

研究与开发 (285 ~ 293)

一种基于结构导向集总的延迟焦化动力学模型

田立达, 沈本贤*, 刘纪昌

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用22个新结构向量描述渣油分子, 构建了7 004种渣油分子集总, 结合模拟退火算法提出了一种模拟计算渣油分子组成的方法。制定了92条反应规则用以描述渣油延迟焦化的分子反应行为。在对工业化延迟焦化工艺进行一定程度简化和假设的基础上, 建立了一个用以预测延迟焦化产物分布的结构导向集总模型。比对模型预测结果与小试试验结果发现, 用建立的模型预测不同原料在不同工艺条件下的延迟焦化产物分布可靠性较好。模型计算结果表明, 焦化温度上升10℃, 液体收率平均提高2.5个百分点, 相当于原料 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 提高0.15; 循环比下降0.15, 液体收率平均提高3.5个百分点, 相当于原料残炭值下降5个百分点; 反应压力下降0.03 MPa, 液体收率平均提高0.6个百分点。

关键词:延迟焦化; 结构导向集总; 动力学模型; 液体收率; 原料性质

中图分类号:TE 624.3*2 **文献标识码:**B **文章编号:**1009-0045(2012)04-0285-09

即使略微提高延迟焦化装置的液体产品收率就可带来可观的经济效益。目前提高延迟焦化装置液体产品收率的方法主要有改善原料性质、改善工艺操作条件、改善工艺流程和加入助剂4种^[1-2]。由于具体生产情况不同, 一套装置往往只采用其中一种方法, 因而很难在同一套装置上对比这几种方法的影响效果。由于各装置一般都不轻易改变原料性质, 所以要想分析原料性质对液体收率的影响效果就更加困难。建立延迟焦化产物收率预测模型是实现这种分析的一个可行方法。焦化反应是复杂的, 现有延迟焦化产物预测模型受到适应性的限制, 不足以完全分析这几种方法对提高液体收率的效果^[3-6]。本工作先采用结构导向集总方法^[7-9]建立了一个延迟焦化结构导向集总模型, 进而利用建立的模型研究分析了改善原料性质和操作条件对提高延迟焦化液体收率的效果, 获得了满意结果。

1 结构导向集总模型的建立

1.1 原料组成模拟

结构导向集总方法与传统集总方法的最大区别在于集总划分方式。传统集总方法将具有同一类性质的分子划分为集总, 集总的数量有限。结构导向集总方法将具有相同分子片段的

分子划分为集总, 集总的数量大为扩展。同时, 由于分子片段的数目有限, 因而并没有很大程度地增大模型的复杂性。这些分子片段被定义为结构向量。只需22个如图1所示的结构向量就可描述减压渣油等重质油品的分子组成。

运用结构导向集总方法建立动力学模型的首要前提是用结构向量描述分子组成。由于不可能将渣油的分子组成分析清楚, 所以需要渣油的分子组成进行模拟。在不考虑侧链碳数的前提下, 本工作假设渣油分子由92种单核种子分子和46种多核种子分子组成。在每种种子分子上添加0~50个侧链亚甲基($-\text{CH}_2-$), 并略去一些不现实的集总分子后形成7 004种分子集总。本工作假设任何渣油都是由这7 004种分子集总构成的。渣油的性质之所以会有所不同, 是因为这7 004种分子集总的相对含量不同。这92种单核种子分子如图2所示。

收稿日期: 2012-02-14; 修回日期: 2012-03-28

基金项目: 国家重大基础研究(973计划)项目(项目名称: 石油资源高效利用的绿色可持续化学/石油资源的分子鉴别和转化规律认识; 项目编号: 2006 CB 202501)

作者简介: 田立达(1985—), 男, 浙江杭州人, 博士研究生, 主要从事重质油加工的模拟计算研究。已发表论文5篇。

* 通讯联系人。

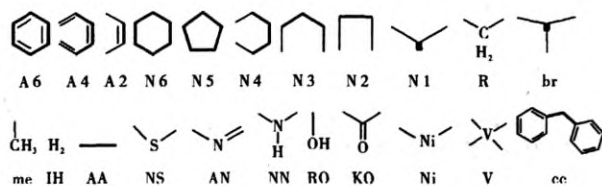


图1 结构向量

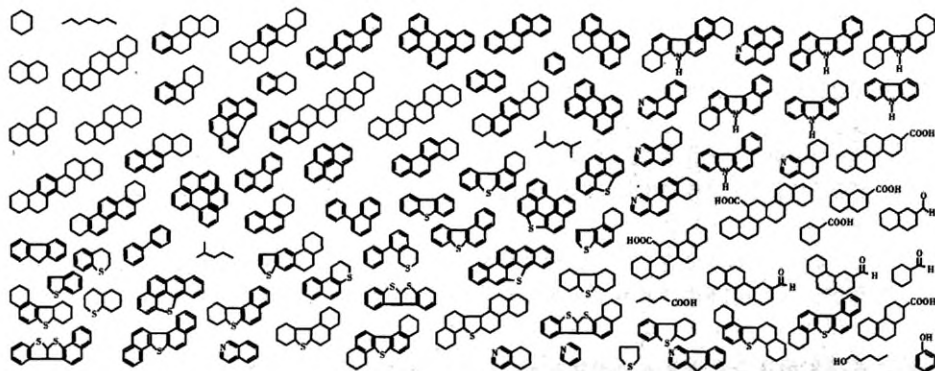


图2 单核种子分子

要想完成渣油分子组成模拟,还需要计算各分子集总的相对含量。本工作采用图3所示的

方法计算各分子集总的相对含量。

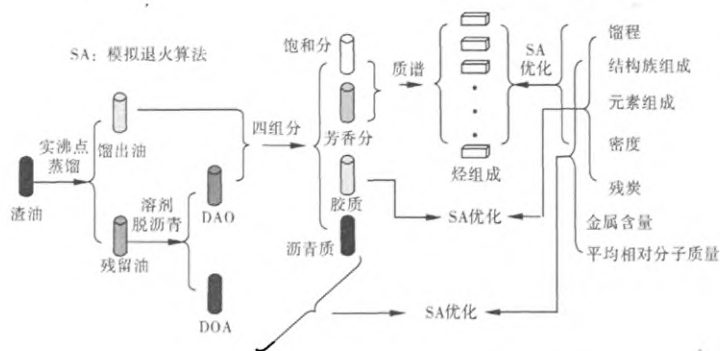


图3 分子集总相对含量计算方法

采用图3所示的方法分离后,原料渣油被切割成数十个组分,每个组分有若干种分子集总。均可从埃克森美孚公司提供的分子集总性质数据库获取每种分子集总的基本性质,这样就可根据馏程和相对分子质量等分布数据确定每一组分中的分子集总数目。在一定限制条件下,各相对含量的值可以被随机调整。如果各种物理性质的计算值与实验测定值足够接近,则这些值被认为是相对含量的优化值。

模拟退火算法 (Simulated Annealing Algorithm) 是一种启发式随机搜索算法,尤其适用于处理随机数问题,可作为这种计算的优化算法^[10]。模拟退火算法计算框图如图4所示。可用图3右边所示的一些物理性质来构建模拟退火算法的目标函数,其中密度由总质量除以总体积计算,总体积由单个分子集总体积加和计算,单个分子集总体积由该分子集总的相对分子质量除以其密度计算,密度由数据库获取。馏程由

分子组成沸点及其相对含量计算。

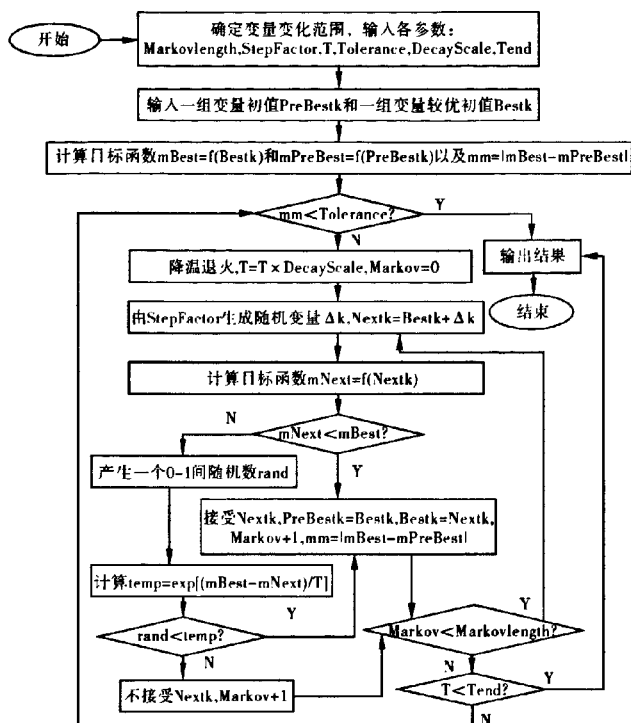


图4 模拟退火算法计算框图

需要说明的一点是,采用上述方法求得各分子集总的相对含量值并不是惟一解,但偏差并不大,而且算得模拟原料的各性质与测定值十分接近,因而可认为是同一种原料。计算获得的延迟焦化最终产物分布虽略有偏差,但均与实验值十分接近。

1.2 分子反应行为模拟

分子反应行为模拟的目的是模拟一个时间周期内渣油分子在延迟焦化环境下的反应行为,由时间周期初的分子组成计算时间周期末的分子组成,模拟过程如图5所示。

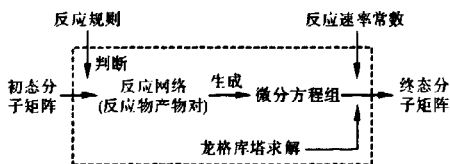


图5 分子反应行为模拟过程

通过反应规则对初态分子矩阵进行逐一判

断可以建立该分子矩阵的反应网络,并以反应物产物对的形式记录到计算机中。本工作假设所有反应均为一级不可逆反应^[11]。由反应网络可方便地生成一个由一阶线性常微分方程组成的微分方程组。如果知道各步反应的速率常数,便可用龙格库塔法计算微分方程组的数值解,从而获得一段反应时间之后的终态分子矩阵。

反应规则包括反应物选择规则和产物生成规则2部分。反应物选择规则解决分子集总是否能发生反应的问题,产物生成规则解决分子集总发生反应后生成什么产物的问题。为描述渣油分子的延迟焦化反应行为,本工作制定了92条反应规则,一些典型反应规则如表1所列。

基于过渡态理论,可用公式(1)计算反应速率常数^[12],

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta E}{RT}\right), \quad (1)$$

式中 k_B 为波尔兹曼常数, h 为普朗克常数, T 为

温度, R 为理想气体常数, ΔS 为反应前后的熵变, ΔE 为反应能垒。由于同类反应经历的反应途径相似, 所以可认为每类反应的动力学参数基本相同, 只是由于分子结构的不同而有细微差别。这种细微差别可以用结构向量来表示。简单反应的 ΔS 和 ΔE 可由 Materials Studio 软件直接计算得到。复杂反应的和可以回归成结构向量的函数, 用简单反应的和回归函数参数后计算得到。

这样的回归计算有时候并不十分准确, 还需要用公式(2)对反应速率常数进行修正,

$$k' = k(1 + \delta), \quad (2)$$

式中 k, k' 分别为修正前、后的反应速率常数, δ 为速率修正指数。可认为每类反应的速率修正指数是相同的。本工作用 16 组不同条件下、不同原料延迟焦化小试试验结果来调整这些修正指数。

表1 典型反应规则

反应类型	反应物选择规则	产物
(1) 单核分子断侧链(全断)	$[(A6 > 0) \vee (N6 > 6) \vee (N5 > 0)] \wedge (R > me + KO) \wedge (A6 < 10) \wedge (N6 < 10)$	产物 1: $R_1 = R - me - KO, br_1 = (br - 1) \times (br > 0),$ 其余全为 0 产物 2: $R_2 = me + KO, br_2 = 0,$ 其余全不变
(2) 多核分子裂解(第一连接处)	$[fix(rem(cc, 100)/10) = 3] \vee [fix(rem(cc, 100)/10) = 2]$	产物 1: $R_1 = rem(R, 100) + rem(cc, 10),$ $me_1 = rem(me, 10) + 1,$ $cc = 0,$ 其余 $X_1 = rem(X, 10)$ 产物 2: $R_2 = fix(R/100), IH_2 = fix(IH/10) + 1,$ $CC_2 = fix(cc/100),$ 其余 $X_2 = fix(X/10)$
(3) 单核分子脱氢缩合	$(A6_i < 10 \wedge N6_i < 10) \wedge (A6_i > 0) \wedge (A6_i + A4_i + A2_i \geq N6_i + N4_i)$	产物 1: $IH_1 = 1,$ 其余全为 0, 产物 1×2 产物 2: $N1 = N1_1 + N1_2 + 2; R = R_1 + R_2 - 2;$ $me = me_1 + me_2 - 2,$ 其余两者之和
(4) 单核链烃二烯和环烃双烯合成	规则 1: $(A6_1 + N6_1 + N5_1 = 0) \wedge (IH_1 = -1)$ 规则 2: $(A6_2 < 10 \wedge N6_2 < 10) \wedge (N6_2 + N4_2 > 0) \wedge (IH_2 = -1)$	$N6 = N6_2, N4 = N4_2 + 1, R = R_1 + R_2 - 4,$ $HI = -1, br = 0, me = me_2 + (R_1 = 5),$ 其余两者之和

1.3 焦化反应过程模拟

要用程序化的模型模拟复杂的延迟焦化过程, 需要对延迟焦化反应过程进行一定程度的简化和假设。延迟焦化是一个连续进料、连续出料过程, 不太适合用结构导向集总方法计算。因而主要假设是用很多个短时间间歇过程来代替连续过程。为了计算方便, 另一个重要假设是认为各股物流的分子组成是均匀分布的。本工作采用图 6 所示的方法模拟延迟焦化的反应

过程。

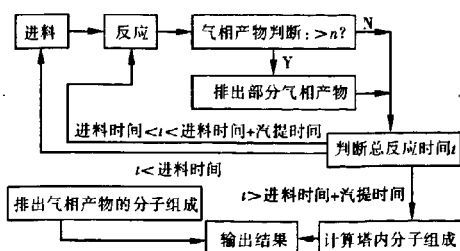


图6 延迟焦化反应过程模拟

在图6中, n 代表系统可允许的最大气体量, 他受装置条件和操作条件限制。模型认为反应只在间歇过程内发生。每个间歇过程按图5由初态分子组成计算终态分子组成。每个间歇过程结束后判断此时的气体量。按图6判断是否排出产物以及是否继续进料, 直至得到最终的产物分子矩阵。经过产物划分后就可由最终产物分子矩阵获得焦化产物分布。

1.4 验证模型的可靠性

为验证模型预测的可靠性, 需要比对延迟焦化小试试验结果和模型预测结果。本工作在 DVS-JHJL-1130 型延迟焦化及产物精馏装置

上采集试验数据, 在自行编制的延迟焦化结构导向集总模型软件上采集模型计算数据。小试试验装置如图7所示。软件界面如图8所示。



图7 延迟焦化小试试验装置

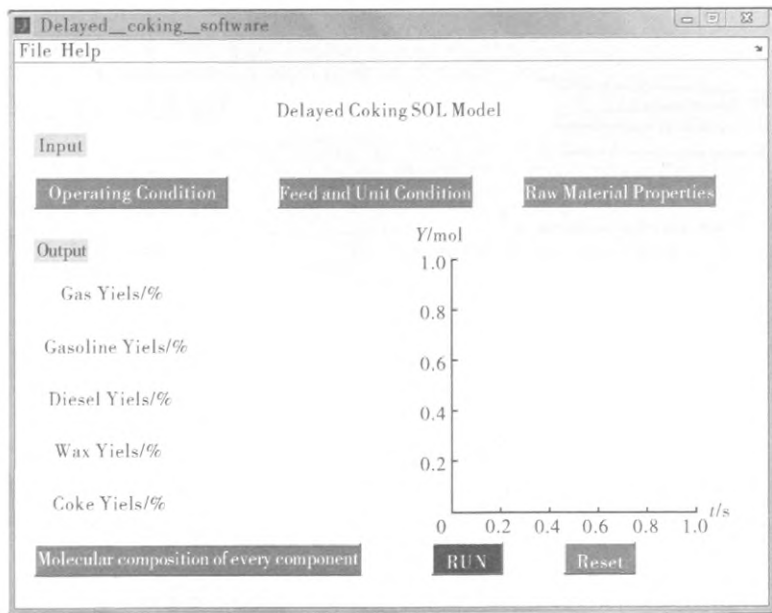


图8 延迟焦化结构导向集总模型程序界面

建立模型的主要目的是预测延迟焦化产物分布。影响产物分布的主要因素有原料性质、反应温度、反应循环比和系统压力。本工作采用保证其中3个因素不变, 改变另1个因素的方法来考察模型预测的可靠性。模型预测结果与试验结果比对如图9至图12所示。反应温度为480℃, 反应压力为0.18 MPa, 循环比为0.3时原料对模型预测结果和试验结果的影响如图9所示。

采用4[#]原料, 反应压力为0.15 MPa, 循环比为零时, 反应温度对模型预测结果和试验结果的

影响如图10所示。

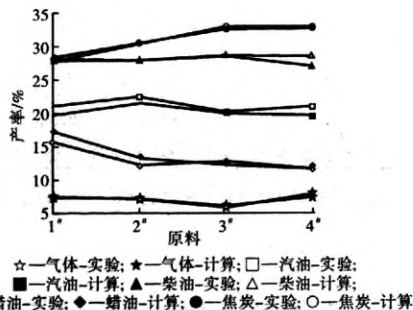


图9 原料不同时模型预测结果与实验结果对比

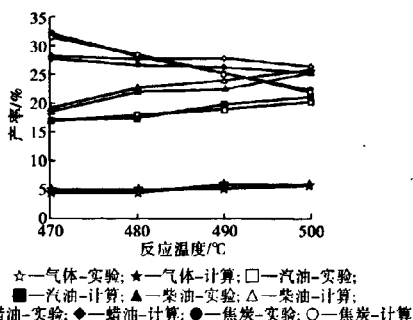


图10 反应温度不同时模型预测结果与实验结果对比

采用4[#]原料,反应温度为480℃,循环比为零时,反应压力对模型预测结果和试验结果的影响如图11所示。

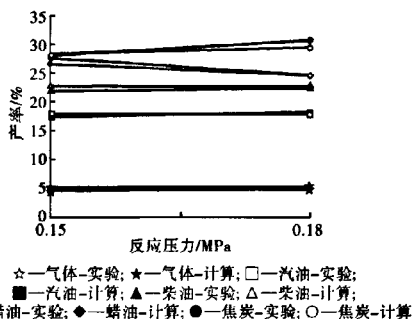


图11 反应压力不同时模型预测结果与实验结果对比

采用4[#]原料,反应温度为480℃,反应压力为0.15 MPa时,循环比对模型预测结果和试验结果的影响如图12所示。

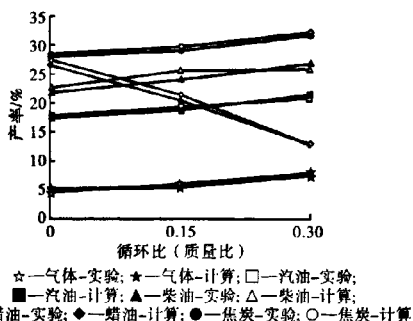


图12 循环比不同时模型预测结果与实验结果对比

由图9至图12可以看出,无论在何种条件下,模型预测结果与小试试验结果均比较接近。可以认为模型预测结果是可靠的。

2 应用模型预测各方法提高液体收率的效果

目前,提高延迟焦化液体收率的方法主要有改善原料性质、改善工艺条件、改变工艺流程及加入助剂4种。对结构导向集总模型而言,后2种方法改变的是模型的建立过程,而前2种方法只改变模型的输入条件。本工作主要分析前2种方法提高延迟焦化液体收率的效果。

由于已经证明应用结构导向集总模型预测延迟焦化产物分布是可靠的,所以应用结构导向集总模型计算采用上述方法提高延迟焦化液体收率的效果可节省实施试验研究所需的时间和降低资金投入。

2.1 改善原料性质

模型计算固定的操作参数 原料渣油的基本性质如表2所列,进料流速为900 g/h,水流速度为20 g/h,焦炭塔体积为4 L,进料时间为3 h,气提时间为2 h。

表2 原料渣油的基本性质

项目	参数	项目	参数
元素质量分数/%		组分质量分数/%	
C	87.17	饱和分	21.25
H	10.97	芳香分	40.78
N	0.77	芳碳率	0.28
S	0.26	康氏残炭/%	19.60
O	0.83	20℃密度/(kg·m ⁻³)	1 002
Ni	10.932×10 ⁻³	平均相对分子质量	1 175
V	6.118×10 ⁻³		

模型计算可变的操作参数 焦炭塔入口温度为480,490,500℃;焦炭塔顶压力为0.15,0.18 MPa;循环比(TPR-1)为0,0.15,0.3;饱和分(没有芳烃类结构向量和杂原子结构向量的单核分子集总)质量分数为17.18%,21.25%,26.4%;稠环芳香分(在除饱和分分子之外的单核分子集总中芳环数远大于环烷环数的部分)质量分数为17.5%,22.19%,29.04%; $n(H)/n(C)$ 为1.47,1.51,1.58;Ni,V总(卟啉分子集总中的Ni或V)质量分数为136.57×10⁻⁶,170.5×10⁻⁶,221.24×10⁻⁶;残炭(结构导向集总方法规定^[13])质量分数为17.72%,19.6%,22.51%;芳碳率为0.25,0.28,0.30;密度为981,993,1 002 kg/m³。

反应温度为500℃,反应压力为0.15 MPa,循

环比为0.15时,改变原料性质对延迟焦化液体收率提高效果的影响如表3所列。

表3 原料性质改变时延迟焦化的液体收率

原料性质	液体收率/%	气体收率/%	焦炭收率/%
$w(\text{饱和分})/\%$			
17.18	67.82	6.81	25.37
21.25	68.13	7.47	24.40
26.44	68.62	8.11	23.27
$w(\text{稠环芳香分})/\%$			
17.50	69.61	7.64	22.75
22.19	68.13	7.47	24.40
29.04	66.51	7.28	26.21
$n(\text{H})/n(\text{C})$			
1.47	66.87	7.93	25.20
1.51	68.13	7.47	24.40
1.58	70.52	7.18	22.30
$w(\text{Ni} + \text{V}) \times 10^6$			
136.57	70.85	6.93	22.22
170.50	68.13	7.47	24.40
221.24	63.70	8.28	28.02
$w(\text{残炭})/\%$			
17.72	70.78	7.23	21.99
19.60	68.13	7.47	24.40
22.51	64.23	7.88	27.89
芳碳率			
0.25	69.25	7.19	23.56
0.28	68.13	7.47	24.40
0.30	66.52	7.54	25.94
密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$			
981	71.07	7.09	21.84
993	69.45	7.34	23.21
1 002	68.13	7.47	24.40

表3中各种原料性质的改变是通过改变分子集总的相对含量实现的。改变时,以原料渣油的分子集总相对含量组成为基础,不涉及该性质的分子集总含量保持不变,涉及该性质的分子集总含量同步变化。改变某种性质会使其涉及的分子集总相对含量发生变化,这种变化有可能带来其他性质发生改变,从而影响对液体收率提高效果的分析。本工作忽略这种影响。

由表3可以看出,残炭、镍、钒含量对液体收率的影响比较明显。原料性质改变对液体收率影响的共同点是原料芳碳数越少,液体收率就越高。一般认为在原料中加入高芳油会使液体收率增加。由结构导向集总模型的计算分析可以看出,事实上对提高液体收率起决定性作用的是

高芳油中的环烃芳香分组分。苯环是一个缺电子基团,受到苯环上大 π 键的吸电子作用,环烃芳香分比环烷烃更容易开环和断裂,这种高热裂解活性使液体收率得以提高。然而重芳烃中的稠环芳香分却对液体收率有降低作用,这就是为什么重芳烃加入过多之后液体收率反而下降的原因。

镍、钒含量是另一个值得考虑的因素。镍、钒是脱氢反应的催化剂,可导致较多不饱和烃存在,使结焦的可能性增加,使裂解活性降低,使液体收率下降,使焦炭收率上升。由于模型直接将这种催化作用考虑成脱氢反应速率常数的修正值,所以更加强了这种影响。另一方面,脱氢反应催化剂往往同时具有加氢催化作用,对镍尤其如此。如果能在原料中增加氢气含量或者改进工艺以促使产物中的氢气回炼,就能使平衡向加氢方向移动。这不但可以提高原料的氢碳比,而且还能减缓镍、钒的脱氢作用,甚至增加其加氢作用,也能对提高液体收率起到促进作用。虽然模型只涉及镍、钒2种金属,但可以预见其他金属对延迟焦化产物分布也将会带来影响。由于原料中的金属可以脱除,所以一般采用加入金属钝化剂等方法来提高液体收率。此外,体系中存在硫在一定程度上会使镍、钒催化剂中毒,因而仅从提高液体收率角度考虑,对金属含量较高的原料而言,硫含量不宜过低。

2.2 优化工艺条件

工艺条件对延迟焦化液体收率也有影响。反应温度使模型中的速率常数发生改变。模型以多个间歇过程代替连续性焦化反应过程,经过一定时间后有气相产物排出。判断是否排出气相产物的条件为焦炭塔内的气相产物量是否超过设定值。设定值由气体状态方程计算确定。改变压力会影响设定值。改变循环比可使每个间歇过程的新原料组成发生改变。原料渣油性质如表1所示时,反应温度、反应压力和循环比对延迟焦化产物收率的影响如表4所列。

由表4可以看出,提高反应温度,降低系统压力和循环比均是提高延迟焦化液体收率的有效途径。降低系统压力,液体收率提高不太明显,压力下降0.03 MPa,液体收率平均只增加0.6个百分点。延迟焦化装置难以很好地控制系统

压力。温度上升 10 ℃,虽然液体收率平均可提高 2.5 个百分点,但提高温度受到加热炉运转周期、焦炭质量、清焦难易程度等诸多因素限制,可调幅度不大。循环比下降 0.15 可使液体收率平均上升 3.5 个百分点,是工业装置广泛采用的方法。需要指出的是在低循环比下液体收率增加主要来源于蜡油,而且轻油的质量会有所降低。

表 4 工艺条件对延迟焦化产物收率的影响

温度/ ℃	压力/ MPa	循环比	液体收 率/%	气体收 率/%	焦炭收 率/%
480	0.15	0	66.63	5.01	28.36
480	0.15	0.15	64.78	5.44	29.78
480	0.15	0.30	60.27	7.42	32.31
490	0.15	0	69.76	5.25	24.99
490	0.15	0.15	65.50	7.80	26.70
490	0.15	0.30	61.97	10.34	27.69
500	0.15	0	72.19	5.88	21.93
500	0.15	0.15	68.13	7.47	24.40
500	0.15	0.30	64.02	10.66	25.32
480	0.18	0	65.45	5.07	29.48
480	0.18	0.15	62.12	6.19	31.69
480	0.18	0.30	59.72	7.39	32.89
500	0.18	0	70.64	6.97	22.39
500	0.18	0.15	68.95	8.42	22.63
500	0.18	0.30	63.90	11.05	25.05

总体而言,与优化工艺条件相比,改善原料性质对延迟焦化液体收率的提高效果更明显。就单纯提高液体收率而言,对本工作所使用的 4[#] 原料渣油而言,残炭值下降 5 个百分点基本上相当于循环比降低 0.15; $n(\text{H})/n(\text{C})$ 提高 0.15 相当于使反应温度提高 10 ℃。

3 结论

采用结构导向集总方法建立了一个可用于预测延迟焦化产物分布的分子尺度动力学模型。小试试验验证结果表明,对于不同原料,在不同操作条件下用建立的模型预测延迟焦化产物分布结果是可靠的。用建立的模型分析改变原料性质和优化操作条件对提高延迟焦化液体收率效果的影响,结果表明,提高原料的 $n(\text{H})/n(\text{C})$,提高反应温度,降低反应压力和循环比均能提高延迟焦化的液体收率。对本工作所使用的 4[#] 原料渣油而言,反应温度上升 10 ℃,系统压力下降 0.03 MPa,循环比下降 0.15,可分别使液体收率

平均提高 2.5、0.6、3.5 个百分点。原料性质对液体收率的影响更为明显。原料渣油的残炭值下降 5 个百分点及 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 提高 0.15 分别与循环比降低 0.15 及反应温度提高 10 ℃的效果相当。

参考文献:

- [1] 晁旗. 延迟焦化装置技术问答[M]. 北京:中国石化出版社,2007.
- [2] 梁朝林,沈本贤. 延迟焦化[M]. 北京:中国石化出版社,2007.
- [3] Bozzano G, Dente M. A mechanistic approach to delayed coking modeling[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2005, 20: 529-534.
- [4] Zhou Xiaolong. A predictive kinetic model for delayed coking[J]. Petroleum Science and Technology, 2007, 25(12): 1539-1548.
- [5] Chen Xiao. Modeling a delayed coking process with GRNN and double-chain based DNA genetic algorithm[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010, 8: article A 75.
- [6] 梁朝林,沈本贤,刘纪昌,等. 用延迟焦化逐步回归法模型预测焦化产物的分布[J]. 华东理工大学学报, 2009, 35(2): 185-191.
- [7] Quann R J, Jaffe S B. Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31: 2483-2497.
- [8] Quann R J, Jaffe S B. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(10): 1615-1635.
- [9] Quann R J. Modeling the chemistry of complex petroleum mixtures[J]. Environmental Health Perspectives, 1998, 106(supplement 6): 1441-1448.
- [10] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. Optimization by simulated annealing[J]. Science, 1983, 220: 671-680.
- [11] 周仁璧. 石油工业裂解原理和技术[M]. 北京:化学工业出版社, 1982.
- [12] Tian Lida, Wang Jiming, Shen Benxian, et al. Building a kinetic model for steam cracking by the method of structure-oriented lumping[J]. Energy & fuels, 2010, 24: 4380-4386.
- [13] Jaffe S B. Extension of structure oriented lumping to vacuum residua[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 9840.

相关文献链接:

- [1] Tian Lida, Shen Benxian, Liu Jichang. Building and application of delayed coking structure-oriented lumping model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(10): 3923-3931.
- [2] 沈本贤,田立达,刘纪昌. 基于结构导向集总的石脑油蒸汽裂解过程分子尺度动力学模型[J]. 石油学报:石油加工, 2010, 26(x1): 218-225.

- [3] 高艳霞, 江洪波, 翁惠新. 延迟焦化分子尺度动力学模型的工业应用[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2006, 32(3): 264-268.
- [4] Tian Lida, Wang Jiming, Shen Benxian, et al. Building a kinetic model for steam cracking by the method of structure-oriented lumping[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(Jul/Aug): 4380-4386.
- [5] Yang Bolun, Zhou Xiaowei, Chen Chun. Molecule simulation for the secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by the method of structure oriented lumping combined with monte carlo [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4648-4657.
- [6] Jaffe S B, Freund H, Olmstead W N. Extension of structure-oriented lumping to vacuum residua[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(26): 9840-9852.

A delayed coking kinetic model based on structure oriented lumping concept

TIAN Li-da, SHEN Ben-xian, LIU Ji-chang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Based on 22 new structure vectors and 7004 kinds of molecular lumps to describe molecules as well as 92 kinds of reaction rules to describe reactions, a kinetic model for predicting product distribution of delayed coking had been built by structure oriented lumping (SOL) concept. Compared model results with experimental results, it may be seen that this model has good reliability to predict product distribution under different operating conditions of delayed coking process with different feedstocks. The effects of feedstock properties and operating conditions on product distribution had been analyzed with the proposed model. It was known from model calcu-

lation results that for the feedstock residue in this paper, liquid yield increased by 2.5 percent points on an average with temperature increase of 10°C, that was mainly equal to 0.15 H/C increase of feedstock; liquid yield increased by 3.5 percent points on an average with recycle ratio decrease of 0.15, which was mainly equal to 5 percent points carbon residue decrease of feedstock; liquid yield increased by 0.6 percent point on an average with pressure decrease of 0.03 MPa.

Key words: delayed coking; structure oriented lumping; kinetic model; liquid yield; feedstock property

• 简讯 •

陶氏化学公司计划关闭多套装置以降低成本

据“Chemical Week, 2012-04-02”报道, 陶氏化学公司 2012 年 4 月 2 日表示, 公司将采取一些削减成本的措施, 包括关闭一些装置和削减约 900 名员工, 以应对欧洲经济的持续疲软。陶氏化学公司将关闭和闲置位于葡萄牙 Estarreja、匈牙利 Balatonfuzfo、美国伊利诺斯州 Charleston 和荷兰 Terneuzen 的 4 套 Styrofoam 品牌绝缘产品生产装置, 同时将关闭位于巴西 Camacari 的 1 套 TDI(甲苯二异氰酸酯)装置。预计通过这些措施

陶氏化学公司将节约约 2.5 亿美元/a 成本。除了关闭这些装置外, 陶氏化学公司还将对旗下聚氨酯和环氧树脂业务的一些资产进行整合, 以优化其操作。陶氏化学公司表示, 这些措施将在未来 2 年内实施。陶氏化学公司总裁表示, 采取这些措施虽然难度较大, 但是完全符合公司提出的继续优化重组业务以适应变化的经济环境战略, 尤其是西欧经济的持续疲软。

(湖北荆门 庞晓华 供稿)