

大庆石化乙烯装置应用数学建模估算 碳二加氢催化剂反应活性方法研究

刘全夫*

(中国石油大庆石化公司化工一厂,黑龙江 大庆 163714)

摘要:乙炔前加氢反应系统中,催化剂活性与物料中的 CO 浓度密切相关。通过应用数学建模方法,提出一种三角函数来描述 CO 浓度对催化剂活性的影响程度,能够根据 CO 浓度对催化剂活性进行定量分析,并根据 CO 的波动范围提供操作依据,进而指导生产。

关键词:碳二加氢系统;活性;数学建模

中图分类号:TQ221.211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0186-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.046

Estimation of catalytic reactivity of C2 hydrogenation catalyst for ethylene plant in Daqing Petrochemical Company by Mathematical Modeling method

LIU Quan-fu*

(First Chemical Plant, Daqing Petrochemical Company, Daqing 16714, China)

Abstract: The catalytic activity of the C2 hydrogenation catalyst is closely related to the concentration of CO in the pre-hydrogenation reaction of acetylene system. By applying the mathematical modeling method, a kind of trigonometric function is put forward to describe the influence of the CO concentration on the catalyst activity. The quantitative analysis of the catalytic reactivity of the catalyst can be estimated according to the CO concentration, which can be used to guide the production with the change of CO concentration.

Key words: C2 hydrogenation; activity; mathematical modeling

大庆石化新建 60 万 t/a 乙烯装置采用中国寰球工程公司自主研发的国内首个国产化大型乙烯成套技术,采用前脱丙烷前加氢流程。其中的碳二加氢系统是乙烯装置的关键组成部分,其运行状态直接影响着乙烯产品的质量和装置的稳定运行。但由于碳二加氢催化剂活性的复杂性和灵敏性,不易控制在理想工况,运行周期较短,反应器操作难度较大,成为制约乙烯装置稳定运行和产品质量的瓶颈之一^[1]。因此,对碳二加氢催化剂进行定性和定量地准确分析判断,对反应器实施精细管理,采取优化操作是十分必要的。

1 碳二加氢反应器的操作难点

碳二前氢反应器入口 CO 浓度是影响催化剂反应活性的重要因素^[2]。CO 在碳二加氢催化剂的吸附速度要比乙炔快,过多的 CO 就会占据催化剂表面的活性点,抑制催化剂对乙炔加氢的催化作用,引起催化剂暂时性中毒,从而引发“漏炔”^[3]。过少的 CO 将使得催化剂活性大大增加,在氢气过量的条

件下,产生“飞温”^[4]。碳二加氢反应器控制手段少,物料中又含有过量氢气,反应温度控制困难。

当碳二加氢系统进料的 CO 浓度升高或降低时,操作人员依靠经验将反应器的入口温度也随之提高或降低,以弥补催化剂暂时失活造成的影响。但催化剂活性的变化与 CO 浓度的变化并不呈线性关系^[5],如果 CO 浓度波动较大而调整不当时,不但不能避免“漏炔”还有可能造成反应器“飞温”,会触发反应器联锁跳车停止进料^[6],反应器中的大量物料被迫放空造成装置损失^[7]。针对碳二加氢催化剂活性和 CO 的关系目前只是进行了定性分析,制订了相应的操作调整方向和调整方法^[8],但这种调整方法还只是尝试调整和经验性的总结,需要较高的操作技巧性和应变能力,缺少理论数据和定量分析。

2 催化剂反应过程数学模型

针对乙炔加氢反应过程,有一些学者提出了与 CO 相关的动力学模型,一般只考虑了 2 个主反应,

即乙炔加氢生成乙烯和乙烯加氢生成乙烷, Godinez 等^[9]提出如下动力学:

$$r_{C_2H_2} = k_1 P_{H_2} P_{CO}^{-0.5} \quad (1)$$

$$r_{C_2H_6} = k_2 P_{H_2}^3 P_{CO}^{-1} \quad (2)$$

然而在该动力学中,当 CO 浓度很小时反应速率将会快速增加,直至无穷大。很显然该动力学只能在一定 CO 浓度区间下才有效。但是在裂解炉切换过程时 CO 浓度波动较大,这种模型无法有效描述 CO 浓度变化剧烈时对催化剂活性的影响程度。也有部分模型^[10]基于如下假设:①乙炔和乙烯在一类活性中心上通过 Langmuir-Hinselwood 进行加氢;②乙炔加氢的速率限制步骤是吸附的乙炔和 2 个氢原子的表面反应;③乙烯加氢的速率限制步骤是吸附的乙烯和 2 个氢原子的表面反应。基于此假设, Schbib 等^[11]给出了如下动力学形式:

$$r_{C_2H_2} = k_1 P_{C_2H_2} P_{H_2} / [1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + K_{CO} P_{CO}]^3 \quad (3)$$

$$r_{C_2H_6} = k_2 P_{C_2H_4} P_{H_2} / [1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + K_{CO} P_{CO}]^3 \quad (4)$$

在前加氢反应器中,氢气浓度变化不大,上述动力学中的分母项可以看作是一个 CO 分压或浓度的函数,因此可以改成如下 2 个方程式:

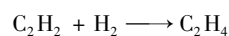
$$r_{C_2H_2} = f(C_{CO}) k_1 P_{C_2H_2} P_{H_2} \quad (5)$$

$$r_{C_2H_6} = f(C_{CO}) k_2 P_{C_2H_4} P_{H_2} \quad (6)$$

在一定 CO 浓度下, $f(C_{CO})$ 是一个常数 α (失活系数)。但 CO 并不真正参与反应,只是通过竞争吸附覆盖了催化剂的活性位点,使得催化剂产生临时中毒效应。因此,首先在 ASPEN 软件中建立基本的反应动力学模型,加氢反应器采用 RPLUG (平推流反应器) 模型,反应动力学采用内置的幂次定律。

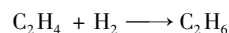
然后假设 CO 对所有反应的影响程度一致,因此在 ASPEN 中对每个反应设定相同的失活系数 α , 该失活系数值可由外部程序传入。前加氢反应入口包含氢气、乙炔、乙烯、乙烷、甲烷、丙炔、丙二烯、丙烯、丙烷和一氧化碳。需要建立如下反应模型。

乙炔加氢 R1:



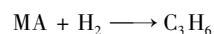
$$r_1 = \alpha A_1 \exp(-E_1/RT) P_{H_2} P_{C_2H_2} \quad (7)$$

乙烯加氢 R2:



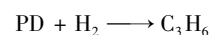
$$r_2 = \alpha A_2 \exp(-E_2/RT) P_{H_2} P_{C_2H_4} \quad (8)$$

丙炔加氢 R3:



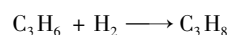
$$r_3 = \alpha A_3 \exp(-E_3/RT) P_{H_2} P_{MA} \quad (9)$$

丙二烯加氢 R4:



$$r_4 = \alpha A_4 \exp(-E_4/RT) P_{H_2} P_{PD} \quad (10)$$

丙烯加氢 R5:



$$r_5 = \alpha A_5 \exp(-E_5/RT) P_{H_2} P_{C_3H_6} \quad (11)$$

反应动力学采用幂律形式,其中 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 和 A_5 是各个反应的指前因子, E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 和 E_5 是各个反应的活化能, α 是活性系数。

3 催化剂活性数学模型

通过对大庆石化 60 万 t/a 乙烯装置 2 400 h 内碳二前加氢反应器入口 CO 变化趋势分析可以看出, CO 在 $700 \times 10^{-6} \sim 1\,100 \times 10^{-6}$ 之间波动,如图 1

(上接第 185 页)

[4] Yamada T, Yamaguchi K. Process for preparing tetrahydrofuran: US, US4665205 [P]. 1987-05-12.

[5] 张光旭, 王延儒, 卞白桂, 等. 四氢呋喃-水恒沸物萃取精馏的模拟计算[J]. 武汉化工学院学报, 2003, 25(1): 36-39.

[6] 赵路阳, 蔡旺锋, 张旭斌. 联合精馏分离四氢呋喃-水共沸物的实验及优化模拟[J]. 化学工业与工程, 2015, 32(1): 48-53.

[7] 包宗宏, 武文良. 化工计算与软件应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

[8] Dejanović I, Matijašević L, Olujić Ž. Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2010, 49(6): 559-580.

[9] Dejanović I, Matijašević L, Jansen H, et al. Designing a packed dividing wall column for an aromatics processing plant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(9): 5680-5692.

[10] 高孜孜, 袁慎峰, 陈志荣, 等. 乙酸乙酯-乙腈萃取精馏的模拟优

化[J]. 计算机与应用化学, 2015, 32(3): 281-284.

[11] 张于弛. DMF 萃取精馏精制高纯度甲缩醛的模拟研究[J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(11): 1343-1346.

[12] 陈雅萍, 梁泽生, 徐伟, 等. N-甲基吡咯烷酮萃取精馏分离 C₄ 馏分中 1,3-丁二烯的模拟[J]. 石油化工, 2008, 37(3): 253-257.

[13] 张玲玉, 顾正桂, 冯微. 萃取精馏分离正己烷-乙酸乙酯-乙酸的工艺设计及优化[J]. 化学世界, 2015, 56(7): 432-436.

[14] 陈琦, 顾正桂. 基于 Aspen 的正丁醇-异丁醇萃取精馏工艺设计及优化[J]. 现代化工, 2014, 34(1): 145-148.

[15] 孙加伟, 许松林. 基于甘油萃取剂的正丙醇-水萃取精馏工艺的模拟实验[J]. 现代化工, 2014, 34(9): 161-164.

[16] 董营, 肖颖, 黄耀东, 等. 萃取精馏分离碳酸二甲酯-乙醇二元共沸物[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 750-756.

[17] Luyben W L. Distillation design and control using aspen simulation[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2006: 131-134. ■

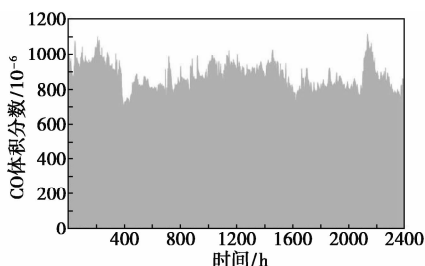


图1 CO 体积分数变化趋势(2 400 h)

所示。很显然 CO 浓度无法控制在一个稳定的区间,且存在突然变化的现象,因此反应器的操作难度加大,对产品质量存在较大影响。

在前加氢反应器中 CO 浓度对催化剂活性影响较大,一般认为当 CO 浓度为 0 时催化剂活性最强,当 CO 浓度很高时催化剂丧失活性。如果认为催化剂最强活性为 1,没有活性为 0,以反应过程数学模型为基础,可以用反余切三角函数建立催化剂活性随 CO 浓度变化的模型:

$$\alpha = 1 + \{ \arccot [x(C_{CO} - y)] - \arccot [x(-y)] \} / \pi \quad (12)$$

利用此模型结合相关数据建立的大庆石化 60 万 t/a 乙烯装置碳二加氢反应器 CO 浓度(0 ~ 3 500 × 10⁻⁶ 范围内)与催化剂活性的关联示意图如图 2,该函数模型可以平滑地描述 CO 浓度对催化剂活性的影响。

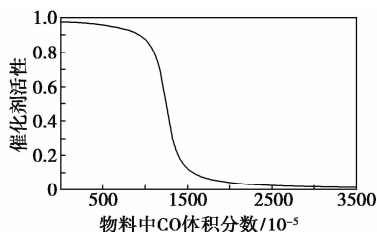


图2 与 CO 体积分数相关的催化剂活性示意图

通过图 2 可以看出,当碳二加氢反应器入口 CO < 1 000 × 10⁻⁶ 时,催化剂仍能保持较高活性,通过调整反应器入口温度尚可弥补催化剂暂时失活造成的影响。CO > 1 000 × 10⁻⁶ 时,通过图 2 可以看出此时催化剂活性会大幅度下降,通过图 1 可以看出 CO 浓度也可能突然下降。按照通常操作方法,为了维持催化剂活性需继续提高反应器入口温度,操作人员冒然提高反应器入口温度不但不会弥补催化剂的活性,反而此时一旦由于反应器入口 CO 含量下降(上游裂解炉原料组分变化或者通过向原料中注入二甲基二硫等原因引发),极易引发反应器“飞温”

连锁,造成物料损失和产品不合格。因此当反应器入口 CO < 1 000 × 10⁻⁶ 时,可以根据 CO 浓度的变化调整反应器入口温度;CO > 1 000 × 10⁻⁶ 时,催化剂活性迅速下降,不应继续提高床层温度,应通过向裂解原料中注入二甲基二硫使 CO 的浓度降低至 1 000 × 10⁻⁶ 以下后再进行相应调整。

4 结语

大庆石化乙烯装置碳二加氢反应器通过引入数学模型估算催化剂活性,为反应器操作提供了理论依据,能够将 CO 对催化剂活性的影响进行定量分析,并根据 CO 的波动范围提供操作依据,避免了反应器入口 CO 大幅波动情况下因为操作不当引发反应器“飞温”连锁,保证了产品合格,避免了物料损失。

参考文献

- [1] 车春霞,程琳,谷丽芬,等. 工艺条件对碳二前加氢催化剂性能的影响[J]. 当代化工,2013,42(9):1207-1209.
- [2] Gobbo R, Soares R P, Lansarin M A, et al. Modeling, simulation, and optimization of a front-end system for acetylene hydrogenation reactors[J]. Braz J Chem Eng, 2004, 21(4): 545-556.
- [3] 李立新. 乙炔前加氢反应器运行稳定性的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(1): 47-53.
- [4] 吴启龙,陈育辉. 乙烯装置碳二前加氢工艺技术分析[J]. 广东化工, 1999, 4(2): 40-42.
- [5] 王红梅,王志. 碳二选择加氢催化剂研究进展[J]. 河北化工, 2009, 32(4): 4-6.
- [6] 吴浩. 减少乙烯装置碳二前加氢工艺中 CO 的影响[J]. 化工进展, 2002, 21(9): 673-675.
- [7] 朱红. 浅析乙烯装置碳二前加氢系统的平稳操作[J]. 广州化工, 2011, 4(10): 160-163.
- [8] 袁斌. CO 对碳二前加氢系统的影响及其消除[J]. 乙烯工业, 1999, 11(3): 29-31.
- [9] Godinez C, Cabanes A L, Villora G. Experimental study of the selective hydrogenation of steam cracking C₂ cut. Front end and tail end variants [J]. Chemical Engineering Communications, 1998, 164: 225-247.
- [10] Bos A N R, Botsma E S, Foeth F, et al. A kinetic study of the hydrogenation of ethyne and ethene on a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1993, 32: 53-63.
- [11] Schbib N S, García M A, Gigola C E, et al. Kinetics of front-end acetylene hydrogenation in ethylene production [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(5): 1496-1505. ■