

研究论文

芳烃催化加氢交叉流反应器模型

谭亚南¹, 李 枫¹, 贾立山¹, 伊晓东², 王跃敏¹, 方维平¹, 万惠霖²¹ 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005;² 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 提出了一种抗硫中毒的芳烃加氢催化反应器模型, 称之为交叉流反应器模型, 把反应物料分为两股, 其中含有噻吩的乙苯物料采用轴向连续流动方式由反应器进口进入催化剂床层, 而氢气由铅直导管直接进入催化剂床层中, 然后与乙苯物料混合。在氢气导管出口处形成含硫乙苯浓度低而氢气浓度高的特殊区域, 因而硫对催化剂的中毒效应大幅度降低, 整体上提高了乙苯加氢饱和反应效率。与传统轴向混合流反应器进行比较, 在相同条件下交叉流反应器具有更好的整体加氢反应性能。分别建立了交叉流反应器与传统轴向混合流反应器模型, 提出了两种反应器的催化反应转化率方程; 利用此转化率方程, 对实验数据进行处理, 得到动力学参数, 模型的计算结果与实验数据相吻合, 也验证了在交叉流反应器中, 硫的中毒效应明显减弱。

关键词: 反应器模型; 芳烃加氢; 流动形态; 动力学

中图分类号: TE 624.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2008)12-3061-06

Reactor model with cross-flow for aromatics
catalytic hydrogenationTAN Yanan¹, LI Feng¹, JIA Lishan¹, YI Xiaodong², WANG Yue-min¹, FANG Weiping¹, WAN Huilin²

¹ Department of Chemical and Biochemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ² State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A novel reactor model named cross-flow reactor for aromatics catalytic hydrogenation was proposed. The reactants were divided into two flows: ethylbenzene with thiophene was introduced to the catalyst bed along the axial direction of the columnar reactor, while hydrogen was introduced into catalyst bed through a vertical pipe with openings. Because special areas with high H₂ pressure and low H₂S pressure were formed near these openings, the poisoning of catalyst by thiophene was substantially decreased, and consequently the reaction of ethylbenzene hydrogenation was improved as compared with the traditional reactor with mixed co-flow. Finally, kinetic models were established for this cross-flow reactor and the traditional reactor. And the conversion equations of these two reactors were given. By using these equations, the experiments data were fitted to obtain kinetics parameters. The calculation results agreed well with the experimental data. It was also demonstrated that sulfur poisoning in cross-flow reactor was weakened.

Key words: reactor model; aromatics hydrogenation; flow model; kinetics

2008-04-22 收到初稿, 2008-06-13 收到修改稿。

联系人: 方维平。第一作者: 谭亚南 (1979—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2004CB217805); 福建省“百千万人才工程”支持项目; 福建省自然科学基金项目 (U0750016)。

Received date: 2008-04-22.

Corresponding author: FANG Weiping, YI Xiaodong.
E-mail: wpfang@xmu.edu.cn, xdyi@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2004CB217805).

引 言

近年来,随着原油重质化日趋严重和环保要求的日益严格,必须深度降低燃料油中的芳烃及硫含量^[1-3]。目前,燃料油中芳烃和硫的脱除手段主要是加氢技术,所用催化剂多以镍(钴)及钼(钨)为主要组分^[4-5]。这类催化剂若以硫化态存在则加氢活性较金属态低,若以金属态存在则容易被原料中的含硫组分毒化而失活^[6]。因此,研究和开发抗硫性金属催化剂和反应装置成为当前馏分油脱芳烃的重点之一。

目前已有许多关于催化剂抗硫中毒的研究,如通过添加碱金属可以明显提高镍基催化剂的抗硫性能^[7],使用酸性载体负载活性组分也有助于提高加氢催化剂的抗硫性能^[8-9];但关于抗硫中毒新反应装置的研究报道很少。方向晨等^[10]提出一种反应物料气液逆向流动的催化方法,此方法改善了氢气和硫化氢分压在反应床层的分布,可以提高总体催化反应效率。徐志刚等^[11-13]提出一种轴径向反应器模型,该反应器通过内置锥形导流器,降低床层压降,达到反应流体的均匀分布,转化率和选择性都得到明显的改善。但对于以上两种反应器,无论何种物料都遍历整个催化剂床层,如果某一物料中含有可使催化剂中毒的毒物,则整个床层的催化剂都将中毒,使反应活性大幅度下降。本文提出一种芳烃加氢抑制硫中毒的新催化反应器,并进行了实验验证以及模型计算。

1 实验部分

1.1 交叉流反应器

为了抑制催化剂的硫中毒,本文提出一种新的催化反应器模型,称之为交叉流反应器(图1)。

该反应器将反应物料分为两股,其中一股含有噻吩的乙苯采用通常的轴向连续流动方式由反应器进口经由催化剂床层再从反应器出口流出,另一股物料(氢气)由铅直导管直接进入催化剂床层。为了降低物料沿床层径向的浓度梯度,可视反应器的截面积大小增加导管数量。如此,在导管出口处形成一个特殊区域,此区域含硫乙苯浓度低而氢气浓度高,因而反应物料中含硫噻吩对催化剂的中毒效应大幅度降低。图2为传统轴向混合流反应器示意图。

1.2 实验原料

实验所用催化剂为直径 0.425 ~ 0.850 mm 的

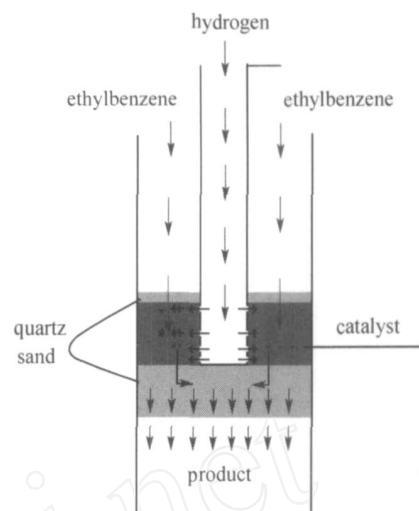


图 1 交叉流反应器模型

Fig. 1 Schematic diagram of cross-flow reactor model

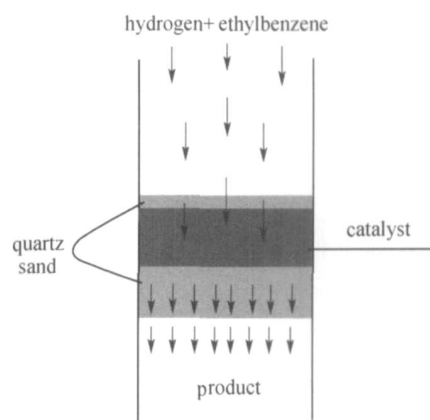


图 2 混合并流反应器模型

Fig. 2 Schematic diagram of traditional reactor model with mixing co-flow

含 B_2O_3 (质量分数为 4.7%) 的镍基催化剂颗粒,由一定比例的碱式碳酸镍和硼酸制备所得。乙苯由国药集团化学试剂有限公司提供,碱式碳酸镍由山东淄博金丝达公司提供,硼酸由沈阳试剂二厂提供。以上试剂均为分析纯(AR)。

1.3 实验过程及结果

装填催化剂时,在催化剂床层上下两端各装一定量石英砂,首先于 400、0.5 MPa 及气体体积空速为 12000 h^{-1} 的氢气下还原 4 h,再调整反应条件至设定值。分别改变催化剂用量、反应温度、压力及氢气与乙苯进料流量进行乙苯加氢反应活性评价。反应 1.5 h 后取样,采用上海海欣 GC-950 气相色谱仪进行产物分析,结果见表 1,表 1 同时列出同等条件下乙苯和氢气混合并流的对比实验结果。

表 1 不同反应条件下交叉流与混合流的乙苯转化率

Table 1 Ethylbenzene conversion of experiment and calculation under different reaction conditions

No.	Catalyst volume / ml	Temp. /	Pressure / MPa	H ₂ flow / ml · min ⁻¹	Ethylbenzene flow / ml · min ⁻¹	Mixing co-flow reactor			Cross-flow reactor		
						<i>x</i> _{exp,1}	<i>x</i> _{cal,1}	RD/ %	<i>x</i> _{exp,2}	<i>x</i> _{cal,2}	RD/ %
1	0.05	200	1.0	200	4.0	0.29	0.283	2.32	0.37	0.343	7.20
2	0.05	200	1.0	150	4.0	0.31	0.288	7.06	0.33	0.354	7.20
3	0.05	200	1.0	100	4.0	0.27	0.279	3.29	0.34	0.351	3.19
4	0.05	200	1.0	50	4.0	0.21	0.218	3.68	0.28	0.284	1.36
5	0.05	200	2.0	100	4.0	0.36	0.345	4.03	0.44	0.425	3.38
6	0.05	200	1.5	100	4.0	0.31	0.317	2.11	0.36	0.393	9.22
7	0.05	200	1.0	100	4.0	0.27	0.279	3.29	0.34	0.351	3.19
8	0.05	200	0.5	100	4.0	0.23	0.223	3.09	0.28	0.286	2.24
9	0.05	200	1.0	100	8.0	0.12	0.110	8.09	0.21	0.197	6.29
10	0.05	200	1.0	100	6.0	0.16	0.170	5.98	0.27	0.256	5.18
11	0.05	200	1.0	100	2.0	0.48	0.503	4.85	0.55	0.532	3.24
12	0.10	200	1.0	100	4.0	0.50	0.497	0.62	0.59	0.561	4.98
13	0.075	200	1.0	100	4.0	0.44	0.396	9.92	0.48	0.467	2.67
14	0.025	200	1.0	100	4.0	0.14	0.144	2.93	0.21	0.203	3.27
15	0.05	150	1.0	100	4.0	0.03	0.309	2.86	0.07	0.071	1.39
16	0.05	200	1.0	100	4.0	0.28	0.279	0.04	0.32	0.351	9.64
17	0.05	250	1.0	100	4.0	0.41	0.444	8.26	0.44	0.457	3.96
18	0.05	300	1.0	100	4.0	0.27	0.261	3.26	0.27	0.266	1.64

从表 1 数据可见，在各种反应条件下交叉流催化反应器均比传统混合流反应器具有更高的芳烃加氢活性。为了寻找内在的规律，对以上数据进行处理，建立表观的反应器转化率模型。

2 模型与数据处理

2.1 转化率模型的提出

在反应系统满足平推流、等温、等容和一级不可逆反应 4 个条件时，反应物料 A 的转化率可以表示为

$$x_A = 1 - \exp(-k\tau) \quad (1)$$

式中 k 为反应速率系数， τ 为物料停留时间。

当反应系统不完全符合上述 4 个条件时，可以用式 (2) 表示转化率^[14]

$$x_A = 1 - \exp[-k f(p_i, \tau)] \quad (2)$$

式中 p_i 为各反应物的分压， τ 为相对停留时间。式 (2) 表明，转化率 x_A 与速率系数 k 呈幂变关系，而温度对转化率的影响集中反映在 k 中。

由于多相催化反应系统的复杂性，特别是强放热反应的动力学温度效应和热力学温度效应的互逆性，此时的 k 在多数情况下不再符合 Arrhenius 定律。因此，对 Arrhenius 定律进行扩展，将表观速率系数 k 表示为

$$k = \exp(A + B/T_r + CT_r) \quad (3)$$

当 $C=0$ 且 $B < 0$ 时，式 (3) 便还原为 Arrhenius 方程。

下面讨论函数 $f(p_i, \tau)$ 的具体表达。为了方便分析和应用，设想各个变量可以分离表示，即

$$f(p_i, \tau) = f_1(p_i) f_2(\tau) \quad (4)$$

设有 m 种物质参与反应，借用质量作用定律与反应级数的概念，可将 $f_1(p_i)$ 表示成

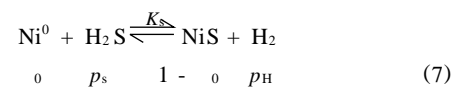
$$f_1(p_i) = \prod_{i=1}^m p_i^{n_i} \quad (5)$$

而变量 τ 可以用 H_v (体积空速) 的倒数替代，并将 H_v 视为一种“虚拟”反应组分，其级数为 n ，于是

$$f_2(\tau) = f_2(H_v) = H_v^n \quad (6)$$

考虑到硫化物的中毒效应，引进催化剂活性位因子 θ ，表示为未中毒催化剂活性位比例。

设催化剂表面的镍中毒为一级可逆反应



则其平衡方程可表示为

$$K_s = \frac{(1 - \theta) p_{\text{H}_2}}{\theta p_{\text{S}_2}} \quad (8)$$

整理后得

$$\theta = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2} + K_s p_{\text{S}_2}} \quad (9)$$

对于交叉流反应器，氢气出口附近区域硫化氢

分压 p_s 较小, 使得系统平均有效 \bar{p}_s 变小, 且变小程度与氢流量有关, 故设

$$\bar{p}_s = \exp(-b_0 V_H) p_s \quad (10)$$

代入式 (9) 得

$$x_0 = \frac{p_H}{p_H + \exp(-b_0 V_H) p_s K_s} \quad (11)$$

对于混合流, $b_0 = 0$ 。

进一步设中毒反应平衡常数与温度关系为

$$K_s = \exp(a + b' T_r) \quad (12)$$

则

$$x_0 = \frac{p_H}{p_H + \exp(a + b' T_r - b_0 V_H) p_s} \quad (13)$$

因此, 若将 x_0 也看成“虚拟”反应组分, 具有“级数”, 则转化率与反应条件关系式可表示为

$$x_A = 1 - \exp(-k_0 p_H^n p_A^m H_v) \quad (14)$$

其中, k 与 K_s 分别由式 (3) 和式 (12) 确定, 而物质分压计算式如下

$$p_H = p_r y_H \quad (15)$$

$$p_A = p_r y_A \quad (16)$$

$$p_s = p_r y_s \quad (17)$$

2.2 模型的实验数据拟合

通过模拟计算得到对应于混合流和交叉流的拟合参数。

混合流为

$$x_{cal,1} = 1 - \exp(-k_1 \frac{1.78824}{0.01} p_H^{0.8154} p_A^{-0.4406} H_v^{1.0712})$$

$$k_1 = \exp(120.8357 - 54.8974/T_r - 69.7813 T_r)$$

$$0.1 = p_H / (p_H + K_s p_s)$$

$$K_s = \exp(4.7226 + 4.8601/T_r) \quad (18)$$

交叉流为

$$x_{cal,2} = 1 - \exp(-k_2 \frac{1.0442}{0.02} p_H^{0.9741} p_A^{-0.6165} H_v^{0.9283})$$

$$k_2 = \exp(108.1118 - 49.7024/T_r - 62.6085 T_r)$$

$$0.2 = p_H / [p_H + \exp(-0.01505 V_H) K_s p_s]$$

$$K_s = \exp(4.7226 + 4.8601/T_r) \quad (19)$$

转化率计算结果见表 1。

3 讨 论

3.1 误差分析

表 1 中的相对误差 RD 按照文献 [15] 定义

$$RD = \left| \frac{x_{exp} - x_{cal}}{x_{exp}} \right| \times 100\% \quad (20)$$

而平均相对误差为

$$ARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N RD \quad (21)$$

由表 1 可见, 交叉流的最大 RD 为 9.64%, ARD 为 4.40%; 而混合流的最大 RD 为 9.92%, ARD 为 4.44%。拟合精度较高。

3.2 两种反应器模型的特点

两种反应器模型的催化剂活性因子 x_0 和表观速率系数计算结果以及各物质分压见表 2。

表 2 两种反应器模型的催化剂活性因子及表观速率系数

Table 2 Activity factors of catalyst and rate constants for two reactor models

No.	p_H	p_A	$p_s \times 10^5$	Mixing co-flow reactor		Cross-flow reactor	
				0.1	k_1	0.2	k_2
1	0.93868	0.06132	0.70083	0.7677	0.03799	0.9853	0.02282
2	0.91981	0.08013	0.91572	0.7125	0.03799	0.9595	0.02282
3	0.88444	0.11556	1.32067	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
4	0.79282	0.20718	2.36772	0.4524	0.03799	0.6368	0.02282
5	1.76888	0.23112	2.64134	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
6	1.32666	0.17334	1.98100	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
7	0.88444	0.11556	1.32067	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
8	0.44222	0.05778	0.66033	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
9	0.79282	0.20718	2.36772	0.4524	0.03799	0.7822	0.02282
10	0.83613	0.16387	1.87279	0.5241	0.03799	0.8322	0.02282
11	0.93868	0.06132	0.70082	0.7677	0.03799	0.9370	0.02282
12	0.88444	0.11556	1.32067	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
13	0.88444	0.11556	1.32067	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
14	0.88444	0.11556	1.32067	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
15	0.88444	0.11556	1.32067	0.4517	0.00647	0.7878	0.00437
16	0.88444	0.11556	1.32067	0.6230	0.03799	0.8815	0.02282
17	0.88444	0.11556	1.32067	0.7436	0.04967	0.9289	0.03057
18	0.88444	0.11556	1.32067	0.8219	0.02143	0.9541	0.01501

由表 2 可知, 虽然硫化氢气体相对压力 p_s 数量级很小, 但因中毒平衡常数 K_s 的数量级很大, 二者的乘积对于式 (11) 定义的催化剂活性因子会产生明显影响, 即很低的硫含量仍将对芳烃加氢反应引发中毒效应, 造成活性位数目的明显降低。计算所得的 α_2 均比 α_1 数值大, 说明相对于混合流, 交叉流的中毒效应被明显抑制; 而速率系数 k_2 比 k_1 数值小, 表明相对于混合流, 在交叉流模型中, 氢气与乙苯的接触效率较低, 但由于中毒效应居支配地位, 所以交叉流反应器仍具优势。

4 结 论

提出一种新型抗硫中毒的芳烃加氢反应器模型, 在各种反应条件下, 交叉流反应器均比传统混合流反应器具有更高的活性。建立了两种不同反应器转化率模型, 模型的拟合结果和实验结果吻合良好。通过模型分析可知, 交叉流的总体加氢活性高是由于硫中毒效应被抑制。

符 号 说 明

H_v —— 体积空速, min^{-1}

K_s —— 催化剂中毒反应平衡常数

k —— 芳烃加氢纲 1 速率系数

p_A —— 乙苯相对分压

p_H —— H_2 相对分压

p_r —— 相对总压力

p_s —— H_2S 相对分压

T_r —— 相对温度 ($T_r = T/273.14$)

V_H —— H_2 流量, $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

x_A —— 反应物料转化率

$x_{\text{cal}}, x_{\text{exp}}$ —— 分别为计算所得的与实验所得的乙苯转化率

y_i —— 各反应物的摩尔分数

下角标

1 —— 混合流

2 —— 交叉流

References

- [1] Wang Jianping (王建平), Xu Xiankun (许先), Weng Huixin (翁惠新), Fang Xiangchen (方向晨), Hu Changlu (胡长禄), Han Zhaoming (韩照明). Establishment of 14 lumps model for fluid catalytic cracking of hydrotreated residuum. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, 58 (1): 86-94
- [2] Mohan S R, Ancheyta J, Rayo P. A comparative study for heavy oil hydroprocessing catalysts at micro-flow and bench-scale reactors. *Catal. Today*, 2005, 109 (1/2/3/4): 24-32
- [3] Quesada D E, Robles J M, Torres P M, Castellon E R, Busca G, Finocchio E, Lopez J A. Effects of preparation method and sulfur poisoning on the hydrogenation and ring opening of tetralin on NiW/zirconium doped mesoporous silica catalysts. *J. Catal.*, 2003, 220 (2): 457-467
- [4] Molina A I, Robles J M, Castellon E R, Fierro J L G, Lopez J A. Effect of molybdenum and tungsten on Co/MSU as hydrogenation catalysts. *J. Catal.*, 2006, 240 (2): 258-267
- [5] Sundaramurthy V, Dalai A K, Adjaye J. The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/Al₂O₃ nitride catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, 335 (2): 204-210
- [6] Pawelec B, Castano P, Arandes J M, Bilbao J, Thomas S, Pena M A, Fierro J L G. Factors influencing the thioresistance of nickel catalysts in aromatics hydrogenation. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 317 (1): 20-33
- [7] Diaz A, Odriozola J A, Montes M. Influence of alkali additives on activity and toxicity of H₂S and thiophene over a Ni/SiO₂ catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1998, 166 (1): 163-172
- [8] Li Chengyong (黎成勇), Huang Hua (黄华). Effects of acidity of the carrier on tolerance to sulfur of nickel-based catalysts for aromatic hydrogenation. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2006, 14 (6): 16-19
- [9] Duprez D, Mendez M, Delmon B, Froment G F. Catalyst deactivation 1987. *Stud. in Surf. Sci. & Catal.*, 1987, 34: 523-529
- [10] Han Baoping (韩保平), Li Shicai (李士才), Fang Xiangchen (方向晨), Zeng Ronghui (曾榕辉). A technology of deep hydrodesulfurization (HDS) and hydrodearomatization (HDA) of diesel oil: CN, 03133543. 8. 2003-05-31
- [11] Xu Zhigang (徐志刚), Zhu Zibin (朱子彬), Zhang Chengfang (张成芳), He Conglin (何从林), Yu Feng (俞丰). R & D of large axial-radial reactor for ethylbenzene dehydrogenation (): Reactor simulation and analysis. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2001, 52 (10): 858-865
- [12] Xu Zhigang (徐志刚), Zhu Zibin (朱子彬), Zhang Chengfang (张成芳), Wu Yongqiang (吴勇强), Yu Feng (俞丰). R & D of large axial-radial reactor for ethylbenzene dehydrogenation (): Hydrodynamics study. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2001, 52 (10): 866-871
- [13] Xu Zhigang (徐志刚). One axial-radial reactor and a

- method to control uniform distribution of fluid flow: CN, 101077477A. 2007
- [14] Zheng Quanxing (郑泉兴), Liu Jiduan (刘纪端), Wang Qi (王琪), Yang Yiquan (杨意泉), Fang Weiping (方维平), Zhang Hongbin (张鸿斌). Relationship of conversion of catalytic reaction to both temperature and space velocity in continuous-flow reactor. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺), 2005, 21 (4): 360-364
- [15] Hou Caixia (侯彩霞), Li Shufen (李淑芬), Guan Wenqiang (关文强), Liu Bin (刘斌), Wang Jinyu (王金宇), Yan Ruixiang (阎瑞香). Simulation of supercritical CO₂ extraction of clove oil. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, 58 (12): 3086-3091

www.cnki.net