

连续重整过程中具有催化剂失活效应的多区并联串联塞流式反应器模型

徐昆鹏

上海茸一检测技术有限公司, 上海, 201600

摘要: 准确可靠的 CCR 重整过程建模不仅对产物和温度分布的预测, 而且对实时优化和控制具有重要意义。本文提出了一种适用于四段堆叠径向流移动床 CCR 转炉的多区并联串联塞流反应器 (PFR) 模型。采用 27 集总动力学模型描述芳烃在 CCR 重整过程中的转化过程。设计了描述轴向催化剂活性分布信息的经验失活模型, 并将其集成到多区并联 - 串联 PFR 模型中。预测结果表明, 所提出的模型能够准确地预测产物分布和温度分布, 这表明所提出的建模方法有助于 CCR 重整过程的实时优化和控制。

关键词: 连续催化再生重整工艺; 径向流移动床反应器; 催化剂失活; 平推流反应器; 分域

1 引言

催化石油重整是炼油工业中最重要的工艺之一, 广泛用于生产高辛烷值汽油和芳烃。现有催化石油重整工艺按催化剂再生方式大致可分为三种不同类型: 循环再生 (CR)、半再生 (SR) 和连续再生 (CCR)。尽管最常用的工艺也是 SR 型, 但 95% 以上的新催化石油重整工艺设计为 CCR 型, 因为 CCR 具有较高的催化剂活性和较低的操作压力的优势。本文将针对 CCR 重整过程对芳烃进行建模, 并选择 Zhou et al 报道的 27 集总动力学模型 [1] 来提高芳烃的预测能力。

CCR 重整反应器模型大致可以分为两类: 基于常微分方程的一维塞流反应器 (PFR) 模型和基于二维或三维计算流体力学 (CFD) 模型的偏微分方程 [2]。与 PFR 模型相比, CFD 模型可以提供 CCR 重整反应器中更详细的温度、压力、速度、组分浓度等分布信息。然而, CFD 模型计算成本高, 通常不能满足实时应用的要求, 因此目前开发的 CFD 模型大多用于辅助新型反应器的开发。PFR 模型具有较高的预测精度和较低的计算成本, 更适合实时优化运行条件, 并可作为组分浓度、辛烷值等不可测变量的在线软传感器。

本文首先描述了催化剂失活动力学模型、多区并联串联 PFR 模型以及参数估计方法, 然后通过多个工业工厂数据集对该模型的有效性进行了验证, 这些数据集涵盖了多种操作条件和原料成分, 最后得出结论。

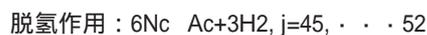
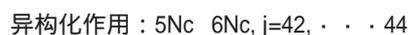
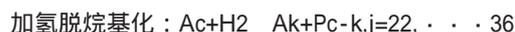
2 研究方法

2.1 集总动力学

针对一种针对 CCR 重整过程的芳烃建模, 本研究选择了 Zhou et al.(2010) 报道的 27 集总动力学模型, 该模型对芳烃具有良好的预测能力。碳原子序数为 6 ~ 9 的组分分为石蜡 (P)、环烷烃 (N) 和芳烃 (A), 碳原子序数为 10 及以上的组分集中为 P10+、N10+ 和 A10+ 三个伪组分。特别是环烷又细分为烷基 - 环己烷 (5N) 和烷基 - 环戊烷 (6N)。N9 和

N10+ 没有细分, 因为烷基 - 环己烷和烷基 - 环戊烷的转化率高到可以忽略。为了提高芳烃的预测精度, 将 A8 分为乙苯 (EB) 和二甲苯 (XY), 将 A9 分为三甲苯 (TMB)、甲基乙苯 (MEB) 和丙苯 (PB)。

在 27 集总动力学模型中, 考虑了 5 种反应类型: (1) 烷烃加氢裂化, (2) 芳烃加氢脱烷基, (3) 环烷异构化, (4) 烷基 - 环己烷脱氢制芳烃, (5) 烷烃脱氢制烷基 - 环戊烷。其中, 加氢裂化和脱烷基化反应可视为不可逆反应, 脱氢、脱氢环化和异构化反应可视为可逆反应。这五种类型的反应可以描述为:



式中, j 为反应数; C 和 k 表示集总组分的碳原子数, $k < C$ 。

2.2 径向流移动床反应器模型

一种简化的由四段堆叠组成的 CCR 重整器示意图如图 1 所示。由于重整过程是高度吸热的, 在两个级联反应器之间安装加热器来补偿前一个反应器的热量损失。催化剂从径向流移动床反应器的顶部不断移动到径向流移动床反应器的底部。从底部反应器的废催化剂被送到再生反应器, 然后再循环到顶部径向流移动床反应器。来自径向流移动床反应器底部的反应出水被送往精炼工艺进行进一步的分离和净化。

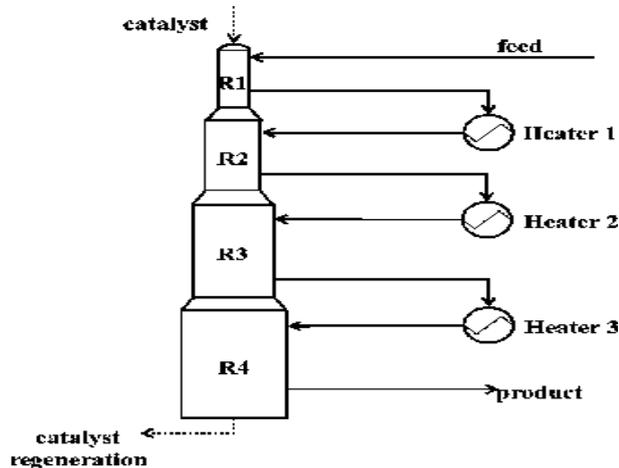


图 1 采用四段堆叠径向流移动床反应器的 CCR 重整炉原理图

2.3 催化剂失活模型

在石脑油重整过程中，一种常用的 Pt-Re/Al₂O₃ 双金属催化剂包括金属活性中心和酸性活性中心两种类型。脱氢反应和加氢脱烷基反应发生在金属位，异构化反应发生在酸位，脱氢环化反应和加氢裂化反应可以同时发生在金属位和酸位。

3 结果和讨论

提出的多区并联串联模型在商用 CCR 转化炉上进行了四段堆叠径向流移动床反应器的试验。通过收集 10 个典型的工业厂房数据集，验证了该模型的有效性。随机选取 5 个数据集建立模型，另外 5 个数据集用于模型预测性能评价。在 MATLAB 中实现了多区并联串联活塞流连续反应器模型和参数估计方法。

3.1 多层并联串联 PFR 的模型验证

在收集的 10 个数据集的基础上，研究了区域数对预测性能和计算代价的影响。图 2a 和图 b 分别给出了多区并联串联 PFR 模型的分量和温度相对于区数的平均预测误差。从图 2a 中可以清楚地看到，分量的平均预测误差先是随着区域数从 1 增加到 4 而急剧减小，然后随着区域数从 5 增加

到 10 而略有减小。区域数为 1、4 和 10 时的平均预测误差分别为 0.76%、0.50% 和 0.44%。此外，5 个验证数据集的成分预测误差的标准差值均小于 0.17%。从图 2b，发现温度的平均值和标准偏差值预测误差小于 2.80K 和 0.70K。而温度的平均值和标准偏差值预测误差小于 3.35K 和 1.26K。

3.2 四区并联串联径向流移动床反应器模型的仿真结果分析

图 3 为轻石蜡 (LP)、重石蜡 (HP)、轻芳烃六种主要成分的平均质量分数分布图 (LA)、重芳烃 (HA)、环烷 (N) 和氢 (H) 在 4 个级联活塞流连续反应器中的径向分布。请注意，LP 由 P1、P2、P3、P4 和 P5 组成，HP 由 P6、P7、P8、P9 和 P10+ 组成，LA 由 A6、A7 和 A8 组成，HA 由 A9 和 A10+ 组成。由图 4 可知，主要反应物 (HP 和 N) 的消耗和主要产物 (LP、LA 和 HA) 的生成主要发生在前两个活塞流连续反应器中。结果表明：(1) 反应物 HP 和 N 的质量分数在前两种 PFR 中分别由 45.98% 降至 20.64% 和 33.42% 降至 10.41%，而在后两种活塞流连续反应器中分别由 20.64% 降至 13.93% 和 10.41% 降至 1.10%；和 (2) 质量分数的产品资讯，LA 和 HA 可以显著增加从 6.27% 提高到 15.20%，从 7.15% 降至 30.56%，从 2.96% 到 16.70% 分别在前两个活塞流连续反应器，只有从 15.20% 增加到 17.56%，从 30.56% 降至 39.63%，后者分别从 16.70% 降至 20.11%。

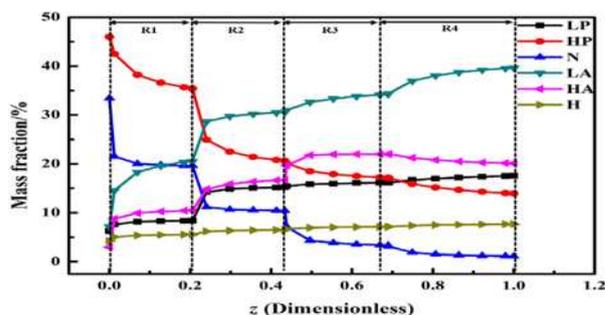


图 3 主要成分的平均质量分数沿径向分布

图 4(a) 和 (b) 分别为 4 个活塞流连续反应器中相应的温度和催化剂活性沿径向和轴向分布。从图 4(a) 可以看出，从

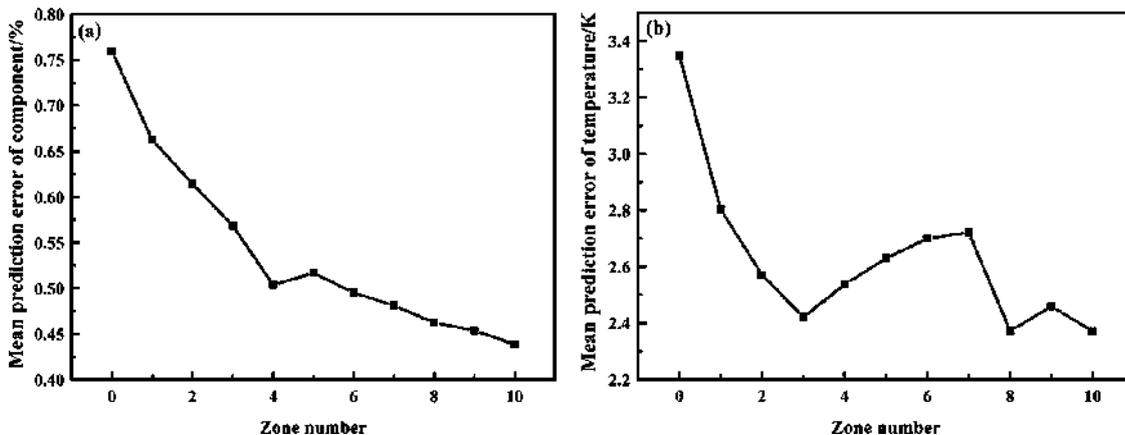


图 2 分量和温度相对于区号的平均预测误差为：(a) 分量；(b) 温度

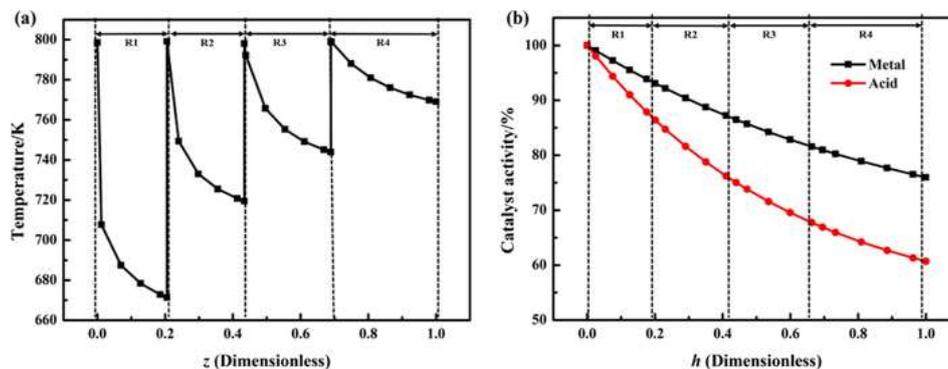


图 4 温度和催化剂活性沿径向和轴向分布分别为:(a) 温度;(b) 催化剂活性

第一个 RFMBR 活塞流连续反应器到最后一个活塞流连续反应器, 降温幅度逐渐减小。第一、第二、第三和第四活塞流连续反应器的降温幅度分别为 125.9、77.9、51.9 和 33.8 K。从图 4(a) 中可以明显看出, 快速降温主要发生在前两种活塞流连续反应器的入口。在本研究的 CCR 重整过程中, 发现操作温度的降低会显著影响反应速率。在 748 K 时, 吸热反应速率下降到 798 K 时的 37% 左右, 导致活塞流连续反应器的其余部分沿径向的温度下降较低。从图 4(b) 可以看出, 催化剂在金属中心和酸中心的活性均随轴向呈指数下降。催化剂在酸性中心和金属中心的活性降低幅度分别为 40% 和 24%。这说明催化剂在酸性中心失活比在金属中心失活更严重, 这与前人的研究结果一致。

4 结论

本文提出了一种多区段并联串联 PFR 模型、27 集总动力学模型和经验催化剂失活模型, 用以描述四段堆垛式 CCR 重整芳烃。首先深入研究了区域数对预测性能和计算代价的影响, 并通过权衡预测性能, 合理选择 4 个区域数进行模型验证。4 区并联串联活塞流连续反应器模型对石蜡、

环烷烃、芳烃和氢气的最大绝对预测误差分别为 0.76%、0.42%、0.90% 和 0.50%。构件预测误差较小, 说明该模型能够为进一步实时优化提供准确的产品分布预测。总之, 所提出的具有轴向失活效应的多区域建模方法, 不仅可以预测具体的产物和温度分布, 而且可以为 CCR 重整过程的实时优化和控制提供一个有潜力的工具。

参考文献

- [1] Boy á s, R.S., Froment, G.F., 2008. Fundamental kinetic modeling of catalytic reforming. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 1107-1119.
- [2] Iranshahi, D., Pourazadi, E., Paymooni, K., Rahimpour, M.R., 2012b. Utilizing DE optimization approach to boost hydrogen and octane number in a novel radialflow assisted membrane naphtha reactor. *Chem. Eng. Sci.* 68, 236-249.

作者简介:

徐昆鹏 (1990-), 男, 汉族, 河南省平舆县人, 助理工程师, 安全工程硕士研究生, 2018 年 - 至今在上海茸一检测技术有限公司从事化工安全评价与技术咨询等。