

催化裂化提升管反应器建模研究

陈玉石 江青茵 曹志凯

(厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要 根据提升管反应器的动态机理, 考虑反应对压力的影响, 结合物料平衡、能量平衡方程, 建立了馏分油 5 集总催化裂化反应动力学模型。使用 Nelder - Mead 最优化法进行了参数的拟合, 并用 MATLAB 对模型进行了仿真。通过对工业装置数据的计算比较表明, 该模型能较好的预测催化裂化产品产率, 可用于实际催化裂化过程。

关键词 催化裂化 机理模型 反应器

Studies on Model of Fccu Reactor

Chen Yushi Jiang Qingyin Cao Zhikai

(Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005)

Abstract Basing on the equations of mass, energy, composition balance, the five lumping dynamic mechanism models of the Fluidized Catalytic Cracking Unit (FCCU) reactor were developed. Nelder - Mead minimization algorithm was adopted to model parameters and used MATLAB to describe model. The results of the simulation showed that this simple model was capable of sensible predictions of the dynamic responses of each lumpings.

Key words catalyting cracking mechanism model reactor

FCC 反应建模主要将反应系统中众多的化合物, 按其动力学特性相似的原则, 归并为若干个集总虚拟组分^[1]。Weekman 首先将整个催化裂化反应体系组成(包括反应物和产物)按虚拟集总理论划分为 3 个主要集总组分^[2]。在此基础上, 众多的后来研究者进一步提出了蜡油裂化的 4 集总模型^[3], 渣油裂化的 6 集总模型^[4], 10 集总模型^[5], 11 集总模型^[6]和 13 集总模型^[7]等。集总数增加后, 反应速率数等动力学参数剧增, 这不仅增加了数学处理上复杂性和难度, 同时也大大增加了确定动力学参数的试验工作量。特别是大量的实验室工作只能使模型应用于反应动力学的深入研究和离线仿真、离线优化。

为此, 本文在建立提升管反应器动态模型时采用 5 集总动力学模型^[8](包括原料、柴油、汽油、气体和焦炭等 5 个集总), 各集总均按一级反应处理, 结合实际工业数据对模型进行验证, 通过误差分析得出模型可以适用工业应用。

1 催化裂化反应动力学

本工作将反应体系划分为原料油、柴油、汽油、气体、焦炭等 5 个集总, 其中忽略汽油集总生成焦炭反应。催化裂化反应网络如图 1。

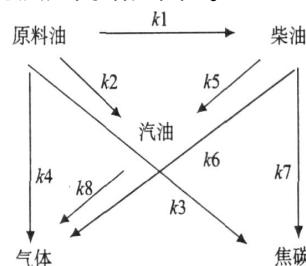
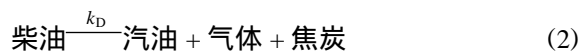
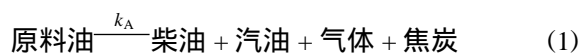


图 1 催化裂化 5 集总反应网络

反应动力学模型表示为:



收稿日期: 2007 - 05 - 28

作者简介: 陈玉石 (1981 -), 硕士生, 从事化工系统仿真和过程控制方面的研究 通讯联系人: 江青茵, 女, 教授, E-mail: xdceds@xmu.edu.cn

$$k_A = k_{A_0} \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] \quad (4)$$

$$k_D = k_{D_0} \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right] \quad (5)$$

$$k_N = k_{N_0} \exp\left[-\frac{E_N}{RT}\right] \quad (6)$$

上式中 $k_{A_0} = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$

$k_{D_0} = k_5 + k_6 + k_7, k_{N_0} = k_8$

式中 k_A, k_D, k_N ——原料油,柴油和汽油集总的反应速率常数;

k_{A_0}, k_{D_0} 和 k_{N_0} ——原料油、柴油、汽油集总裂化反应指前因子, kg/(kg(催化剂)·Ps·s);

E_A, E_D 和 E_N ——原料、柴油、汽油集总裂化反应活化能, kJ/mol;

R ——气体常数, 8.314 kJ/(mol·K);

T ——反应温度, K;

2 提升管反应器动态模型

2.1 基本假设

(1) 对原料油,柴油和汽油等3集总的反应速率均按一级反应,对催化剂活性也按一级反应,失活速率对催化剂活性和原料未转化率关系按一级反应处理。

(2) 提升管内催化剂被油气和水汽夹带而上,空隙度接近1,忽略气固两相间的滑动,气固两相均以活塞流形式向上流动,忽略气固物料在提升管内的动态响应,无轴向返混和分散效应,生焦量对气固两相质量流量的影响可忽略。

(3) 提升管散失到大气的热量相对很小,认为反应是绝热,忽略浓度扩散和导热。

(4) 提升管内的提升蒸气量与油气量及催化剂量相比。可以忽略不计。

2.2 反应器模型建立

取提升管反应器内微元高度进行物料和热量衡算,则动力学模型简化为:

$$\frac{dy_A}{dx} = - \cdot \cdot (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RTra}\right) \cdot P \cdot y_A \cdot (tc) \quad (7)$$

$$\frac{dy_D}{dx} = \cdot \cdot [k_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RTra}\right) \cdot y_A - (k_5 + k_6 + k_7) \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RTra}\right) \cdot y_D] \cdot P \cdot (tc) \quad (8)$$

$$\frac{dy_N}{dx} = \cdot \cdot [k_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RTra}\right) \cdot y_A + k_5 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RTra}\right) \cdot y_D + k_8 \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{RTra}\right) \cdot y_N] \cdot P \cdot (tc) \quad (9)$$

$$\frac{dy_G}{dx} = \cdot \cdot [k_4 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RTra}\right) \cdot y_A + k_6 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RTra}\right) \cdot y_D + k_8 \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{RTra}\right) \cdot y_N] \cdot P \cdot (tc) \quad (10)$$

$$\frac{dC}{dx} = \cdot [k_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RTra}\right) \cdot y_A + k_7 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RTra}\right) \cdot y_D] \cdot P \cdot (tc) \quad (11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = - \{ (H_{AR} k_{A_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RTra}\right) \cdot y_A + H_{DR} k_{D_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RTra}\right) \cdot y_D + H_{NR} k_{N_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{RTra}\right) \cdot y_N] - H_{AA} [k_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RTra}\right) \cdot y_A + k_7 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RTra}\right) \cdot y_D] \} \cdot P \cdot (tc) \quad (12)$$

式中 y_A, y_D, y_N, y_G ——以原料油量为基准的原料未转化率,柴油产率,汽油产率,气体产率,质量分率; C ——催化剂上炭含量,质量分率; T ——反应温度, K;

$(tc)^{[9]}$ ——催化剂时变失活函数, $(tc) = \frac{1}{(1 + tc)}$, 这里失活常数 = 162.15, = 0.76,

tc 为催化剂停留时间, h; ——剂油比; P ——反应压力, Pa;

F_0 ——进料质量流率, kg/s; 等于新鲜原料油 $F_{0, fresh}$ + 回炼油 F_r + 回炼油浆 F_s 之和;

——空时, $= a \cdot a_{xT} / F_0$, a 为原料油的密度, kg/m³, a 为反应器的截面积, m²;

$x = x' / x_T$ ——反应器无因次长度, x_T 为提升管长度, m;

H_{AA} ——焦炭吸附的放热量, kJ/kg(催化炭);

H_{AR}, H_{DA}, H_{NR} ——原料油裂化反应热,柴油裂化反应热,汽油裂化反应热(裂化反应热可由文献^[9]求出), kJ/kg;

3 反应动力学参数估计

利用某工厂某1d每隔1h催化裂化装置操作数据以及相应的物料性质数据见表1,以各集总组分收率与实测值的残差为目标函数,利用MATLAB中的Nelder-Mead^[10]优化算法函数进行参数的求取,参数

估计的结果见表 2。

表 1 催化裂化原料数据

编号	压力 / Pa	温度 / K	剂油比	原料未转化率 / (%)	柴油收率 / (%)	汽油收率 / (%)	气体收率 / (%)	焦炭收率 / (%)
1	0.118 4	775.520 1	6.897 7	0.255 6	0.202 4	0.333 8	0.128 9	0.060 9
2	0.116 1	774.942 1	7.074 6	0.205 5	0.264 0	0.374 2	0.141 1	0.059 5
3	0.118 3	777.830 5	7.005 8	0.199 6	0.275 2	0.343 7	0.116 4	0.061 3
4	0.115 6	774.923 9	6.976 1	0.219 8	0.255 0	0.339 3	0.118 5	0.059 6
5	0.114 4	768.126	6.975 1	0.219 7	0.242 9	0.335 6	0.127 8	0.058 1
6	0.117	774.059	6.924 3	0.125 3	0.273 7	0.402 1	0.151 9	0.066 4
7	0.118 5	779.806 9	7.229 6	0.207 1	0.260 3	0.410 5	0.125 7	0.062 1
8	0.116 1	781.366 5	7.218 4	0.217 2	0.268 2	0.346 8	0.126 5	0.062 1
9	0.117	780.837 4	7.241 3	0.157 9	0.372 8	0.404 5	0.160 6	0.064 8
10	0.113 6	778.237	7.086 8	0.104 7	0.355 7	0.372 1	0.126 6	0.067 7

表 2 催化裂化反应动力学常数和活化能的估算

动力学常数 kg / kg(催化剂) Pa s	估计结果	活化能 / (kJ / mol)	估计结果
k_1	1 007 130.921 9		
k_2	911 367.239 5	E_A	77 703
k_3	1 280 754.073 8		
k_4	119 741.485 9		
k_5	93 175.682 9	E_B	70 456
k_6	5 176.825 8		
k_7	12 003.523 2	E_C	83 829
k_8	58 578.841 3		

表 3 计算结果比较

编号	原料未转化率 / (%)		柴油收率 / (%)		汽油收率 / (%)		气体收率 / (%)		焦炭收率 / (%)	
	实际	计算	实际	计算	实际	计算	实际	计算	实际	计算
1	0.255 6	0.213 4	0.202 4	0.236 7	0.333 8	0.358 9	0.128 9	0.143 7	0.060 9	0.066 4
2	0.205 5	0.197 8	0.264 0	0.275 8	0.374 2	0.363 1	0.141 1	0.113 2	0.059 5	0.051 7
3	0.199 6	0.186 4	0.275 2	0.287 3	0.343 7	0.321 8	0.116 4	0.106 3	0.061 3	0.067 9
4	0.219 8	0.196 2	0.255 0	0.261 0	0.339 3	0.350 2	0.118 5	0.110 2	0.059 6	0.057 2
5	0.219 7	0.223 0	0.242 9	0.221 3	0.355 6	0.365 1	0.127 8	0.138 5	0.058 1	0.051 9
6	0.125 3	0.146 1	0.273 7	0.268 6	0.402 1	0.364 9	0.151 9	0.157 9	0.066 4	0.062 0
7	0.207 1	0.216 3	0.260 3	0.243 0	0.410 5	0.357 9	0.125 7	0.143 4	0.062 1	0.058 7
8	0.217 2	0.245 6	0.268 2	0.278 6	0.346 8	0.300 7	0.126 5	0.112 3	0.061 2	0.063 5
9	0.157 9	0.175 6	0.327 8	0.330 2	0.404 5	0.283 0	0.160 6	0.143 7	0.064 8	0.067 8
10	0.104 7	0.121 1	0.355 7	0.345 6	0.371 2	0.334 7	0.126 6	0.137 8	0.067 7	0.061 1
误差	0.097 1		0.065 2		0.101		0.11		0.007	

4 模型验证与结论

反应模型可获得沿原料油气在提升管反应器内流动方向的各个集总组分分布见图 2, 利用计算得到的参数代入到方程中与实际数据对比, 见表 3。

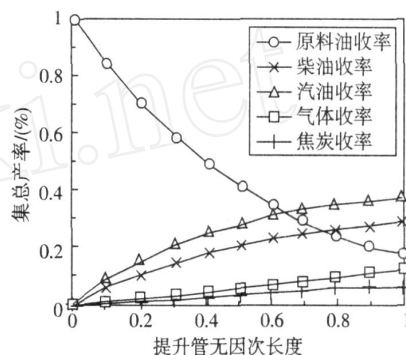


图 2 反应器各集总浓度分布图

该结果表明, 模型计算值与实测值的相对误差 10% 左右, 可以认为结果与实际工况相符。

本文利用 5 集总反应器动态模型, 通过利用工业数据通过 Matlab 对模型进行求解仿真, 得到的动态仿真实验结果与实际相符, 证明了模型具有可靠性。

(下转第 15 页)

表4 拟合结果与误差分析

k/h^{-1}	$\ln k$	T/K	$1/T(K^{-1})$	$-E_a/R$	$E_a/(kJ/mol)$	相关系数	误差平均值	标准差
0.000 439	- 7.731 01	376.93	0.002 653					
0.000 350	- 7.957 58	375.41	0.002 664	- 12 329	102.50	0.940 8	0.048 6	0.082 0
0.000 307	- 8.088 66	374.06	0.002 673					
0.000 283	- 8.170 06	372.03	0.002 688					

通过计算所得数据证明 DMF 水解反应为表观一级动力学反应。从计算结果可以看出,拟合曲线与实验数据吻合较好,拟合曲线上的点可以近似表示反应的真实趋势。运用拟合曲线,计算出了几个温度的速率常数 k 值,在温度范围不大的条件下,根据阿累尼乌斯公式计算得到 DMF 在酸性条件下的总活化能 102.50 kJ/mol。

3 结 论

在常压方案实验的基础上,对 DMF 水解的动力学进行了研究,建立了 DMF 水解一级动力学的模型,并计算了实验条件下 DMF 水解活化能。通过对拟合结果与实验数据进行误差分析,证明了拟合曲线与实验数据吻合较好,说明了该模型适用于 DMF 水解体系。

参考文献

[1] 朱龙华,王兰州,李浩然,等. DMF 水溶液的分子动力学

模拟[J]. 化学学报,2003,61(4):526~530

- [2] 石德武,方晨昭,仇汝臣,等. DMF 回收系统焦油塔操作条件的实验研究[J]. 高校化学工程学报,2002,16(4):454~458
- [3] 仇汝臣,孔锐睿,石德武等. 二甲基甲酰胺溶剂回收装置焦油塔减压改造方案[J]. 石油化工设计,2003,20(2):49~51
- [4] 仇汝臣,孔锐睿,石德武等. DMF 溶剂回收中降低焦油塔进料酸度的探索[J]. 合成纤维工业,2003,(1):42
- [5] 程能林. 溶剂手册[M]. (第二版). 北京:化学工业出版社,1994,74~79
- [6] 仇汝臣,孔锐睿,石德武,等. 二甲胺抑制二甲基甲酰胺水解的研究[J]. 合成纤维工业,2002,25(5):28~30
- [7] 麻金海,仇汝臣,孔锐睿,等. 二甲胺在二甲基甲酰胺回收中的应用[J]. 青岛科技大学学报,2003,24(2):120~123
- [8] 仇汝臣,孔锐睿,石德武,等. 二甲基甲酰胺溶剂回收流程改造[J]. 石油化工设计,2003,20(1):11~14

(上接第9页)

参考文献

- [1] Wei James, Prater Charles D. A new approach to first - order chemical reaction systems[J]. AIChE J,1962,9(1):77~81
- [2] Weekman V M. A model of catalytic cracking convection in fixed, moving and fluid - bed reactors[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev. 1968, 7:90~95
- [3] Lee L S, Chen Y W, Huang T N, Pan W Y. Four lump kinetic model for FCC process[J]. Can J Chem Eng. 1989, 67:615~619
- [4] Jacob S M, Gross B, Voltz S E, Weekman V W. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking [J]. AIChE J. 1976, 22(4):701~713
- [5] Takatsuka T, Sato S, Morimoto Y, Hashimoto H. A reaction model for fluidized - bed catalytic cracking of residual oil [J]. Ind Chem Eng, 1987,27(1):107~116

- [6] SHA Yingsun(沙颖逊), CHEN Xiang sheng(陈香生), et al. Investigation of the lumped kinetic model for catalytic cracking and the establishment of the physical model (催化裂化集总动力学模型的研究 I. 物理模型的确立) [J]. ACTA PETROLEISINICA (Petroleum Processing Section) (石油学报(石油加工)), 1985, 1(1):3~15
- [7] Deng Xianliang(邓先梁), Sha Yingsun, et al(沙颖逊,等). Studies on a kinetic model of residual catalytic cracking (渣油催化裂化反应动力学模型的研究) [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工), 1994,26(8):35~39
- [8] 罗雄麟,袁璞,林世雄. 催化裂化动态机理模型[J]. 石油学报(石油加工),1998,14(1):34
- [9] 牟盛静,苏宏业,等. 工业催化裂化过程 6 集总组合反应器模型[J]. 高等化学工程学报,2005,19(5):630~635
- [10] 华江. 实用化工计算机模拟[M]. 北京:化学工业出版社,2004