

减压蜡油加氢芳烃饱和反应动力学模型研究

张富平^{1,2}, 胡志海¹, 董建伟¹, 李大东¹

(1. 石油化工科学研究院, 北京 100083; 2. 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司)

摘要 针对加氢精制的反应特征, 考察加氢处理工艺条件对减压蜡油加氢芳烃饱和反应过程的影响, 建立减压蜡油加氢芳烃饱和基本反应动力学方程。为扩大应用范围, 详细分析不同原料油性质对芳烃饱和反应活化能的影响, 并建立相应的关联式, 得到一个较完整的减压蜡油加氢芳烃饱和反应动力学模型。验证结果表明, 模型预测值与试验数据吻合较好。

关键词: 芳烃 加氢反应 动力学 模型 预测

1 前言

在加氢裂化生产过程中, 烃类是加氢裂化原料的主体, 原料的烃组成, 特别是芳烃含量对加氢裂化反应产物的性质具有重要影响。作为加氢裂化的主要原料, 减压蜡油(VGO)由于产地不同, 芳烃含量的差异较大。在VGO其它物性相同的情况下, 烃组成的差异会造成加氢裂化反应条件和产品性质的明显差别。

加氢裂化原料中芳烃的吸附常数高于其它烃类, 对裂解反应速率和产品性质都会产生影响。因此在原料进行加氢裂化之前, 需予以精制, 使芳烃加氢饱和, 降低芳烃含量, 而研究减压蜡油加氢芳烃饱和反应动力学模型对于加氢催化剂的开发具有重要的意义。本课题以多种VGO为原料, 采用石油化工科学研究院开发的加氢精制催化剂RN-32, 对芳烃加氢饱和反应动力学进行研究, 建立减压蜡油芳烃饱和反应动力学模型。

2 原料油

减压蜡油(沸程大于350℃的馏分)中的芳烃含量取决于原料来源, 不仅含有单环芳烃, 还有相当比例的双环以上芳烃。本试验选用芳烃含量不同的五种蜡油作为加氢精制原料, 其性质见表1。从表1可以看出, 五种蜡油的芳烃质量分数为19.7%~53.0%。

3 蜡油加氢芳烃饱和反应动力学区的考察

由于受热力学平衡的影响, 在低温高压反应条件下, 芳烃加氢的反应可能为动力学控制; 在高温低压反应条件下, 芳烃加氢的反应可能为热力

表1 试验原料油主要性质

项目	原料 A	原料 B	原料 C	原料 D	原料 E
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.916 6	0.908 1	0.924 2	0.929 4	0.867 5
w(硫), %	2.50	1.10	0.25	3.30	0.86
w(氮)/μg·g ⁻¹	902	871	1 400	775	415
馏程/℃					
初馏点	299	252	278	268	294
50%	443	499	415	465	424
终馏点	550	538	447	517	502
烃组成 ¹⁾ (w), %					
链烷烃	18.8	15.9	10.8	16.9	38.7
总环烷烃	28.2	37.1	52.4	26.1	41.6
总芳烃	53.0	42.3	33.3	50.3	19.7

1) 试验中烃组成数据均是由质谱法测得。

学平衡控制。一般加氢反应条件下, 多环芳烃第一个芳环的加氢反应受动力学控制, 而单环芳烃的平衡常数小, 受热力学平衡控制。当反应温度升高时, 产品中总芳烃的含量下降; 但当温度很高时, 由于受热力学平衡的影响, 继续升高温度反而会降低脱芳率^[1]。

采用原料A, 在体积空速1.07 h⁻¹、氢油体积比1 000、氢分压分别为8.0 MPa和13.0 MPa的条件下, 考察反应温度和压力对芳烃饱和反应的影响, 结果见表2。从表2可以看出, 在氢分压为

收稿日期: 2010-04-07; 修改稿收到日期: 2010-06-01。

作者简介: 张富平(1973—), 男, 高级工程师, 在读博士, 主要从事炼油加氢技术管理及研究工作。

表2 反应温度和压力对芳烃饱和度的影响

反应压力/MPa	精制温度/°C	烃组成(w), %				总芳烃饱和率, %	多环芳烃饱和率, %
		单环芳烃	双环芳烃	多环芳烃	总芳烃		
8.0	390	21.8	5.4	2.2	30.9	41.92	75.28
8.0	400	16.2	4.3	2.1	24.0	54.89	76.40
8.0	405	20.4	6.2	2.3	29.8	47.37	74.16
8.0	410	21.1	6.8	2.5	31.2	41.35	71.91
13.0	390	13.3	2.2	0.9	17.3	67.48	89.89
13.0	400	8.4	1.1	0.5	10.5	80.26	94.38
13.0	405	7.8	1.3	0.5	10.1	81.02	94.38
13.0	410	8.0	1.3	0.6	10.4	79.51	93.26

8.0 MPa 的条件下,总芳烃饱和率先升高后降低,在 400 °C 左右开始下降;在氢分压为 13.0 MPa 的条件下,总芳烃饱和率也是先升高后降低,在 405 °C 左右开始下降。可见,在氢分压 13.0 MPa 下,对于蜡油加氢芳烃饱和反应,其动力学控制区在 405 °C 以下。温度升高,反应转入热力学控制区。因此,在 405 °C 以下进行蜡油加氢芳烃饱和和反应动力学研究。

4 蜡油加氢芳烃饱和反应宏观动力学模型

在一般的加氢反应条件下,芳烃的加氢反应为可逆反应。多环芳烃的加氢反应为每个环顺序加氢,每个环的加氢反应皆为热力学可逆反应。据文献研究,芳烃化合物的加氢反应一般采用 L-H 型反应速率表达式,该方程中考虑了反应物、产物、氢气和硫化物等因素对反应的影响^[2]。由于组成复杂的馏分油各组分的吸附常数难以确定,因此文献 [3] 中馏分油加氢芳烃饱和反应动力学方程多采用总芳烃含量为一级或一级可逆的反应动力学方程。因此本课题建立 n 级反应速率方程,将环数不同的芳烃反应活性的不确定性和差异性归结到反应的级数上,这是对复杂的芳烃饱和反应过程的一种简化方法。

$$\frac{dC_A}{dt} = -KC_A^n \quad (1)$$

氢分压、氢油比的影响被包含在反应速率常数 K 中。一般情况下表示如下:

$$K = K'P^\alpha(H/O)^\beta \quad (2)$$

式中, C_A 为总芳烃质量分数,%; t 为反应时间, h; K 为加氢芳烃饱和反应速率常数(包含氢分压、氢油比影响因素); n 为总芳烃的反应级数; K' 为芳烃饱和反应速率常数; P 为氢分压, MPa; H/O 为

氢油体积比; α 为氢分压指数; β 为氢油体积比指数。其中 K' 采用 Arrhenius 方程求得。

$$K' = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

式中, A 为指前因子或频率因子; E_a 为加氢芳烃饱和反应表观活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(K·mol); T 为反应温度, K。

4.1 体积空速对总芳烃含量的影响及芳烃饱和反应级数的确定

采用原料 A, 在反应温度 370 °C、氢分压 13.0 MPa、氢油体积比 1 000 的反应条件下,考察体积空速对芳烃饱和反应的影响,结果见表 3。从表 3 可以看出,体积空速对芳烃饱和反应的影响很大,随着体积空速的增大,总芳烃饱和率明显下降。

表3 不同体积空速下芳烃含量的变化

体积空速/h ⁻¹	总芳烃质量分数, %	总芳烃饱和率, %
基准	17.5	57.33
基准 × 1.50	28.5	46.43
基准 × 1.82	34.8	34.59
基准 × 2.00	36.0	18.05

将式(2)带入式(1),得到包含氢分压和氢油比影响的加氢芳烃饱和反应速率方程为:

$$-dC_A/dt = K'C^n P^\alpha (H/O)^\beta \quad (4)$$

用微分法求反应级数:首先作出 C_A 与 t 的关系曲线,求得 dC_A/dt ;在式(4)两边取对数,绘制 $\ln(-dC_A/dt)$ 与 $\ln C_A$ 的关系图,得一直线,由于氢分压和氢油比是常数,因此其斜率即为反应级数 n 。采用表 2 数据,用该方法处理,得到蜡油馏分油加氢芳烃饱和反应级数 $n=1.01$,近似于一级,相关系数为 0.992 7。

4.2 温度对总芳烃含量的影响及芳烃饱和反应活化能的确定

采用原料 A, 在氢分压 13.0 MPa、体积空速

1.07 h⁻¹、氢油体积比 1 000 的反应条件下,考察温度对芳烃饱和反应的影响,结果见表 4。从表 4 可以看出,随着反应温度的升高,总芳烃含量逐渐降低,总芳烃饱和率逐渐上升。这主要是由于温度的升高,加快了芳烃饱和的反应速率。

表 4 不同温度下芳烃含量的变化

反应温度/℃	总芳烃质量分数, %	总芳烃饱和率, %
基准	45.8	13.91
基准 +10	38.4	27.82
基准 +20	28.5	46.43
基准 +30	13.6	74.44
基准 +35	10.0	81.20
基准 +40	9.7	81.77

对于一级反应,式(4)两边积分可得:

$$K' = \ln(C_{Af}/C_{Ap})LHSV P^{-\alpha}(H/O)^{-\beta} \quad (5)$$

将式(3)代入式(5)得:

$$A \exp(-E_d/RT) = \ln(C_{Af}/C_{Ap})LHSV P^{-\alpha}(H/O)^{-\beta} \quad (6)$$

对式(6)两边取对数得:

$$\ln[\ln(C_{Af}/C_{Ap})] = -E_d/RT - \ln(LHSV) + \alpha \ln P + \beta \ln(H/O) \quad (7)$$

式中, C_{Ap} 为产品总芳烃质量分数,%; C_{Af} 为原料总芳烃质量分数,%; $LHSV$ 为体积空速 ($LHSV=1/t$), h⁻¹。

将表 4 中不同温度下的芳烃数据代入式(7),将 $\ln[\ln(C_{Af}/C_{Ap})]$ 与 $1/T$ 作图,由于不同温度下试验时,氢分压、氢油比、空速为常数, A 为常数,因此其斜率即为 $-E_d$,可确定原料 A 的加氢芳烃饱和反应活化能为 237.88 kJ/mol,相关系数为 0.981 7。

4.3 氢分压对总芳烃含量的影响及氢分压指数的确定

在加氢精制过程中,提高反应的氢分压(或氢浓度),有利于芳烃的加氢反应。采用原料 A,在反应温度 370 °C、体积空速 1.07 h⁻¹、氢油体积比 1 000 的反应条件下,考察氢分压对芳烃加氢饱和反应的影响,结果见表 5。从表 5 可以看出,氢分压对芳烃饱和反应的影响很大,随着氢分压的升高,总芳烃含量逐渐降低,总芳烃饱和率逐渐提高。这主要是由于芳烃饱和反应是体积减小的反应,提高压力可以促进芳烃饱和反应向正方向进行,提高了芳烃饱和率。

表 5 不同氢分压下的芳烃变化

氢分压/MPa	总芳烃质量分数, %	总芳烃饱和率, %
基准	44.7	15.98
基准 +2	41.1	22.74
基准 +5	34.6	34.96
基准 +7	29.8	43.98

对式(5)两边取对数,则有:

$$\ln[\ln(C_{Af}/C_{Ap})] = \ln K' - \ln(LHSV) + \alpha \ln P + \beta \ln(H/O) \quad (8)$$

将表 5 中不同氢分压下的芳烃数据代入式(8),以 $\ln[\ln(C_{Af}/C_{Ap})]$ 对 $\ln P$ 作图,得到一条直线,其中空速、氢油比、 K' 为常数,其斜率为 α ,即为氢分压指数。得到动力学表达式中氢分压指数为 1.937 9,相关系数为 0.999 1。

4.4 氢油体积比对总芳烃含量的影响及氢油体积比指数的确定

4.4.1 氢油体积比对总芳烃含量的影响 当体积空速和压力一定时,氢油比对反应的影响主要体现在对反应体系中氢分压的影响上。采用原料 A,在反应温度 370 °C、体积空速 1.07 h⁻¹、氢分压 13.0 MPa 的条件下,考察氢油比对芳烃饱和反应的影响,结果见图 1。由图 1 可见,在氢油体积比小于 1 600 时,总芳烃含量随着氢油体积比的提高而逐渐降低,这主要是由于氢油体积比越高,反应体系中的氢分压也越高,对反应有利,芳烃加氢饱和反应逐渐增多。在氢油体积比大于 1 600 时,随氢油体积比的增加,总芳烃含量开始上升,这主要是由于单位时间内流过催化剂床层的气体量增加,流速加快,反应物在催化剂床层里的停留时间缩短,反应时间减少,以致芳烃饱和率有所降低。

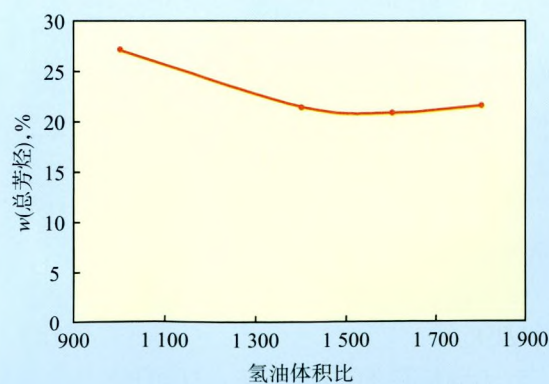


图 1 总芳烃含量随氢油体积比的变化趋势

4.4.2 芳烃饱和反应氢油体积比指数的确定 氢油体积比在 1 600 前后,氢油比的增加对总芳烃含量影响趋势不同,因此确定氢油比指数时,选择氢油体积比在 1 600 以下进行试验。

采用原料 A,在反应温度 370 °C、体积空速 1.07 h⁻¹、氢分压 13.0 MPa 的反应条件下,考察氢油比对芳烃饱和反应的影响,结果见表 6。采用上述同样的处理方法,得到总芳烃饱和和氢油比指数为 0.540 2,相关系数为 0.944 8。

5 原料性质对芳烃加氢饱和反应的影响

5.1 原料油性质对芳烃饱和率的影响

使用 RN-32 催化剂,在体积空速 1.07 h⁻¹、氢

表 6 不同氢油体积比下的芳烃含量变化

氢油体积比	总芳烃质量分数, %	总芳烃饱和率, %
基准	34.2	35.71
基准 +200	32.6	38.72
基准 +600	29.5	44.55
基准 +800	26.0	51.13

分压 13.0 MPa、氢油体积比 1 000 的条件下,对原料 B, C, D 进行芳烃饱和反应试验,得到不同原料油加氢饱和后的芳烃含量和芳烃饱和率,结果见表 7。

表 7 不同原料油芳烃变化

温度/°C	原料 B		原料 C		原料 D	
	w(总芳烃), %	总芳烃饱和率, %	w(总芳烃), %	总芳烃饱和率, %	w(总芳烃), %	总芳烃饱和率, %
基准	36.5	13.7	30.0	10.0	44.9	10.7
基准 +10	33.2	21.5	22.9	31.2	41.0	18.5
基准 +20	22.8	46.1	21.5	35.4	31.2	38.1

5.2 芳烃饱和反应活化能与原料油物化性质的关系

指前因子或频率因子 A ,其意义是指活性分子在催化剂活性中心上有效碰撞的量,即指催化剂上的活性位的浓度,在催化剂相同的情况下它随原料油不同而变化,因此需要求出适合于各种性质相近原料油的 A 值。通过不同原料的反应结果,调整 A 值,使四种原料数据拟合的相关系数之积最大。即获得性质相近的不同原料的 A 值(近似)。

对式(6)两边取对数得:

$$\ln[\ln(C_{Af}/C_{Ap})P^{-\alpha}(H/O)^{-\beta}LHSV/A] = -E_a/RT \quad (9)$$

令 $Y = \ln[\ln(C_{Af}/C_{Ap})P^{-\alpha}(H/O)^{-\beta}LHSV/A]$, $W = -E_a/R$,则问题变为, $W(1/T)$ 的最小二乘拟合,调整各种原料油的加氢芳烃饱和和动力学数据,并调整 A 值,使各原料油数据拟合的相关系数之积最大。确定 $A = e^{11}$ 。

综上所述,可确定加氢芳烃饱和反应宏观动力学模型为:

$$e^{11} \exp(-E_a/RT) P^{1.9379} (H/O)^{0.5402} = \ln(C_{Af}/C_{Ap}) LHSV \quad (10)$$

对不同原料油进行 $Y=W(1/T)$ 的最小二乘拟合,求得各原料的活化能数据见表 8。

为使模型适应不同原料,对比不同原料油

表 8 不同原料油的活化能及相关系数

样品	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	相关系数
A	237.88	0.998 2
B	238.31	0.966 3
C	238.94	0.837 5
D	239.61	0.986 9

的物化性质,选择原料油 50% 馏出温度、原料油 90% 馏出温度、原料油、密度、原料芳烃含量作为关联参数。将芳烃饱和反应活化能与上述性质进行关联得到活化能与原料物性的函数如下:

$$E_a = C_{Af}^{-0.49} d^{4.24} X^{-4.66} Z^{5.31} + 229 \quad (11)$$

式中, d 为原料油密度, g/cm³; X 为原料油 50% 馏出温度, °C; Z 为原料油 90% 馏出温度, °C。

6 减压蜡油加氢芳烃饱和模型的验证

模型验证的原料油选用与模型建立的原料 A 总芳烃含量差别较大的原料 E 进行模型验证,原料油 E 的性质见表 1。验证试验在原有装置上进行,使用原有的催化剂,反应条件与模型建立使用条件相同。验证试验结果与模拟结果对比数据见表 9。从表 9 可以看出,相同条件下,模型预测计算得到总芳烃饱和率为 72.29%,试验总芳烃饱和率为 73.29%,误差均低于 10%。说明减压蜡油加

氢芳烃饱和模型预测值与试验数据具有较好的吻合性,具有实际应用价值。

表9 减压蜡油加氢芳烃饱和模型预测与试验数据的对比

项 目	总芳烃质量分数, %	总芳烃饱和率, %
预测值	11.72	72.29
试验数据	11.30	73.29

7 结 论

(1) 考察温度、压力、空速、氢油比等操作条件对蜡油加氢芳烃饱和反应的影响,建立加氢芳烃饱和反应宏观动力学模型为:

$$e^{11} \exp(-E_a/RT) P^{1.9379} (H/O)^{0.5402} = \ln(C_{Af}/C_{Ap}) LHSV。$$

(2) 考察原料油性质对芳烃加氢饱和反应的

影响,确定不同原料油活化能与原料性质的关联式为: $E_a = C_{Af}^{-0.49} d^{4.24} X^{-4.66} Z^{5.31} + 229$ 。

(3) 蜡油加氢芳烃饱和反应宏观动力学模型预测值与试验数据具有较好的吻合性,具有实际应用价值。

参 考 文 献

- [1] 王建平,翁惠新. 柴油深度加氢脱芳反应影响因素的分析[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(8):45-48
- [2] Sapre, A V, Gates B C. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: the reaction networks[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1981, (20): 68-73
- [3] 张全杰,杨军,徐会春,等. 柴油加氢脱芳技术的研究[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(9):36-39

STUDY ON THE KINETIC MODEL FOR HYDROSATURATION OF AROMATIC HYDROCARBON IN VGO

Zhang Fuping^{1,2}, Hu Zhihai¹, Dong Jianwei¹, Li Dadong¹

(1. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083;

2. SINOPEC Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd.)

Abstract Based on the reaction characteristics of hydrotreating process, the effect of process conditions on the hydro-saturation of aromatic hydrocarbon in VGO feed was investigated and a basic kinetic equation of aromatic hydrocarbon hydro-saturation was proposed. In order to extend the application of this equation, the effect of various VGO feeds on the activation energy of hydro-saturation reactions was studied and corresponding empirical correlations were obtained. Finally, a better kinetic model for hydro-saturation of aromatic hydrocarbon in VGO was set up, and the validated result showed that the calculated value agreed well with the test datum.

Key Words: aromatic hydrocarbon; hydrogenation reaction; kinetics; model; prediction

简 讯

日本开发超级乳化工艺使生物柴油生产成本降低 25%

日本神奈川大学的 Kazuo Tajima 研究团队于 2010 年 8 月 26 日宣布,开发出一种新的超级乳化工艺,可用于生物柴油生产,而无需净化过程,因而可降低成本 25%。据

估算,用该工艺生产的生物柴油,成本约为 20 日元/L,与现有生物柴油生产工艺相比,可减少 CO₂ 排放 5%。

新的工艺涉及形成三相乳化液,无需添加常规乳化时所需要的表面活性剂。被乳化的生物柴油通过将柴油和麻疯树油与纳米尺寸(30 ~ 50 nm)的蓖麻油微滴相混合而制取。得到的稳定的乳化液具有良好的燃烧性质,可减少 CO₂、氮氧化物(NO_x)和颗粒物排放。通过麻疯树油的反酯化处理,这种生物柴油的生产不会产生甘油副产物。这种燃料已在 2 t 级别商业化柴油汽车上进行试用,满罐油一次可行驶 120 km。

[章文摘译自 Chemical Engineering, 2010-08-26]