

# 炼油行业集总动力学模型的发展及模型展望

刘贵丽\*, 刘植昌

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**摘要:**阐述了炼油行业中催化裂化和催化裂解集总反应动力学模型的研究状况。详细介绍了集总的划分原则、反应网络的确立依据、数学模型的建立前提、数学模型的求解方法和步骤、模型验证,以及动力学模型在操作条件优化与反应器模拟等方面的应用。最后,通过对蒸汽裂解、催化重整、加氢裂化和延迟焦化等反应过程动力学模型的分析,展望了炼油行业反应动力学模型,指出集总反应动力学模型具有一定的局限性,分子水平反应动力学模型可以从反应机理出发研究各种因素对化学反应速率的影响。

**关键词:**动力学;催化裂化;催化裂解;蒸汽裂解;催化重整;加氢裂化;延迟焦化

**中图分类号:**0643

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)03-0038-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.03.009

## Development and model outlook of lumping kinetic model in oil refining industry

LIU Gui-li\*, LIU Zhi-chang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The research status of lumping kinetic model for the important reaction processes of catalytic cracking and catalytic pyrolysis in oil refining industry is stated. The principle of dividing lump, basis of establishing the lumped reaction network, premise of establishing mathematical model, method and step for solving mathematical model, validation of the model and its applications in optimizing operating conditions, simulating reactor, etc. are introduced in detail. The kinetic models of reaction processes such as steam cracking, catalytic reforming, hydrocracking, delayed coking and etc. are analyzed. The prospects for the reaction kinetic model in oil refining industry are given. The limitations of the lumping kinetic model are pointed out. The effects of various factors on the chemical reaction rate are investigated on the base of the reaction mechanism of the molecular-level kinetic model.

**Key words:** kinetics; catalytic cracking; catalytic pyrolysis; steam cracking; catalytic reforming; hydrocracking; delayed coking

反应动力学研究对于反应器的模拟与设计、反应行为的预测和操作条件的优化具有非常重要的作用<sup>[1-2]</sup>。对于复杂的反应过程来说,反应产物由多种化合物混合组成。可以根据化合物的沸点、分子特性、生成机理、反应活性和工艺生产目的等来划分集总以进行反应动力学特性研究<sup>[3-5]</sup>。

本文中对于炼油行业中典型的催化裂化和催化裂解反应过程的集总反应动力学模型发展状况进行了阐述。分析了动力学建模的整个过程,主要包括模型描述、数学模型的开发、数学模型的求解和动力学模型验证及其应用,对建立合理、有效的集总反应动力学模型具有理论指导意义。另外,结合对蒸汽裂解、催化重整、加氢裂化和延迟焦化等反应过程的动力学模型分析,对炼油行业反应动力学模型进行了展望。

## 1 模型描述

构建集总反应动力学模型首先要确立集总。Meng等<sup>[6]</sup>开发了重质瓦斯油催化裂解的七集总反应动力学模型。将原料重质瓦斯油确立为1个集总;汽油是催化裂解的副产物,将其归为1个集总;

催化裂解的目标产物是低碳烯烃,所以将气相成分首先分成2个集总,即低碳烯烃和低碳烷烃。由于轻气体成分与重气体成分的生成机理不同,所以将气体成分进一步分为4个集总,即①丙烯和丁烯、②丙烷和丁烷、③乙烯、④氢气、甲烷和丙烷;焦炭收率对于再生器的设计是一个重要的参数,并且其生成机理不同于其他产品,所以将焦炭归为1个集总。此模型的优点是可以直接预测目的产物的收率。然而,动力学参数依赖于原料和催化剂性质。因此,可以将原料分为几个集总以预测不同原料的裂解性能,从而达到改善此模型的目的。

Sedighi等<sup>[7]</sup>研究了Fe/ZSM-5催化作用下的石脑油催化裂解动力学,开发了一种新型六集总反应动力学模型。将石脑油原料作为1个集总,所以此模型仅适用于这种类型的原料;石脑油催化裂解目的产物是低碳烯烃,所以将乙烯和丙烯作为2个单独的集总,这样可以分别预测乙烯和丙烯的变化趋势;除了低碳烯烃,还有大量的气相副产物,如氢气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等,将这些气相副产物作为1个集总;液体烃是聚合、芳构化和缩合产物,将

收稿日期:2016-06-29;修回日期:2016-12-07

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)(2012CB215001);教育部新世纪优秀人才(NCET-12-0970)

作者简介:刘贵丽(1985-),女,博士生,主要从事石油加工相关研究,通讯联系人,010-89733985,liuguili.happy@163.com。

其作为1个集总;虽然乙烯和丙烯是主要产物,但其也会参与二次反应。增加油气停留时间和降低水油稀释比均可加速二次反应的发生。因此,考虑了乙烯、丙烯和液体烃集总间的反应;由于焦炭的重要作用,将焦炭作为1个集总。

总之,如何划分集总需要考虑体系的内在特征,小的集总反应动力学模型不能对副产物做出解释,需要估算的动力学参数少,需要的实验数据少。应该在模型集总数和模型准确性间做个平衡。

## 2 数学模型的开发

Meng等<sup>[8]</sup>开发的动力学模型数学表达式是集总浓度 $C_i$ ,反应速率常数和催化剂失活函数的函数。如果一个集总由烃类的复杂混合物组成,通常认为此集总的裂解为二级反应。开发了一种新的催化剂失活函数,如式(1)所示。不同于由催化剂停留时间构成的催化剂失活函数,新建催化剂失活函数中的失活常数不随反应温度的变化而变化。

$$\Phi = \exp[-2.55(C/H)^{4.3889} T^{0.2838} t^{-0.1774} (1+R_{CO})^{-0.4795} \times (1+R_{SO})^{-0.3963} t_c^{0.2276}] \quad (1)$$

式中, $\Phi$ 为催化剂失活函数; $C/H$ 为原料的碳氢原子比; $t$ 为油气的停留时间,s; $T$ 为反应温度,K; $R_{CO}$ 为剂油质量比; $R_{SO}$ 为水油稀释质量比; $t_c$ 为催化剂的停留时间,h。

Meng等<sup>[9]</sup>在动力学建模时的基本假设为:裂解反应不可逆、一级反应,所用流化床反应器处于活塞流和准稳态。基于以上假设,重油催化裂解动力学模型方程可以由式(2)所示连续性方程得到:

$$(\partial \rho C_i / \partial t)_x + G_v (\partial C_i / \partial x)_i = r_i \quad (2)$$

式中, $\rho$ 为气体密度,g/cm<sup>3</sup>; $C_i$ 为*i*集总浓度,mol/g(气体); $G_v$ 为蒸气表观(横截面)质量流速,g/(cm<sup>2</sup>·h); $x$ 为从入口算起的进入反应器的距离,cm; $r_i$ 为*i*集总反应速度,mol/(cm<sup>3</sup>·h)。

催化剂失活函数为:

$$\Phi = \exp(-\alpha \cdot t_c) \quad (3)$$

Xiong等<sup>[10]</sup>为了简化动力学方程表达式提出了6个假设:①反应体系为等温、理想活塞流,反应器内无轴向返混、无径向扩散和温度梯度,忽略了催化剂颗粒内扩散;②原料瞬间完全蒸发;③所有反应均为一级、不可逆反应;④液化气不转换成干气和焦炭;⑤非选择性催化剂失活;⑥重芳烃吸附系数和碱氮中毒失活系数是常数。基于以上假设,可以写出如式(2)所示的连续性方程。动力学建模过程中考虑了碱氮中毒和芳烃吸附对反应速率的影响,反应

速率表达式为:

$$r_i = -k_i(\rho C_i)(\rho_c/\varepsilon)\varphi(C_c)f(A)f(N) \quad (4)$$

式中, $k_i$ 为*i*集总速度常数,cm<sup>3</sup>/(g·h); $E$ 为床层空隙率; $C_c$ 为催化剂上焦炭的质量分数,%; $\rho_c$ 为催化剂密度,g/cm<sup>3</sup>; $f(A)$ 为重芳烃吸附催化剂失活函数; $f(N)$ 为碱氮中毒催化剂失活函数。

催化剂失活函数为:

$$\varphi(C_c) = (1 + \alpha C_c)^{-\beta} \quad (5)$$

式中, $\alpha$ 为催化剂失活常数,h<sup>-1</sup>; $\beta$ 为催化剂失活常数,h<sup>-1</sup>。

## 3 数学模型的求解

Meng等<sup>[11]</sup>使用在4个反应温度下获得的实验数据,通过解微分方程组估算了9个反应速率常数。使用基于泰勒定理的龙格-库塔方法对微分方程组求解。建立了一种目标函数,如式(6)所示。使用列文伯格-马夸尔特算法加速目标函数的收敛。

$$S(k) = \sum [y_{\text{obs}} - y_{\text{cal}}(t, c(t, k))]^T \times [y_{\text{obs}} - y_{\text{cal}}(t, c(t, k))] \quad (6)$$

式中, $c$ 为浓度向量; $\text{cal}$ 为计算数据; $\text{obs}$ 为实验数据; $S$ 为目标函数; $T'$ 为向量矩阵的转置矩阵; $y$ 为观察变量。

Sedighi等<sup>[7]</sup>利用在3个反应温度下获得的实验数据,使用微分方程求解器ode45求解微分方程组,估算了所建六集总反应动力学模型的10个反应速率常数。为优化动力学参数,定义了一种代表乙烯、丙烯、气相烷烃、液体烃和焦炭收率预测值和实验值差异的目标函数,如式(7)所示。

$$E_a^{\text{min}} \sum_{i=1}^{\text{set}} \sum_{j=1}^n w_j [(Y_{i,j}^{\text{exp}} - Y_{i,j}^{\text{sim}}) / Y_{i,j}^{\text{exp}}] \quad (7)$$

在Matlab 7.7软件上使用求多变量函数最小值程序执行最优化操作,这通常是指无约束非线性优化。基于反应速率常数和阿伦尼乌斯方程计算了指前因子和表观活化能。

Xiong等<sup>[10]</sup>使用根据4阶龙格-库塔算法和最小二乘法编辑的Matlab程序,结合4个反应温度下获得的实验数据,求解了微分方程组。为了优化动力学参数,定义了一种如式(8)所示的目标函数。

$$E_a^{\text{min}} \sum_{i=1}^{\text{set}} \sum_{j=1}^6 w_j (Y_{i,j}^{\text{exp}} - Y_{i,j}^{\text{pre}})^2 \quad (8)$$

式中, $Y_{i,j}^{\text{exp}}$ 为实验条件*i*下集总*j*的实验收率; $Y_{i,j}^{\text{pre}}$ 为实验条件*i*下集总*j*的预测收率。

欧阳福生等<sup>[12]</sup>针对以降低汽油烯烃含量和提高丙烯收率为目标的灵活多效催化裂化工艺,建立了重油提升管十集总反应动力学模型和汽油提升管

七集总反应动力学模型。模型参数的求取是基于 Visual C++ 编程系统,求解微分方程组采用的是龙格-库塔法,目标函数的优化利用的是 BFGS(变尺度法)。确立的目标函数为:

$$\text{fun} = \sum_{i=1}^n (x_{\text{计算值}}^i - x_{\text{实际值}}^i)^2 \quad (9)$$

式中,  $x_{\text{计算值}}^i$  为  $i$  集总的模型计算值;  $x_{\text{实际值}}^i$  为  $i$  集总的工业实际值。

#### 4 动力学模型验证及其应用

Meng 等<sup>[8]</sup>考察了 660℃ 时所建八集总反应动力学模型重油催化裂解产物收率预测值与实验值的一致性,发现二者非常吻合,模型预测值可信。动力学模型具有诸多应用,该课题组主要考察了所建模型两方面的应用。第一,通过改变操作条件,应用模型预测产物收率及其变化趋势,从而可以获得最优的操作条件。第二,为了选择较优的催化裂解原料,考察了原料芳香性对重质原料转化率和低碳烯烃收率的影响,结果表明,当芳香性超过 30% 时不适合作为催化裂解原料。该课题组<sup>[13]</sup>还利用所建大庆常压渣油催化裂解五集总反应动力学模型预测了集总物种收率随停留时间的变化情况,并与实验值进行了比较,发现实验值与计算值具有很好的相关性。

预测产物分布是动力学模型的一个重要应用。可以从模型中获得一些基本信息以优化反应过程。Gao 等<sup>[14]</sup>预测了产物收率和反应温度、重时空速的关系。结果表明,所建八集总反应动力学模型可以很好地拟合实验数据,相对低的反应温度和重时空速可以获得较好的产物分布。另外,针对中试装置,设置了 5 个特征因子,通过添加特征因子,对八集总反应动力学模型进行了改进,改进后的模型能更好地拟合中试实验结果。模型还预测了各组分沿反应器方向的浓度分布曲线,因此模型可以用来模拟中试装置。

#### 5 反应动力学模型展望

传统的集总方法只能建立一个宏观的动力学模型,不能真实地反映分子的反应规律。其建模过程依赖于集总成分的划分,因此当原料组成改变时传统的集总模型不能准确地预测产物分布。Tian 等<sup>[15]</sup>开发了蒸汽裂解结构导向集总反应动力学模型。利用 Materials Studio 软件计算了反应速率常数,使用四五阶龙格库塔算法求解了动力学微分方程。设计了 7 个结构向量和 74 个反应规则以描述分子组成和它们的反应。模型可以预测不同操作条件下不同轻油蒸汽裂解过程的产物分布情况。模拟

结果表明,预测值和实验值具有很好的一致性。乙烯和丙烯的相对误差不超过 8%。田立达等<sup>[16]</sup>建立了渣油延迟焦化结构导向集总反应动力学模型,模型具有用以代表原料分子组成的 7 004 种分子集总和用来描述延迟焦化反应行为的 92 条反应规则。模型具有较高的预测精度。结构导向集总方法可以描述复杂烃类混合物的组成、反应和性质,使对石油烃类反应的了解进入分子水平。结构导向集总方法是用结构向量和反应规则来描述分子反应行为,某种意义上也是集总反应动力学模型。然而,结构导向集总反应动力学模型是基于基团贡献法的思想,是分子片段的集总,区别于传统的集总反应动力学模型。结构导向集总方法为构建分子尺度反应动力学模型奠定了基础。孙忠超等<sup>[17]</sup>结合结构导向集总反应动力学模型和蒙特卡洛模拟方法,建立了 FCC 汽油催化裂解分子尺度反应动力学模型。此模型使用由 7 个分子片段构成的 2 000 个烃类分子表示原料组成。考察了 11 种模型化合物的催化裂解反应规律,以此为依据制定反应规则,求取反应速率常数。模型预测效果良好。

石蜡基石脑油催化裂解比含烯烃石脑油需要更高的反应温度。高温催化裂解过程中,也同时发生热裂解。Lee 等<sup>[18]</sup>通过实验研究了石蜡基石脑油催化裂解过程中热裂解程度及其对乙、丙烯收率的贡献。动力学建模过程中同时考虑了热和催化裂解机理。建模时采用了一种新的基于过渡态理论的近似方法。使用遗传算法估算了所建动力学模型的相关参数。另外,开发了一种具有图形用户界面的完整模型软件包。这种方法对于具有复杂化学反应网络体系的建模特别有效。

简单的集总反应动力学模型不足以解释多变量变化时的情况。Longstaff<sup>[19]</sup>开发了一种全面、综合的石脑油催化裂化反应动力学模型,模型具有 37 个集总和由 360 个独立反应组成的 13 个反应类型,可以预测反应温度、停留时间、剂油比、催化剂(基于 Y 和 ZSM-5 的混合催化剂)和原料组成对产物收率的影响。

石铭亮<sup>[20]</sup>建立了催化重整单事件反应动力学模型。建模过程中各类分子和基本反应的数字化是通过布尔邻接矩阵实现的;依据经典双功能反应机理编制程序,生成反应网络;首次实现了全局对称数的自动计算,从而可以快速地得到单事件数;依据正己烷模型化合物催化重整实验数据,联用变尺度法和模拟退火法估算了单事件速率常数。贾雷等<sup>[21]</sup>使用单事件方法研究了正辛烷模型化合物加氢裂化

动力学。分别采用遗传算法和马夸尔特算法对参数进行优化。由于利用单事件方法得到的模型参数不依赖于原料组成,所以所建模型对于复杂油品加氢裂化具有重要的参考价值。

Horton 等<sup>[22]</sup>开发了一种委内瑞拉减压渣油裂解分子水平反应动力学模型。模型开发主要包括3个步骤:①对原料进行分子水平的描述;②生成反应网络;③模型求解和参数调整。仅包含2 839个方程的模型就可以模拟渣油裂解。使用线性自由能关系将模型中复杂参数减少到21个可调参数。模型与实验数据具有很好的一致性。

集总反应动力学模型和分子尺度反应动力学模型是目前炼油行业生产过程中主要的2种反应动力学模型。对于复杂的反应体系,很难从分子水平进行动力学研究。因此,通常使用集总反应动力学模型描述此类型反应行为<sup>[23]</sup>。集总反应动力学模型发展比较成熟,但是集总反应动力学模型计算得出的产率和产品分布是以混合物及其总体性质呈现的,难以对集总内部的单体烃类等做出更为详细的预测<sup>[24-25]</sup>。分子尺度反应动力学模型是建立在反应机理和反应基本步骤上的,然而其在应用过程中会受到分析技术以及计算机处理能力的限制<sup>[26]</sup>。随着仪器分析技术的提高和计算机技术的飞速发展,分子尺度动力学模型无论在理论还是实用方面均会有重大突破。

## 6 结论

(1)集总反应动力学模型对复杂反应体系的研究具有重要作用,通过对催化裂化和催化裂解反应体系集总动力学建模过程的分析,可以为集总反应动力学模型研究者提供一定的参考价值和启示。

(2)随着分析测试和计算机水平的不断提高,从反应机理角度建立的分子尺度反应动力学模型将在复杂反应过程研究中发挥越来越重要的作用。

## 参考文献

- [1] Asae S D S, Vafajoo L, Khorasheh F. A new approach to estimate parameters of a lumped kinetic model for hydroconversion of heavy residue[J]. *Fuel*, 2014, 134: 343-353.
- [2] Meier H F, Wiggers V R, Zonta G R, *et al.* A kinetic model for thermal cracking of waste cooking oil based on chemical lumps[J]. *Fuel*, 2015, 144: 50-59.
- [3] Xiong K, Lu C X, Wang Z F, *et al.* Quantitative correlations of cracking performance with physiochemical properties of FCC catalysts by a novel lump kinetic modelling method[J]. *Fuel*, 2015, 161: 113-119.
- [4] Ying L, Yuan X S, Ye M, *et al.* A seven lumped kinetic model for industrial catalyst in DMTO process[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, 100: 179-191.

- [5] 许友好. 催化裂解反应动力学模型的建立及其应用[J]. *石油炼制与化工*, 2001, 32(11): 44-47.
- [6] Meng X H, Xu C M, Li L, *et al.* Kinetics of catalytic pyrolysis of heavy gas oil derived from canadian synthetic crude oil[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(8): 3400-3407.
- [7] Sedighi M, Keyvanloo K, Towfighi J. Kinetic study of steam catalytic cracking of naphtha on a Fe/ZSM-5 catalyst[J]. *Fuel*, 2013, 109: 432-438.
- [8] Meng X H, Xu C M, Gao J S, *et al.* Catalytic pyrolysis of heavy oils: 8-lump kinetic model[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2006, 301(1): 32-38.
- [9] Meng X H, Xu C M, Gao J S, *et al.* Seven-lump kinetic model for catalytic pyrolysis of heavy oil[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(8): 1197-1201.
- [10] Xiong K, Lu C X, Wang Z F, *et al.* Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized FCC catalyst[J]. *Fuel*, 2015, 142: 65-72.
- [11] Meng X H, Xu C M, Li L, *et al.* Kinetic study of catalytic pyrolysis of C<sub>4</sub> hydrocarbons on a modified ZSM-5 zeolite catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 6233-6238.
- [12] 欧阳福生, 巧凌, 虞正恺. 灵活多效催化裂化工艺反应动力学模型研究[J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(5): 1106-1113.
- [13] Meng X H, Xu C M, Li L, *et al.* Studies on the kinetics of heavy oil catalytic pyrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(24): 6012-6019.
- [14] Gao H H, Wang G, Xu C M, *et al.* Eight-lump kinetic modeling of vacuum residue catalytic cracking in an independent fluid bed reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6554-6562.
- [15] Tian L D, Wang J M, Shen B X, *et al.* Building a kinetic model for steam cracking by the method of structure-oriented lumping[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 4380-4386.
- [16] 田立达, 沈本贤, 刘纪昌. 基于结构导向集总的延迟焦化分子尺度动力学模型[J]. *石油学报: 石油加工*, 2012, 28(6): 957-966.
- [17] 孙忠超, 山红红, 刘熠斌, 等. 基于结构导向集总的 FCC 汽油催化裂解分子尺度动力学模型[J]. *化工学报*, 2012, 63(2): 486-492.
- [18] Lee J H, Kang S, Kim Y, *et al.* New approach for kinetic modeling of catalytic cracking of paraffinic naphtha[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(8): 4264-4279.
- [19] Longstaff D C. Development of a comprehensive naphtha catalytic cracking kinetic model[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(2): 801-809.
- [20] 石铭亮. 复杂反应系统分子尺度反应动力学研究—催化重整单事件反应动力学模型的建立[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [21] 贾雷, 郝翔, 周利平, 等. 基于单事件方法的正辛烷加氢裂化机理动力学研究[J]. *石油炼制与化工*, 2015, 46(11): 12-19.
- [22] Horton S R, Zhang L Z, Hou Z, *et al.* Molecular-level kinetic modeling of resid pyrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(16): 4226-4235.
- [23] Chen Z P, Xu J, Fan Y, *et al.* Reaction mechanism and kinetic modeling of hydroisomerization and hydroaromatization of fluid catalytic cracking naphtha[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 130: 117-126.
- [24] Liu Q K, Zhu D Q, Tan X C, *et al.* Lumped reaction kinetic models for pyrolysis of heavy oil in the presence of supercritical water[J]. *Aiche Journal*, 2016, 62(1): 207-216.
- [25] Roohollahi G, Kazemini M, Mohammadrezaee A, *et al.* Chemical kinetic modeling of i-butane and n-butane catalytic cracking reactions over HZSM-5 zeolite[J]. *Aiche Journal*, 2012, 58(8): 2456-2465.
- [26] Rueda-Velasquez R I, Gray M R. Monte carlo simulation of asphaltenes and products from thermal cracking[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(4): 2352-2364. ■