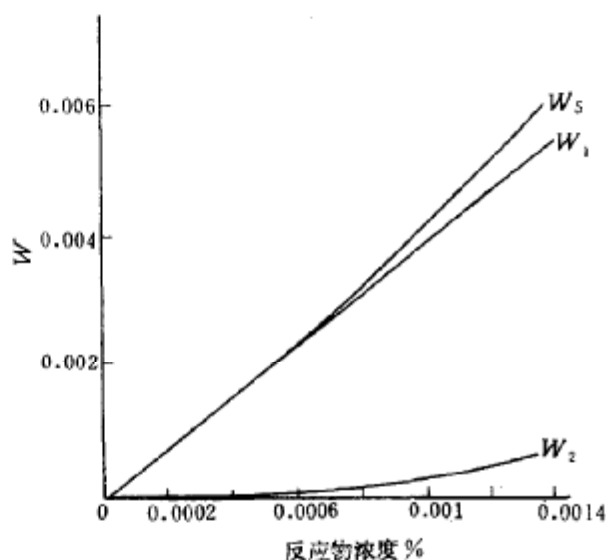


图3 在C催化剂上一级反应速度 W_1 , 二级反应速度 W_2 , 总反应速度 W_S 与反应物浓度的关系
(反应条件: 同图2)

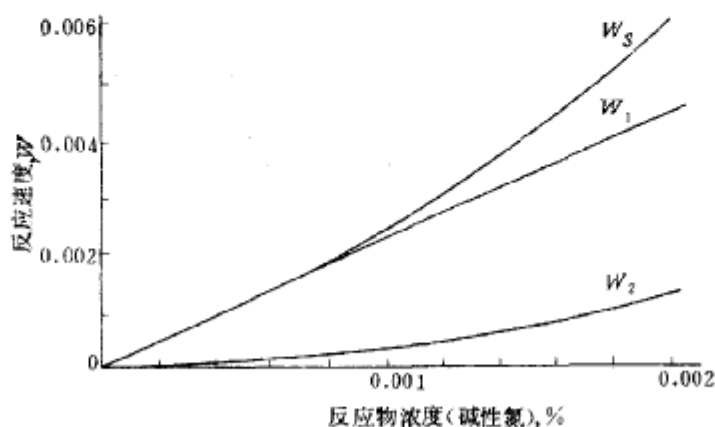


图4 在B催化剂上一级反应速度 W_1 , 二级反应速度 W_2 及总反应速度 W_S 与反应物浓度关系

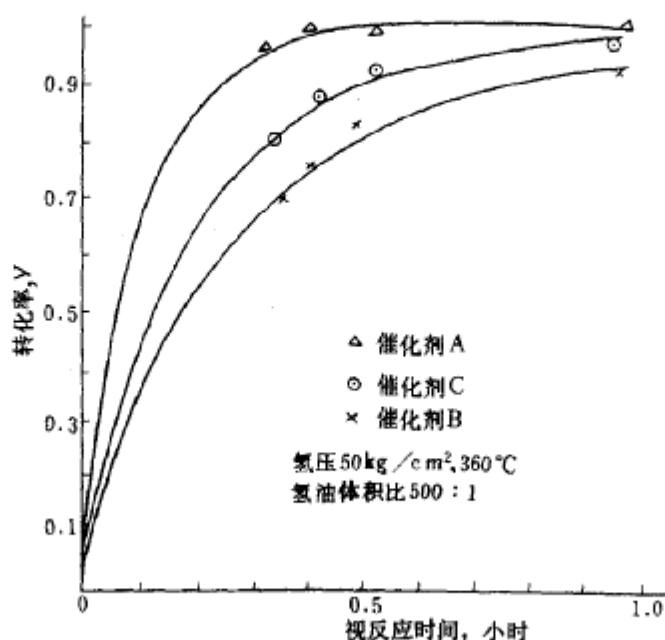


图 5 在各催化剂上转化率与视反应时间关系

表 6 原料渣油性状、反应条件及在各反应温度下的反应级数

科威特常压渣油, d_{4}^{15} 0.9957, S% 重 3.77反应条件: 氢压 120 kg/cm², 氢油体积比 1000:1, 反应温度 320—440 °C, 空速 0.5—3.0

反应温度, °C	320	340	350	360	380	390	410	440
反应级数, n	4.56	2.93	2.58	2.63	2.40	1.97	1.55	1.42

本文用混合动力学模型对这些数据再次处理后, 得出了此模型适用整个 320—440 °C 温度区间的结论, 现将计算结果列于表 7 及图 6、7 中。

在整个反应温度区间内用本法求出之二级反应速度常数 K_2 之自然对数 $\ln K_2$ 与反应温度倒数 $1/T$ (K) 成很好的直线关系, 由此求出之二级反应视活化能值为 113.22 kJ/g·mol (国际)*。同时还作出了在 320—380 °C 温度区间内, 在参数 $b > 0$ 时类二级反应速度常数 K_H 之自然对数 $\ln K_H$ 与 $1/T$ 关系线, 可看出在此区间内它与混合模型中 $\ln K_2 \sim 1/T$ 直线有较为平行的关系, 其视活化能值为 98.68 kJ/g·mol (国际) 两直线斜率的相对差值仅为 13%

混合模型的一级反应速度常数 K_1 与反应温度的关系有着较为复杂的情况: 在参数 $b < 1$ 的温度区间内 $\ln K_1$ 与 $1/T$ 成直线关系, 由此求出之视活化能为 71.12 kJ/g·mol (国际) 略低于二级反应之视活化能值。此时反应基本上是二级反应, K_1 与反应温度 T 没有明显的规律。

在此我们的工作证明了可以用一个统一的混合动力学模型来处理文献 [5] 中整个反应温度区间内的渣油加氢脱硫动力学数据, 而无需像原作者那样赋予每一个反应温度下的结果以一个不同的反应级数。从图 6、7 可以看出, 最后算出之脱硫转化率与实验结果是很接近的。

* 1 kcal/g·mol = 4.1876 kJ/g·mol (国际)

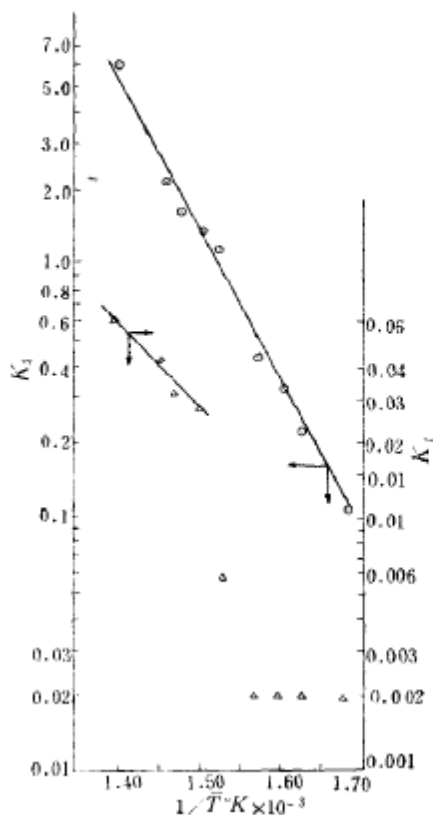


图 6 渣油加氢脱硫过程中一级及二级反应速度常数与反应温度关系

3. 直硫粗柴油的加氢脱硫

对于一组可以用一级反应模型处理的数据也用本法进行了处理。这组数据是含硫直硫粗柴油在Co-Mo-Al₂O₃催化剂上的加氢脱硫实验结果（反应条件为：压力：50kg/cm²、反应温度375℃、氢油比150 l/kg）用混合动力学模型处理，结果表明反应完全按一级反应模式进行（ $K_2/K_1=0$ ），见表 8。

四、混合反应模型与类二级反应模型的关系

现以减压瓦斯油在加氢裂化过程中进行的加氢脱硫反应为例来探讨一下混合反应模型与我们以前提出的类二级反应动力学模型的关系问题，原始实验数据取自文献[8]。

原料油性状如下：

比重 d_4^{20}	S, %重	N_{ppm}	碘 值	350+馏份含量, %重
0.9163	2.16	1000	13.6	90

反应在Co-Mo-Al₂O₃催化剂上进行，反应条件为：压力50kg/cm²，氢油体积比600—1000，反应温度350—450℃。

实验数据及用这两种动力学模型的处理结果见表 9、10及图 8、9。用类二级反应动力学模型处理结果表明，在 350—425℃反应温度区间内参数b均大于1，因而进一步计算了

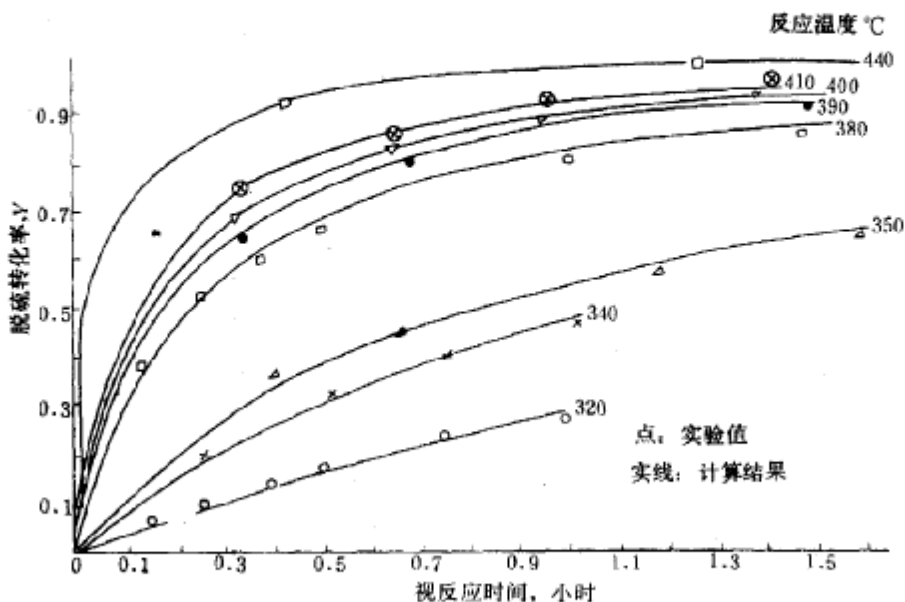


图 7 Ozaki渣油加氢脱硫转化率与视反应时间关系（用混合反应模型处理结果）

各反应温度下反应速度常数 K_H 值及视活化能值 ($E_H=77.62\text{kJ/g}\cdot\text{mol}$ (国际))。

用混合反应动力学模型处理后发现所有 K_2/K_1 的比值都很大,因此二级反应速度在总反应速度中所占比例均在97%以上,只有在反应温度为450℃时 b 值小于1,才在低空速时最低下降到76%。

表 7 渣油加氢脱硫反应数据处理结果汇总

反应温度, ℃	320	340	350	380	390	400	410	440
混合反应模型								
K_2/K_1	55	115	160	190	5	5	5	10
K_1	0.002	0.002	0.002	0.006	0.274	0.326	0.422	0.630
K_2	0.11	0.23	0.32	1.14	1.37	1.63	2.11	6.30
$\Sigma(Y_{E_i}-Y_{cm_i})^2_{min}\cdot 10^4$	11.9372	8.7187	3.2308	4.3913	28.0162	1.8599	1.8779	1.9875
类二级反应模型								
K_H	0.3278	0.4429	0.7104	1.7507				
Y_m	0.6338	0.7910	0.7958	0.9106	—	—	—	—
a	2.0139	0.9571	0.5895	0.1827	0.2016	0.1550	0.1231	0.08878
b	1.5777	1.2642	1.2565	1.0981	0.9495	0.9760	0.9685	0.9751

表 8 直馏粗柴油的加氢脱硫

空速	4.7	3.5	2.4	1.2
视反应时间	0.21	0.28	0.43	0.85
转化率(实验) Y_E	0.540	0.630	0.818	0.953
转化率(计算) Y_{cm}	0.5447	0.6500	0.7935	0.9568

K_2/K_1	K_1	K_2	$SS_{min} \cdot 10^4$	a	b
0	3.71	0	10.3511	0.2356	0.7345

表 9 减压瓦斯油的加氢脱硫动力数据处理汇总

反应温度, ℃	350	380	400	425	450
类二级反应模型					
K_H	2.12	5.85	8.57	10.94	—
a	0.4762	0.1862	0.1294	0.09961	0.06267
b	1.0049	1.0435	1.0533	1.0441	0.9952
Y_m	0.9951	0.9583	0.9494	0.9577	—
混合动力学模型					
K_2/K_1	240	218	246	236	56
K_2	0.96	2.18	2.952	3.776	7.392
K_1	0.004	0.01	0.012	0.016	0.132

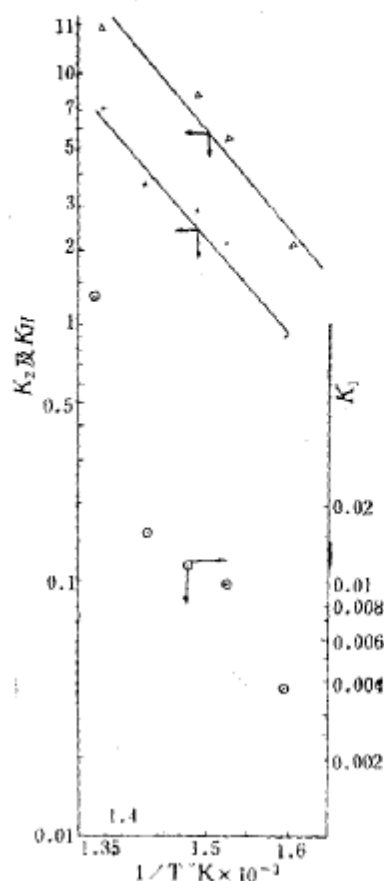


图 8 减压瓦斯油加氢脱硫反应中 $\ln K_2$, $\ln K_H$ 及 $\ln K_I$ 与反应温度关系

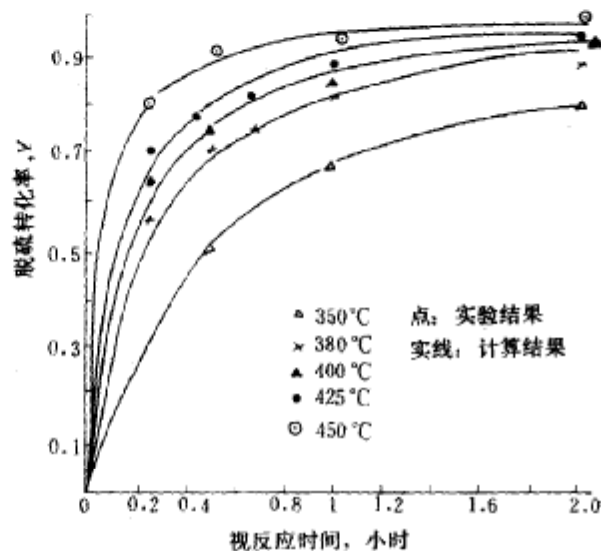


图 9 减压瓦斯油加氢裂化过程中加氢脱硫转化率与视反应时间关系 (混合动力学模型处理结果)

考虑到在450℃时原料油的裂解规律已与反应温度为350—425℃时不同 (见文献〔5〕), 裂化率最高已达80%。此时生成油性状已有了较大变化, 因此在用类二级反应动力学模型计算视活化能时未考虑此点温度之结果。

将用两种模型处理结果进行比较便可看出:

(1) 凡能用类二级反应动力学模型处理的实验结果在混合动力学模型中二级反应速度占总反应速度的97—99%而一级反应速度所占比例极小。

(2) 根据不同模型作出之 $\ln K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ 关系直线基本平行, 由两直线斜率求出视活化能相对差值为13.8%。

(3) 将各反应温度下的脱硫转化率的实验值 Y_{Ei} 与用两个模型计算出的转化率值的差值平方和 $(\sum (Y_{Ei} - Y_{Eci})^2_{m_i n})$ 及 $\sum (Y_{Ei} - Y_{Cii})^2_{m_i n}$ 加以比较 (见表10) 便可看出用类二级反应模型处理时所得 $\sum (Y_{Ei} - Y_{Cii})^2_{m_i n}$ 之值比混合反应模型为小。

我们认为当加氢精制过程的动力学数据用两种模型都可以处理时应根据具体情况决定采用那一种模型, 一般可参考下述原则进行选择:

(1) 若在可比条件下各批实验数据对两种模型都适合时, 可选用类二级反应模型, 这

表 10

反应温度, °C	350	380	400	425
类二级反应模型 $\Sigma (Y_{Et} - Y_{et})_{\min}^2 \cdot 10^4$	0.4330	0.8724	5.803	7.085
混合反应模型 $\Sigma (Y_{Et} - Y_{em})_{\min}^2 \cdot 10^4$	0.6439	10.9624	17.8866	17.3863

个方法比较简单, 在此条件下转化率的计算结果也较为准确。

(2) 在比较不同催化剂活性或在同一催化剂上考察不同反应温度影响时, 得到的数据中若有一批或几批数据不能采用类二级反应处理时则采用混合动力学模型可以进行全面比较。

同一批实验数据能够同时适合于不同模型的情况, 并不是罕见的现象 Y. Bard 及 L. Lapidus 就指出过这种情况 [9]: 对任何一个反应体系较常见的是存在着几个较合适的模型, 经过进一步实验与研究, 有可能得出一个更为正确的模型。从我们提出的两种加氢精制动力学模型来看具有广泛适应性的是混合反应动力学模型。

五、关于加氢精制混合动力学模型的应用问题

在混合反应动力学模型中由于同时存在着两个动力学参数 K_1 及 K_2 , 因而存在着如何利用模型来比较不同催化剂活性及评价催化剂在不同反应条件下的动力学特征问题。

我们发现在不同催化剂上或在同一催化剂上不同反应温度下进行加氢精制反应时所得到的混合反应动力学模型规律可从一级反应速度 W_1 和二级反应速度 W_2 之关系曲线上较清楚的看出 (W_1 为纵座标, W_2 为横座标): 催化剂活性越好或是反应温度越高 (即对应于各视反应时间内反应的转化率越高), 曲线越向二级反应速度 W_2 减少的方向移动而逐渐逼近于表示一级反应速度 W_1 之 Y 轴。现以三个催化剂在催化裂化柴油加氢脱氮过程中的活性比较和减压瓦斯油在加氢裂化过程中的加氢脱硫反应为例, 分别做出它们的 W_1 与 W_2 关系曲线图 (结果见图10), 可以认为, 在一般情况下从此图上可以判断所评价催化剂活性的高低, 即当 $W_1 \sim W_2$ 关系曲线接近于 Y 轴 (W_1) 时活性高。

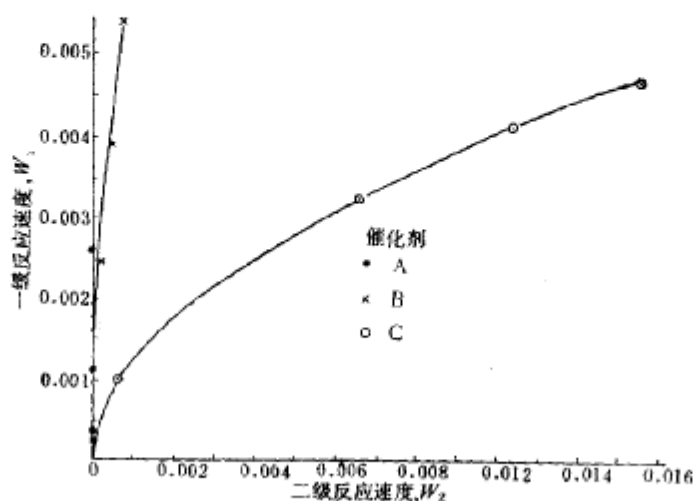


图 10 催化裂化柴油加氢脱氮反应中三种催化剂的 $W_1 \sim W_2$ 关系曲线

根据本文的结果在应用时可将加氢精制混合动力学模型的建立方法归纳如下:

(1) 在一定的反应条件下在某一催化剂上进行加氢精制反应求出在不同视反应时间下之转化率。

(2) 假定一系列 K_2/K_1 及 K_1 值用我们设计之通用电子计算机程序求出对应于 $\Sigma(Y_{Ei} - Y_{Emi})^2$ 之极小值的 K_1 和 K_2/K_1 值, 并分别求出一级及二级反应速度 W_1, W_2 。

(3) 若 K_2/K_1 值为另, 则实验结果服从一级反应动力学规律。

(4) 做不同催化剂或同一催化剂在不同反应温度下之加氢精制反应速度 $W_1 = \phi(W_2)$ 特性曲线, 用于比较催化剂的活性或观察某一催化剂之动力学特性。

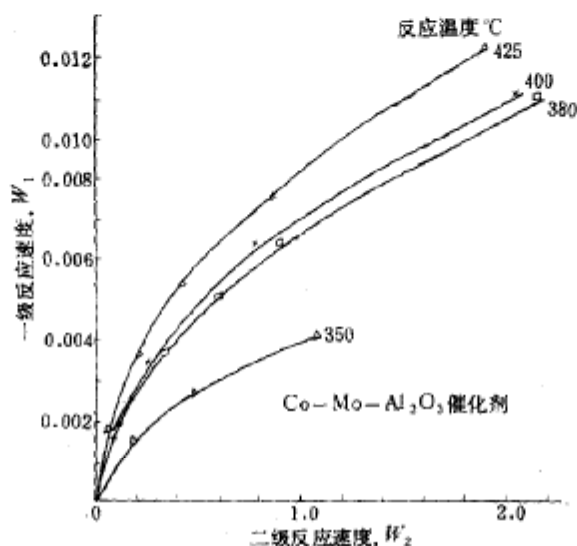


图 11 减压瓦斯油加氢裂化过程中加氢脱硫反应, 一级反应速度 W_1 与二级反应速度 W_2 的关系

符 号 说 明

A_1 ——频率因数	SV ——体积空速, h^{-1}
a ——经验常数	T ——反应温度, $^{\circ}K$
b ——同上	W_1 ——一级反应速度, h^{-1}
c ——原料或生成油中杂质浓度	W_2 ——二级反应速度, h^{-1}
E ——视活化能, $J/g \cdot mol$	W_s ——总反应速度, h^{-1}
K_1 ——一级反应速度常数, h^{-1}	Y ——转化率
K_2 ——二级反应速度常数, h^{-1}	θ ——视反应时间, h^{-1}
K_H ——类二级反应速度常数, h^{-1}	下角标:
R ——气体常数, $8.314 J(绝对) \cdot g \cdot mol^{-1} \cdot ^{\circ}K^{-1}$	o : 原料油浓度
R_1 ——一级反应速度在总反应速度中所占百分数, %	m : 极限的
R_2 ——二级反应速度在总反应速度中所占百分数, %	min : 最小的
SS ——平方和	cc : 计算的(类二级反应模型用)
	cm : 计算的(混合模型用)
	E : 实验的

参 考 文 献

- [1] Beuther, H., 6th World Petroleum Congress(Ⅱ), (1963).
- [2] Phillipson, J., *AIChE Symposium* 68 National Meeting Paper 318, (1971).
- [3] de Bruijn, A., 6th Intern. Congress on Catalysis Paper, 34, (1976).
- [4] 小杉正贤, 丸善石油技报, 第21, 23-30 (1976).
- [5] Oza ki, H., 9th. World Petroleum Congress, 16, 97 (1975).
- [6] Yitzhaki, D., *AIChE. J.* 25[3], 343, (1977).
- [7] 黄志渊, 石油炼制, 第3, 38 (1980).
- [8] Пережигва, И., *ХТТМ*, №10, 15, (1966).
- [9] Bard, Y., *Catalysis Review*, 2, [1], 67-112 (1968).

Kinetic Models for Hydroprocessing of Petroleum Fractions

Huang Zhiyuan

Research Institute of Petroleum Processing

(Abstract)

A mixed kinetic model with a computer program has been proposed for the processing of the hydrodesulphurisation and hydrodenitrogenation experimental data, which can not be treated by first order or pseudo-second order kinetics. A brief review of the author's pseudo-second order kinetic model is also presented.

In the pseudo-second order kinetic model a hyperbolic function of type

$Y = \frac{\theta}{a + b\theta}$ is used to describe the experimental conversion level—reciprocal of

LHSV curves. By defining the extreme value of conversion level Y_m under certain operating conditions and catalyst as $\lim_{\theta \rightarrow \infty} Y = 1/b$, it is possible to transform the above function to the following pseudo-second order kinetic equation,

$$\frac{-dc}{d\theta} = K(C - C_m)^2$$

where

$$K = b^2/a, \quad C_m = C_0(1 - Y_m), \quad b \geq 1$$

and the following model equation is obtained,

$$Y = Y_m - (KC_0 e^{-E/RT} \cdot \theta + b)^{-1}$$

The predicted values of % conversion are in good agreement with the experimental values.

In the case when $b < 1$, the model fails to describe the behaviour of conver-

sion curves kinetically, so a mixed kinetic model is developed by assuming both the first and second order reactions can take place on the catalyst simultaneously. Thus the following kinetic equation is obtained,

$$Y = 1 - \frac{1}{C_0[(C_0^{-1} + K_2/K_1)e^{K_1\theta} - K_2/K_1]}$$

The rate constants K_1 and K_2 can be found on a computer by preassuming a series of K_2/K_1 ratio and K_1 values and then minimizing the sum of squares of the difference between experimental and predicted values of Y .

Generally the mixed kinetic model can be used for a broad range of kinetic data in hydroprocessing. However, in the case of $b > 1$, the pseudo-second order kinetic model seems to be preferred.