

文章编号: 1003-9015(2010)04-0596-06

催化重整六碳分子反应网络及其单事件数的计算

江洪波, 牛 杰, 李焕哲, 石铭亮, 翁惠新

(华东理工大学 石油加工研究所, 上海 200237)

摘 要: 催化重整是双功能催化的复杂反应, 其过程的优化和改进需要建立一个详细的数学模型来预测产物的组成、不同操作条件下催化剂的活性变化等。虽然集总模型提出的虚拟组分有效减少了计算量, 但存在动力学参数与集总内部组成有关的问题, 单事件方法则很好地解决了传统集总模型这方面的不足。今通过对催化重整分子反应机理的梳理, 整理出六碳分子基本反应步骤的网络图, 在此基础上选择简便的方法计算反应物、产物和中间产物如碳正离子、自由基、过渡态分子的全局对称数, 计算出基本反应步骤的单事件数。本研究对催化重整六碳分子反应过程进行详细解析, 按照平衡反应步骤和速率控制步骤两种基本步骤来分析, 为今后完整的催化重整单事件反应动力学模型开发奠定基础。

关键词: 催化重整; 反应机理; 全局对称数; 单事件数

中图分类号: TQ018

文献标识码: A

The Molecular Reaction Network of C6 Catalytic Reforming and its Single-Event Numbers

JIANG Hong-bo, NIU Jie, LI Huan-zhe, SHI Ming-liang, WENG Hui-xin

(Petroleum Processing Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Advanced optimization of catalytic reforming which is a complex process with a bifunctional catalyst requires a detailed mathematical model capable of accurately predicting the reformate composition and the catalyst life cycle over a wide range of operating conditions. The lumps model is relatively simple by using pseudocomponents, but the drawback is that the kinetic parameters depend on the internal composition of the lumps. Single-event method is a good improvement to overcome above shortage. The reaction mechanism of catalytic reforming was reviewed in this paper which is the base of automatic computer-generation of reaction network, then the C6 molecular reaction network of catalytic reforming was completed. The global symmetry numbers of reactants, productions and reaction intermediates, such as carbonium ions, free radicals and transition states molecules, were enumerated by means of choosing a relatively simple method. And the single-event numbers of C6 elementary steps were enumerated. The details of reaction pathways of C6 molecular reactions in catalytic reforming were discussed and divided into equilibrium and rate determining steps, separately. So it is easier to obtain the kinetic parameters.

Key words: catalytic reforming; reaction mechanism; global symmetry number; single-event number

1 前 言

催化重整是石油加工过程中主要的二次加工过程之一, 它是在催化剂作用下从石油轻馏分生产高辛烷值汽油组分或芳香烃的工艺过程, 所富产的氢气是加氢装置用氢的重要来源, 所以, 此过程无论是在炼油工业或是在石油化工工业中都占有重要的地位。其动力学研究和模型应用有助于实现生产方案优化或在线先进控制, 为企业创造了巨大的经济效益。

2 催化重整反应动力学模型的发展

催化重整反应动力学模型最早由 Simth^[1] 提出, 接下来出现的是 Henningsen 模型和 Kmak 模型^[2],

收稿日期: 2009-09-22; 修订日期: 2010-03-05。

基金项目: 国家自然科学基金(20956002); 化学工程联合国家重点实验室开放课题资助项目(SKLC-CH-E-08C04)。

作者简介: 江洪波(1971-), 男, 浙江丽水人, 华东理工大学副教授, 博士。通讯联系人: 牛杰, E-mail: newjackey@163.com

Mobile石油公司的 Ramage^[3] 等人简化了Kmak 模型, 提出包含 24 个反应的 13 集总动力学模型, 是最具代表性的催化重整动力学模型之一。十六集总^[4,5]模型在国内具有一定代表性, 已成功的应用于生产过程中。丁福臣等的十七集总模型^[6,7], 进一步将 C₉及C₉ 以上的各族烃分离出来单独集总。Froment等人的二十八集总反应动力学共有 84 个反应。胡永有等针对实际工业装置提出了仅包含 16 个反应、17 个集总的重整模型^[9]。虽然集总的研究取得了很大的进展, 但集总方法始终存在动力学参数与集总内部组成有关的问题, 并且集总还存在模型的外推性有限、不能充分解释催化剂对反应的影响、无法预测集总内部组成等缺点。从欧阳福生等关于催化裂解分子尺度反应动力学模型^[10]也可以看出, 分子尺度模型已成为动力学研究的重要方向。

而单事件法模型很好的解决了集总动力学模型的上述缺点, 其特点是将整个进料混合物的反应网络进行解析的同时, 又将所需估计的参数控制在可估计的范围内, 并且保留了每个进料组分和中间产物反应历程的全部细节, 反应动力学参数与进料组成无关。催化重整单事件反应动力学模型的研究, 可以对复杂反应过程进行详细解析, 对反应原料和产物的组成进行分子水平的预测, 为其他复杂反应体系分子尺度反应动力学研究提供重要参考, 其应用前景非常广泛。

3 单事件方法

3.1 反应网络

对于酸催化的复杂反应而言, 不管反应网络如何复杂, 终究是由碳正离子的几类基本步骤所构成的, 如氢转移、甲基转移、 β 位断裂、支链化、烷基化、质子化、去质子化、环化等。由于单事件方法要考虑进料中所有组分, 中间产物和反应生成产物, 及其之间的反应, 反应网络十分庞大, 须通过计算机来完成。为此 Baltanas^[11]等借鉴 Clymans 等^[12]生成自由基反应网络的方法, 首先将各类分子及碳正离子均以布尔邻接矩阵(Boolean relation matrices)及辅助向量表示, 通过对布尔邻接矩阵的操作来实现基本反应步骤。在对反应定性分析的基础上, 将分子基元反应分为平衡反应步骤和速率控制步骤两类^[13]。除了酸催化^[14]反应机理, 对于其他由金属功能活性中心催化的烃类反应^[15,16]和自由基机理的烃类热反应^[17], 单事件方法也逐渐得到推广应用。

3.2 单事件速率常数

根据过渡状态理论, 反应物经过过渡态化合物转变为产物, 其速率方程可以表示为^[16]:

$$k = \left(\frac{\sigma_r^{\ddagger}}{\sigma_r^{\ddagger}} \right) \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{\Delta \hat{S}^{\ddagger}}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} \right)$$

令: $n_c = \frac{\sigma_r^{\ddagger}}{\sigma_r^{\ddagger}}$, 即为单事件数, 其中全局对称数 $\sigma_r^{\ddagger} = \frac{\sigma_{\text{ext}} \sigma_{\text{int}}}{2^n}$, n 为分子中的对称中心数, σ_r^{\ddagger} 为反应物

的全局对称数, σ_r^{\ddagger} 为中间体的全局对称数。令: $\tilde{k} = \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{\Delta \hat{S}^{\ddagger}}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} \right)$, 即为单事件速率常数。基本反应步骤的速率常数为单事件数和单事件速率常数之积, 即 $k = n_c \tilde{k}$ 。

3.3 催化吸附的影响

因为催化重整反应涉及到固体催化剂, 计算对称数的时候应该考虑吸附对反应物和过渡态对称数的影响, 但是这种影响程度对于反应物和过渡态是一样的, 因此以反应物和过渡态对称数相除得到的单事件数不会因此发生变化, 计算单事件数时仅需考虑气相物质的全局对称数即可^[18]。

对于同一类基本反应步骤而言, 单事件速率不随反应物和生成物的结构而变, 也就是单事件速率常数是有限的。通过对简单化合物的实验可以推算单事件速率常数, 再通过单事件速率常数求取基本步骤速率常数, 最后通过基本步骤速率常数计算出整个反应网络。

4 反应网络图和全局对称数计算

催化重整反应采用的是双功能催化剂^[19], 包含金属中心和酸中心两种活性中心。金属中心用于催化烷烃和环烷烃的脱氢反应, 烯烃和芳香族化合物的加氢反应, 以及烷烃的氢解反应。烷烃在金属中心上

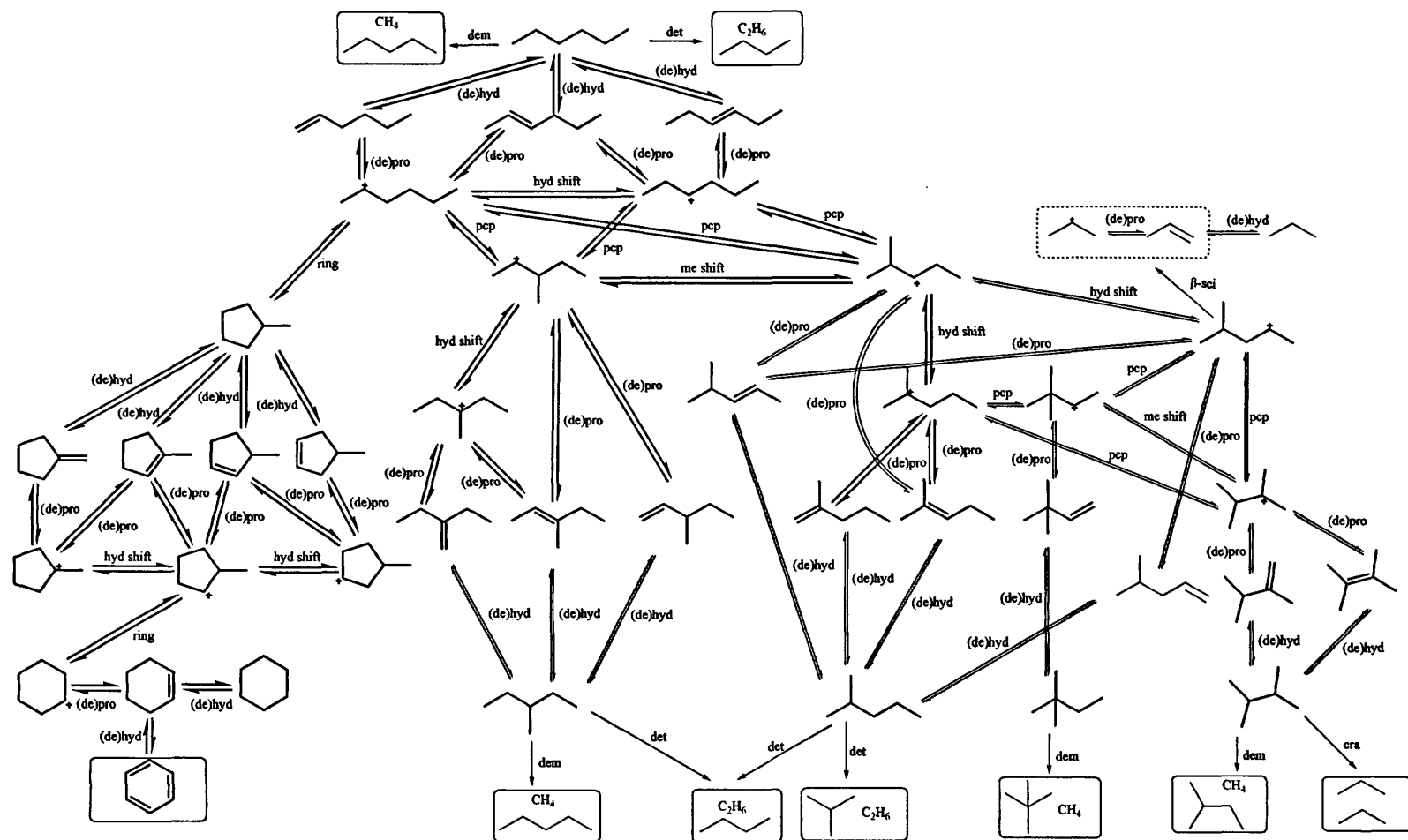


图1 催化重整六碳分子反应网络
Fig.1 Main reaction pathways involved in the catalytic reforming of C₆

脱氢后生成的烯烃, 在酸中心催化作用下发生质子化反应生成碳正离子, 并且进行氢转移、甲基乙基转移和异构化反应, 同时也存在环化和 β 键断裂反应。

4.1 反应网络图

催化重整六碳分子反应网络图如图 1 所示。其中, (1)质子化/去质子化反应(pro/depro)中, 烷烃在催化剂金属中心脱氢(dehyd)为烯烃, 然后烯烃吸附在催化剂酸性中心上生成碳正离子^[16], 接下来反应物以碳正离子的形式参与各项反应。(2)链烷烃脱氢环化反应(ring)中, 由于金属中心上的加氢-脱氢反应很快进行, 酸性中心上的反应应该是双功能反应中的控制步骤。Sinfelt 等^[20]设想在金属中心脱氢生成的烯烃与酸性中心作用, 在催化剂表面生成仲碳正离子烯烃, 在正己烷的情况下环化生成五元环, 而在正庚烷、正辛烷的情况下也可以生成六元环。(3)氢解反应是在氢存在下, 在催化剂金属中心上发生的 C—C 键断裂和 C—H 键生成的反应。这一反应需要催化剂上有相邻的金属原子中心。(4)加氢裂化(cra)反应中的碳正离子相对于带正电的碳原子 β 键的位置优先发生在裂化生成较小的碳正离子和烯烃, 然后加氢生成相应的烷烃。(5)环烷烃催化脱氢反应(dehyd)也是先生成中间产物烯烃, 然后脱氢生成碳正离子。(6)五元环烷烃脱氢异构化反应(ring)是碳正离子发生碳骨架重排的异构化的结果。(7)链烷烃异构化反应包括 PCP 异构化和甲级转移(me shift)两种类型。

4.2 全局对称数计算

本研究主要涉及烃类分子的对称数计算, Zheng 等^[21]提出改进的 Morgan 方法, 在 Jonathan Breuer 等^[22]的文献中介绍了非刚性分子对称数的计算方法, Julian Ivanov 等^[23]通过编制简单高效的算法来得到各种分子对称操作下(旋转和反射)的分子对称数, 而 W. P. Walters 等^[24]则通过计算机拓扑分析得到分子的外部旋转对称数。由于烃类分子中只含有 C、H 两种原子, 考虑到计算的简便, 本文采用 Gianfranco

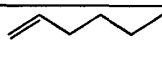
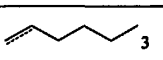
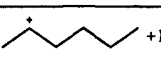
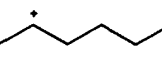

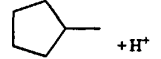
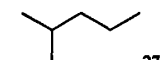
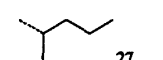
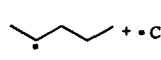
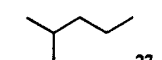
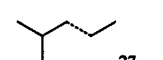
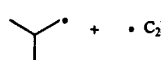
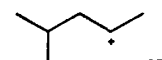
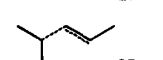
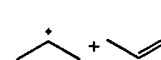

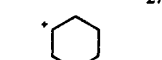
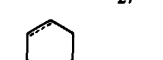
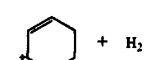
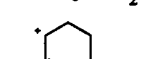
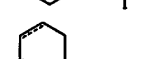
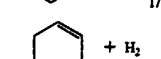
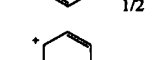

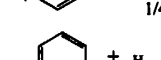
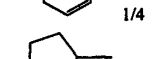

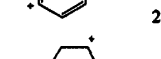

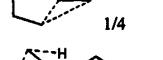

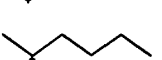
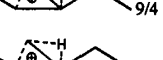
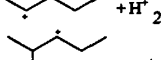
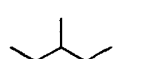

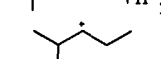
Ercolani 等^[25]提出的计算方法: $\sigma = \frac{\prod_i n_i!}{\Gamma}$ 。式中, $\prod_i n_i!$ 为构型的总数, 而 Γ 的计算可由以下三部分得出: 第一, 碳原子的可能排布数; 第二, 氢原子的可能排布数; 第三, 饱和碳原子成为手性中心后, 可产生的标记立体异构体的数目。

对同质异构体混合物的对称数赋值在大多数情况系是复杂的, 所以, 我们采用简单的近似值, 认为链上的所有碳碳键旋转是自由的, 这意味着所有的扭转角都是等概率出现的。也就是说, 各种结构是不能用化学法区分彼此的, 这个观念也符合普遍经验。对丁烷来说, 在自由转动的近似结构内, $\sigma=18$, 因为丁烷有一个在中心碳原子之间的外部双重轴扭转角的独立值。同样, 在更长链的烷烃的情况下, $\sigma=18$, 它可以进行如下说明, 假如像原子在分子中可以以标记为特征, 如果分子包含 n_1 个 1 类的同一原子, ..., n_i 个 i 类同一原子, 区分一个平衡的标记分子的构型, 其它可由像排列原子一样形成, 构造的总数通过式子 $\prod_i n_i!$ 得到。其中一些构型可能与其它构型通过分子整体的旋转或者通过微分过程联系起来。如果可区分标记异构体(异构体通过标记加以区别的)数目是 Γ , 则分子对称数是 σ 。

5 计算汇总和讨论

表 1 列举了催化重整六碳分子不同类型的反应, 包括生成碳正离子的质子化反应、烷烃脱氢环化、氢转移、甲基转移、加氢裂化 β 键断裂、六元环烷烃脱氢、五元环烷烃脱氢异构化、链烷烃 PCP(Protonated cyclopropane)异构化。通过计算反应物、中间体、生成物的对称数来获得基本反应步骤(裂化反应不考虑逆反应)的单事件数。

表1 催化重整六碳分子反应的单事件数
Table 1 The single-event numbers of various reactions in C6 catalytic reforming

Reaction type	Reactant molecules and σ_r^{pl}	Transition state and $\sigma_{\text{tr}}^{\text{pl}}$	Product molecules and σ_p^{pl}	n_r of positive reaction	n_r of reverse reaction
Protonation / Deprotonation	 3	 3	 + H ⁺ 9	1	3
Dehydrogenated cyclization of alkane	 9	 3/2	 + H ⁺ 3	6	2
Demethylation	 27	 27	 + • CH ₃	1	—
Deethylation	 27	 27	 + • C ₂ H ₅	1	—
Hydrocracking β -scissions	 27	 27	 + 	1	—
Dehydrogenation of C ₆ cycloparaffins	 2	 1	 + H ₂ 1/2	2	1/2
	 1/2	 1/4	 + H ₂ 1/4	2	1
	 1/4	 1/8	 + H ₂ 2	2	16
Isomerization of C ₅ cycloparaffins	 3/2	 1/4	 2	6	8
PCP Isomerization	 9	 9/4	 + H ⁺ 27/2	4	6
	 9	 9/4	 + H ⁺ 27	4	12
Transfer of methyl	 27/2	 27/4	 27	2	4

6 结 论

通过催化重整分子反应机理的梳理,对催化重整六碳分子反应过程进行了详细解析;在六碳分子基本反应步骤网络图的基础上,对反应按平衡反应步骤和速率控制步骤进行分类;计算速率控制步骤反应物、产物和中间产物如碳正离子、自由基、过渡态分子的全局对称数,并计算出基本反应的单事件数。在后续的动力学研究中,通过合理的实验设计和参数估计,可以确定模型所需的吸附平衡常数和单事件速率常数,基本反应步骤的速率常数可以通过单事件数和单事件速率常数之积求取。确定的单事件速率常数也可应用于后续的 C7、C8、C9 等催化重整单事件反应网络。

因为考虑了催化重整中不同类型的反应,且对称数的计算适用于各类烃类分子,本文所描述的单事件数计算方法也适用于加氢裂化、异构化、催化裂化、烷基化、热裂化和 MTO(Methanol to Olefin)等过程。

符号说明:

cra — 裂化
det — 脱乙基
dem — 脱甲基
hyd — 加氢反应
me — 甲基
 n — 手性中心数
 n_r — 单事件数
pro — 质子化

pcp — 通过环丙烷质子进行的异构化
ring — 成环反应
 σ^{pl} — 全局对称数
 σ_r^{pl} — 反应物对称数
 $\sigma_{\text{tr}}^{\text{pl}}$ — 中间体对称数
 $\beta\text{-sci}$ — β 键断裂
 Γ — 碳原子、氢原子、手性中心异构体系

参考文献:

- [1] Smith R B. Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst [J]. *Chem Eng Prog*, 1959, 55(4): 76-80.
- [2] Kmark W S. A kinetic simulation model of the powerforming process [A]. *AIChE National Meeting* [C], Houston: 1972, 3: 72-77.
- [3] Ramage M P, Graziazi K R, Krambeck F J. 6 Development of Mobil's kinetic reforming model [J]. *Chem Eng Sci*, 1980, 35(1-2): 41-48.
- [4] WENG Hui-xin(翁惠新), SUN Shao-zhuang(孙绍庄), JIANG Hong-bo(江洪波). The lumping kinetics model of catalytic reforming (催化重整集总动力学模型 I) [J]. *J Chem Ind and Eng(China)* (化工学报), 1994, 45(4): 407-412.
- [5] WENG Hui-xin(翁惠新), OUYANG Fu-sheng(欧阳福生), JIANG Hong-bo(江洪波) *et al*. The lumping kinetics model of catalytic reforming (催化重整集总动力学模型 II) [J]. *J Chem Ind and Eng(China)* (化工学报), 1994, 45(5): 531-537.
- [6] OUYANG Fu-sheng(欧阳福生), JIANG Hong-bo(江洪波), WENG Hui-xin(翁惠新). The lumping kinetics model of catalytic reforming (催化重整集总动力学模型 III) [J]. *J Chem Ind and Eng(China)* (化工学报), 1994, 45(5): 538-544.
- [7] DING Fu-chen(丁福臣), ZHENG Guan-sheng(郑灌生). 17-Lumped kinetic model for naphtha catalytic reforming I -establishment of the model (十七集总催化重整反应动力学模型研究 I-模型的建立) [J]. *Journal of Petrochemical Universities*(石油化工高等学校学报), 2002, 15(1): 15-17.
- [8] DING Fu-chen(丁福臣), ZHENG Guan-sheng(郑灌生). 17-Lumped kinetic model for naphtha catalytic reforming II -simulation of industrial process (十七集总催化重整反应动力学模型研究 II-工业装置模拟) [J]. *Journal of Petrochemical Universities*(石油化工高等学校学报), 2002, 15(2): 22-25.
- [9] HU Yong-you(胡永有), SU Hong-ye(苏宏业), CHU Jian(褚健). Modeling and simulation of commercial catalytic reformers(工业重整装置建模与仿真) [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ*(高校化学工程学报), 2003, 17(4): 418-424.
- [10] OUYANG Fu-sheng(欧阳福生), WANG Lei(王磊), WANG Sheng(王胜) *et al*. Molecular reaction kinetics model for deep catalytic cracking (催化裂解过程分子尺度反应动力学模型研究) [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ* (高校化学工程学报), 2008, 22(6): 927-934.
- [11] Baltanas M A, Froment G F. Computer generation of reaction networks and calculation of product distributions in the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on Pt-containing bifunctional catalysis [J]. *Computer & Chemical Engineering*, 1985, 9(1): 71-81.
- [12] Clymans P J, Froment G F. Computer-generation of reaction paths and rate equations in the thermal cracking of normal and branched paraffins [J]. *Computer & Chemical Engineering*, 1984, 8(2): 137-142.
- [13] Guillaume D. Network generation of oligomerization reactions: principle [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(13): 4554-4557.
- [14] Wu F, Erik V, Froment G F. Single-event kinetics of catalytic cracking[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32(12): 2997-3005.
- [15] Schweitzer J M, Galtier P, Schweich D. A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor [J]. *Chem Eng Sci*, 1999, 54(13-14): 2441-2452.
- [16] Boyas S R, Froment G F. Fundamental kinetic modeling of catalytic reforming [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(3): 1107-1119.
- [17] Froment G F. Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production [J]. *Chem Eng Sci*, 1992, 47(9-11): 2163-2177.
- [18] Froment G F. Single event kinetic modeling of complex catalytic processes [J]. *Catalysis Reviews*, 2005, 47(1): 83-124.
- [19] Menon P G. Some aspects of the mechanisms of catalytic reforming reactions [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(8): 3282-3291.
- [20] Sinfelt J H, Roher. Reactivity of some C6~C8 paraffins over Pt-Al₂O₃ [J]. *Chem & Eng Data*, 1963, 8(1): 109-111.
- [21] Zheng Q Y, Yuan S, Brandt J *et al*. An effective topological symmetry perception and unique numbering algorithm [J]. *Chem Inf Comput Sci*, 1999, 39(2): 299-303.
- [22] Breuer J, Avnir D. Continuity in symmetry and in distinguishability of states: The symmetry numbers of nonrigid molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(7): 1-10.
- [23] Ivanov J, Schurmann G. Simple algorithms for determining the molecular symmetry [J]. *Chem Inf Comput Sci*, 1999, 39(4): 728-737.
- [24] Walters W P, Yalkowsky S H. ESCHER-A computer program for the determination of external rotational [J]. *Chem Inf Comput Sci*, 1996, 36(5): 1015-1017.
- [25] Ercolani G, Piguet C, Borkovec M *et al*. Symmetry numbers and statistical factors in self-assembly and multivalency [J]. *Phys Chem B*, 2007, 42(11): 12195-12203.