

# 渣油催化裂化反应集总动力学模型的研究

任 杰

(抚顺石油学院石油化工系)

翁惠新 刘馥英

(华东理工大学石油加工研究所)

## 提 要

应用集总理论, 将渣油催化裂化反应系统归并为减压渣油、重燃料油、轻燃料油、汽油和气体+焦炭, 又将减压渣油、重燃料油、轻燃料油分为烷基碳、环烷碳和芳香碳, 提出了渣油催化裂化反应的物理模型。考虑到碱性氮中毒、重芳环吸附和生焦引起时变失活的影响, 通过催化裂化反应实验和参数估计, 测定反应速率常数和活化能参数, 建立了可以预测产品分布的渣油催化裂化反应十一集总动力学模型。

## 前 言

在原油重质化的同时, 石油产品的需求结构却日益轻质化, 这种矛盾推动了渣油催化裂化的发展。多年来, 人们在催化裂化的催化剂研制、装置设计、操作等方面已经做了大量的工作, 积累了丰富的经验<sup>[1~2]</sup>。用经验方法确定设计方案和操作条件是可行的, 但不是最优的。本工作应用集总理论确定反应系统的集总方案, 同时考虑到重芳烃吸附、碱性氮中毒和生焦对催化剂活性的影响, 通过实验和参数估计, 建立渣油的催化裂化反应动力学模型, 为渣油催化裂化装置的设计和优化操作提供依据。

## 一、实 验 方 法

### 1. 反应原料

催化裂化反应实验所用的原料有 3 种轻燃料油、3 种重燃料油和 5 种减压渣油。对轻、重燃料油, 应用 n-d-M 法测定其结构族组成。对减压渣油, 通过平均分子量测定、元素分析和氢谱核磁共振波谱分析, 采用改进的 B-L 法<sup>[3]</sup>测定其结构族组成。反应原料的化学组成和物性数据列于表 1。

### 2. 反应产物的分析

催化裂化反应产物包括液体产物、气体产物和焦炭。采用日本 GC-14A 型气相色谱仪进行分析, 结合 C-R4A 型色谱数据处理机的模拟蒸馏计算, 测定液体产物的组成。色谱固定相为 2% Dexil-300 GC/Chromosorb W。

反应生成的气体中含有一定量的  $C_5$  及  $C_5$  以上的组分, 这些组分计入汽油内。采用 102G 型气相色谱仪分析气体产物的组成。色谱固定相为 3% Apiezon M/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 。

表 1 反应原料的化学组成与物性数据  
Table 1 Composition and Physical Property of Charge Stock

		Light fuel oil	Heavy fuel oil	Vacuum residue
Boiling range (K)		477~623	623~773	>733
Refractive index		$n_D^{20}$ : 1.4591~1.4769	$n_D^{70}$ : 1.4565~1.4839	$n_D^{70}$ : 1.4612~1.5282
Specific gravity		$d_4^{20}$ : 0.8205~0.8550	$d_4^{70}$ : 0.8180~0.8699	$n_D^{70}$ : 0.8298~0.9825
Molecular weight		226~237	375~396	693~982
Basic N content (m%)		—	—	0~0.291
Structural group composition (m%)	C <sub>P</sub>	52.4~73.8	59.1~76.3	59.3~90.7
	C <sub>N</sub>	17.1~29.3	13.3~25.2	6.4~16.6
	C <sub>A</sub>	9.1~16.5	10.4~15.8	2.9~24.0

采用无锡高速分析仪器厂 HV-2 型高速自动定碳仪测定沉积在催化剂表面上的焦炭。

3. 催化裂化反应实验

采用小型固定流化床催化裂化反应装置<sup>[4]</sup>分别对轻燃料油、重燃料油和渣油进行催化裂化反应实验。对轻、重燃料油，反应实验比较容易进行。对减压渣油，由于其粘稠和容易结焦，不易直接进行催化裂化反应。本工作以重燃料油为基础油，与减压渣油按 1：1 比例得到的混合油作为催化裂化反应的原料。反应条件为：温度 733~793K，重量空速 6.3~17.6h<sup>-1</sup>，油剂接触时间 1~10min。

实验所用催化剂为工业装置中的 CRC-1 型分子筛平衡催化剂。该催化剂的微活性、碳含量、比表面积和孔体积分别为 63、0.18%、93.8m<sup>2</sup>/g 和 0.18ml/g。

二、渣油催化裂化反应物理模型的确定

催化裂化过程由于涉及的组分多，反应复杂，因而其反应动力学的研究就显得十分困难。自 Aris<sup>[5,6]</sup>、韦潜光<sup>[7,8]</sup>等提出集总（Lumping）理论后，催化裂化反应动力学出现了转机。70 年代中期，Weekman 等<sup>[9,10]</sup>在三集总模型的基础上成功地开发了十集总动力学模型。该模型能较好地预测各种原料油的产品分布，具有较好的适应能力。由于它是以蜡油为原料开发的，因而应用于渣油催化裂化时还有一定的局限性。

如果采用十集总模型的集总方法开发渣油催化裂化动力学模型，反应网络会变得很复杂，原料分析工作很难进行，给动力学模型的实验研究和模型的工业应用带来很大的困难。本工作应用集总方法对渣油催化裂化反应系统进行分析，认为不同沸程的馏分具有不同的反应性能，各馏分平均分子的烷基、环烷环和芳香环具有不同的反应特性。这样将渣油催化裂化反应系统归并为减压渣油、重燃料油、轻燃料油、汽油和气体+焦炭；而减压渣油、重燃料油和轻燃料油又分为烷基碳、环烷碳和芳香碳。这样就形成渣油催化裂化十一集总反应体系。对各集总的反应步骤进行简化处理，认为减压渣油、重燃料油和轻燃料的芳香碳不生成汽油；这

3个馏分的烷基碳、环烷碳和芳香碳遵循互不作用规律。由以上集总分类和反应步骤的简化处理,可确定渣油催化裂化的物理模型(反应网络),如图1所示。

假设图1所用反应步骤均为一级不可逆反应,考虑到重芳烃吸附的影响,可由连续性方程和反应速率方程推得模型的基本方程式:

$$\frac{da_i}{dx} = \frac{1}{1 + K_A(C_{AH} + C_{AR})} \cdot \frac{\rho}{S} k_i a_i \quad (1)$$

式中  $a_i$  ——集总  $i$  的浓度, mol lump  $i$ /g;

$x$  ——无因次反应器长度,即相对距离;

$K_A$  ——重芳环吸附平衡常数;

$C_{AH}$ ,  $C_{AR}$  ——重燃料油和渣油中芳环的重量百分率;

$\rho$  ——反应器中物料密度, kg/l;

$S$  ——重量空速, kg oil/kg cat/h;

$k'_i$  ——某反应速率常数, (kg cat/l) $^{-1} \cdot h^{-1}$ 。

在催化裂化反应过程中,结焦引起催化剂失活。结焦失活对各反应的影响没有选择性,且失活程度取决于催化剂的停留时间,以时变失活函数  $\phi(tc)$  表示,关系式为:

$$\phi(tc) = \frac{1}{1 + \beta tc^\gamma} \quad (2)$$

式中  $tc$  ——油剂接触时间, h;

$\beta$ ,  $\gamma$  ——失活常数,其值<sup>[9,10]</sup>为  $\beta = 162.15$ ,  $\gamma = 0.76$ 。

此外,碱性氮化合物会使酸性裂化催化剂中毒,可用失活函数  $f(N)$  表示:

$$f(N) = \frac{1}{1 + k_N N/W} \quad (3)$$

式中  $N$  ——油剂接触时间  $tc$  内所接触的碱性氮量, g;

$k_N$  ——碱性氮吸附系数, (g basic N/g cat) $^{-1}$ ;

$W$  ——催化剂重量, g。

当原料油中碱性氮含量很低或剂油比较高时,碱性氮的影响可以忽略不计<sup>[11~13]</sup>。

同时考虑生焦和碱性氮中毒对催化剂活性的影响,各反应速率常数可表示为:

$$k'_i = k_i \phi(tc) f(N) \quad (4)$$

将式(4)代入式(1),并对式(1)用矩阵形式表示为如下模型基本方程式:

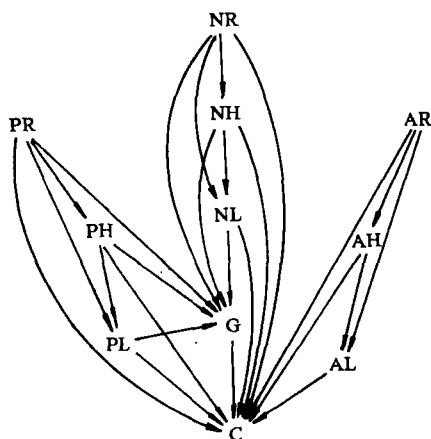


图1 反应物理模型

Fig. 1 Reaction physical model

- PL——Paraffinic carbon, m% (n-d-M method), 477~623K;  
 NL——Naphthenic carbon, m% (n-d-M method), 477~623K;  
 AL——Aromatic carbon, m% (n-d-M method), 477~623K;  
 PH——Paraffinic carbon, m% (n-d-M method), 623~773K;  
 NH——Naphthenic carbon, m% (n-d-M method), 623~773K;  
 AH——Aromatic carbon, m% (n-d-M method), 623~773K;  
 PR——Paraffinic carbon, m% (n-d-M method), >773K;  
 NR——Naphthenic carbon, m% (n-d-M method), >773K;  
 AR——Aromatic carbon, m% (n-d-M method), >773K;  
 G——G lump ( $C_5 \sim 477K$ );  
 C——C lump ( $C_1 \sim C_4 + \text{coke}$ );  
 PL+NL+AL——Light fuel oil (477~623K);  
 PH+NH+AH——Heavy fuel oil (623~773K);  
 PR+NR+AR——Vacuum residue (>773K)。

$$\frac{da}{dx} = \frac{1}{1 + K_A(C_{AH} + C_{AR})} \frac{\rho \phi(tc) f(N)}{S} k_a \quad (5)$$

式中  $a$ ——组分向量, mol lump i/g;

$k$ ——速率常数矩阵,  $(\text{kg cat/l})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

### 三、反应动力学参数的测定

对模型基本方程式, 利用各实验条件下的催化裂化反应结果, 采用 Guass-Newton 法或 Marquadt 法进行参数估计, 确定反应速率常数和活化能。在参数估计过程中, 用下式作为拟合优度:

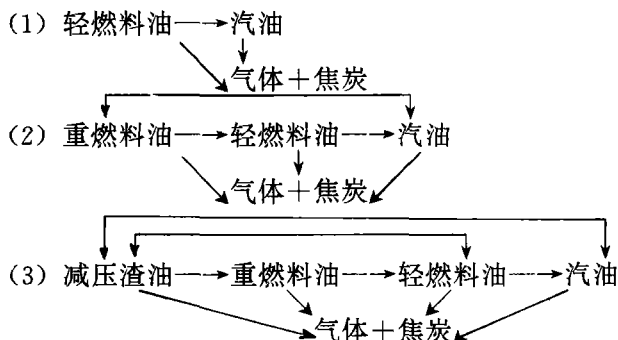
$$f = \sqrt{\frac{\sigma_G^2 + \sigma_C^2 + 0.3(\sigma_L^2 + \sigma_H^2)}{N_D - N_P}} \quad (6)$$

式中  $f$ ——拟合优度;

$\sigma_G$ ,  $\sigma_C$ ,  $\sigma_L$  和  $\sigma_H$ ——分别为汽油、C 集总、轻燃料油和重燃料油产率的实验值与计算值的残差平方和。

#### 1. 反应速率常数的测定

图 1 给出反应网络中含有 25 个速率常数。利用统计理论发展起来的参数估计方法和有限的实验数据, 一次求取众多的参数, 容易因参数之间相关而产生多值现象。本工作根据催化裂化反应不可逆的特点, 自下而上分三步测定反应网络的速率常数。



首先, 利用轻燃料油反应实验数据测定汽油和轻燃料油反应的 6 个速率常数, 以这些参数为已知, 通过重燃料油反应实验确定重燃料油反应的 8 个速率常数。然后, 以渣油为原料进行催化裂化反应, 通过参数估计, 测定减压渣油反应的 11 个速率常数。在 753K 下反应速率常数的测定结果列于表 2。

#### 2. 活化能参数的测定

为了使模型能够预测不同温度的反应结果, 必须确定各反应的活化能参数。逐一测定各反应的活化能参数, 不仅实验工作量大, 而且也没有必要。本工作应用 Weekman 等<sup>[10]</sup>的处理方法, 将图 1 反应网络的 25 个反应划分为 7 组, 每组反应具有相同的活化能参数。

在 4 个温度下进行不同条件的渣油催化裂化反应, 利用实验数据进行参数估计, 求得模型的活化能参数 (见表 3), 完成了反应动力学参数的测定工作, 建立了渣油催化裂化反应十一集总动力学模型。

在各实验条件下, 用所建模型计算反应的产率, 所得结果为计算值。通过比较模型计算

值与实验值，考察动力学参数的可靠性，见图 2。由图 2 可知，气体+焦炭、汽油、轻燃料油和重燃料油产率的计算值与实验值比较接近，说明所建模型能很好地拟合实验数据，所得动力学参数比较可靠。

表 2 反应速率常数  
Table 2 Rate Constants

C lump formation reactions	$K_{GC}=8.11\times10^2$ $K_{NLC}=20.98\times10^2$ $K_{PHC}=5.56\times10^2$ $K_{AHC}=60.61$ $K_{NRC}=177.82\times10^2$	$K_{PLC}=26.31\times10^2$ $K_{ALC}=0.034$ $K_{NHC}=19.19$ $K_{PRC}=97.62\times10^2$ $K_{ARC}=63.18\times10^2$
G lump formation reactions	$K_{PLG}=176.4\times10^2$ $K_{PHG}=358.55\times10^2$ $K_{PRG}=121.36\times10^2$	$K_{NLG}=134.11\times10^2$ $K_{NHG}=3.54\times10^2$ $K_{NRG}=171.79\times10^2$
LFO formation reactions	$K_{PHPL}=83.83\times10^2$ $K_{AHAL}=503.99\times10^2$ $K_{NRNL}=104.04\times10^2$	$K_{NHNL}=77.57\times10^2$ $K_{PRPL}=412.15\times10^2$ $K_{ARAL}=1.97\times10^2$
HFO formation reactions	$K_{PRPH}=454.66\times10^2$ $K_{ARAH}=153.56\times10^2$	$K_{NRNH}=222.2\times10^2$
Average absolute error (G lump), m%	1.86	
Average absolute error (C lump), m%	1.19	
Average absolute error (LFO), m%	2.32	
Average absolute error (HFO), m%	2.71	

Unit:  $(\text{kg cat}/\text{m}^3)^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

表 3 活化能参数估计结果  
Table 3 Estimation of Activation Energy

Reaction	Activation energy (J/mol)
C lump formation reactions from PH, PL, NH, NL	77957.96
C lump formation reactions from AH, AL	64492.59
LFO and gasoline formation reactions from HFO	18422.15
C lump formation reactions from gasoline	78011.94
HFO, LFO and gasoline formation reactions from vacuum residue	19035.11
C lump formation reactions from PR, NR	20617.92
C lump formation reactions from AR	1352.69
Average absolute error (G lump), m%	1.83
Average absolute error (LFO), m%	2.51
Average absolute error (C lump), m%	1.78
Average absolute error (HFO), m%	2.67

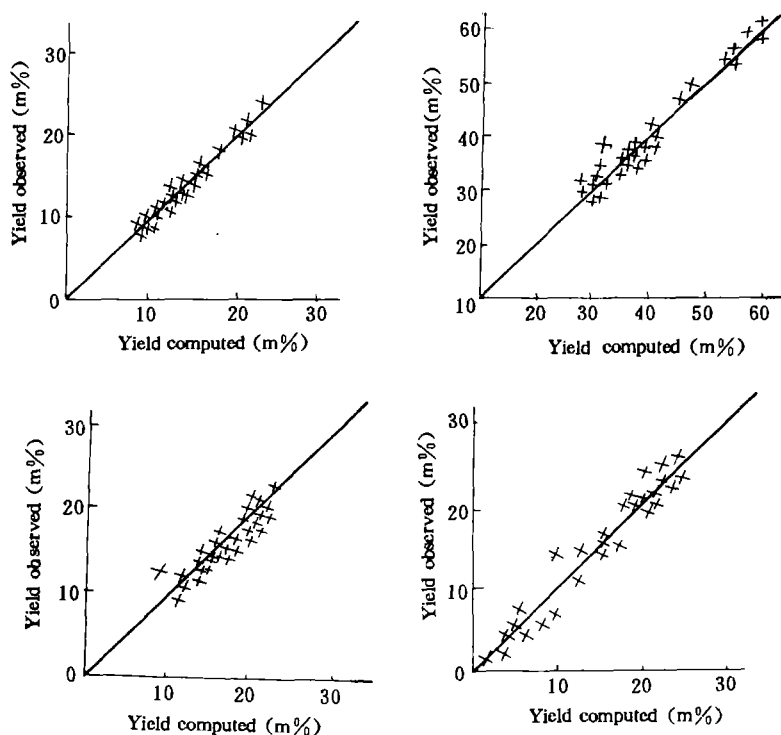


图 2 产率实验值与计算值的比较

Fig. 2 Comparison between observed yields and computed yields

(a) C lump; (b) Gasoline; (c) LFO; (d) HFO.

## 四、模型的预测能力

为了考察模型的预测能力, 选用与确定动力学参数所用反应原料化学组成相差较大的大庆减压渣油饱和烃混合油和胜利炼油厂减压渣油混合油作为原料油进行实验, 从而得到反应产率。在这些实验条件下, 再用所建模型进行计算, 得到反应产率的预测值。两者结果列于表 4。从比较可知, 预测值与实验值相当吻合, 说明所建模型可为渣油催化裂化装置的优化提供必要的依据。

## 结 论

(1) 在确定渣油催化裂化反应十一集总物理模型的基础上, 以轻燃料油、重燃料油和渣油为原料, 用分子筛平衡催化剂进行催化裂化反应实验, 采用自下而上分步测定的方法, 通过参数估计测定了反应网络的 25 个反应速率常数。

(2) 将反应网络划分为 7 组反应, 通过实验和参数估计, 测定它们的活化能参数, 建立了渣油催化裂化反应十一集总动力学模型。

(3) 所建模型能较好地拟合实验数据, 具有良好的预测能力, 可为渣油催化裂化装置的

优化提供必要的依据。

表 4 模型预测值与实验值的比较

Table 4 Comparison between Observed Yields and Model Predictive Yields

Feedstock	Temperature (K)	Contact time (min)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	HFO (m%)		LFO (m%)		G (m%)		C (m%)	
				Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.
DQM	753	1.25	17.86	9.63	8.34	19.66	16.51	59.34	60.65	11.58	14.50
	753	1.25	19.87	7.59	8.99	18.87	16.92	61.66	58.87	11.89	13.05
	753	3.00	19.80	18.53	16.23	23.12	19.38	48.24	45.32	7.30	9.91
SLM	753	2.50	12.32	23.92	21.95	16.59	19.85	33.71	35.42	12.34	11.10
	753	1.00	15.90	15.55	12.24	21.11	20.55	48.51	48.08	14.07	14.74
	753	1.25	11.92	11.77	11.94	22.82	21.21	45.77	49.68	14.96	15.99
	773	2.00	13.30	21.44	19.10	16.86	20.21	36.74	38.41	14.95	13.11
	743	4.00	9.83	25.08	23.15	16.96	19.57	30.03	31.81	14.10	15.43

DQM refers to the mixture of Daqing vacuum residue saturate and Shengli heavy fuel oil;

SLM refers to the mixture of Shengli Refinery vacuum residue and Shengli heavy fuel oil.

(本文收到日期 1992 年 12 月 19 日)

参 考 文 献

[1] Zandana, O. J., "Proceedings of NPRA Annual Meeting", 1982; AM-82-61  
[2] Busch, L. E. et al., Oil & Gas J., 80 (2), 1982; 82  
[3] 梁文杰等, 石油炼制, (4), 1982; 40  
[4] 翁惠新等, 化学反应工程与工艺, 3 (4), 1987; 9  
[5] Rutherford, A. et al., Phil. Trans. Roy. Soc. London, (A 260), 1966; 351  
[6] Rutherford, A. et al., Arch. Rafion. Mech. Anal., 27 (5), 1968; 356  
[7] Wei, J. et al., Ind. Eng. Chem., Fund., 8 (1), 1969; 114  
[8] Wei, J. et al., Ind. Eng. Chem., Fund., 8 (1), 1969; 124  
[9] Weekman, V. W. Jr., et al., AIChE J., 16, 1970; 397  
[10] USP 3960707  
[11] Reif, H. E. et al., Petrol. Refiner., 40 (5), 1961; 237  
[12] Voltz, S. E. et al., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 11, 1972; 261  
[13] Solemon, M. et al., AIChE J., 22 (4), 1976; 701

INVESTIGATION OF THE LUMP KINETIC MODEL FOR RESIDUE  
CATALYTIC CRACKING REACTION

Ren Jie

(Department of Petrochemical Technology, Funshun Petroleum Institute)

Weng Huixin      Liu Fuying

(Research Center of Petroleum Processing, East China University of Chemical Technology)

Abstract

The purpose of this work is to develop a lump kinetic model for residue catalytic crack-  
ing reaction. The kinetic model consists of eleven lumped species, i. e. paraffinic carbon

( $>773\text{K}$ ), naphthenic carbon ( $>773\text{K}$ ), aromatic carbon ( $>773\text{K}$ ), paraffinic carbon ( $623\text{--}773\text{K}$ ), naphthenic carbon ( $623\text{--}773\text{K}$ ), aromatic carbon ( $623\text{--}773\text{K}$ ), paraffinic carbon ( $477\text{--}623\text{K}$ ), naphthenic carbon ( $477\text{--}623\text{K}$ ), aromatic carbon ( $477\text{--}623\text{K}$ ), gasoline and C lump (gas + coke). The kinetic model also incorporates the effect of nitrogen poisoning, aromatic ring adsorption, and time dependent catalyst decay. By the experimental data over a wide range of reaction conditions, the rate constants and activation energy parameters of the model have been measured by parameter estimation. The investigation indicates that the eleven lump kinetic model for residue catalytic cracking has the capability of predicting well the product distribution for various feedstocks. It is possible for the model to be used to provide basis for commercial units optimization of residue catalytic cracking.