

催化剂积炭失活宏观反应动力学的研究

刘 颖¹, 韩崇仁², 方维平¹, 万惠霖¹

(1 厦门大学化学系, 福建厦门 361005; 2 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 针对催化剂使用中积炭失活的一般性特点, 借鉴库存集成电路长期稳定性预测研究结果, 对现有的催化剂失活反应动力学方程进行了修正, 并以渣油加氢脱硫反应为例加以验证. 修正后的失活反应动力学微分方程为 $-da/dt = k_d a^d \cdot t^m$, 其积分形式为 $a = \left[1 + \frac{(d-1)k_d}{m+1} t^{m+1} \right]^{-\frac{1}{d-1}}$. 当 $m=0$ 时, 便成为常规的失活反应动力学方程; 当 $m \neq 0$ 时, 可将反应时间 t 视为一种虚拟反应组分.

关键词: 积炭, 失活, 反应动力学, 渣油, 加氢脱硫

中图分类号: O643/TQ53

文献标识码: A

Study on Reaction Kinetics of Coke Deposition and Deactivation of Catalysts

LIU Ying¹, HAN Chongren², FANG Weiping^{1*}, WAN Huilin¹

(1 Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2 Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: According to the general characteristics of the coke deposition-deactivation of catalysts, a new way to establish the equation for the deactivation reaction kinetics was proposed by using the method of predicting the long-term reliability of stored integrated circuits. The hydrodesulfurization of residuum was given as an example to verify this method. The revised differential equation for the deactivation reaction kinetics is $-da/dt = k_d a^d \cdot t^m$ and its integral form is $a = \left[1 + \frac{(d-1)k_d}{m+1} t^{m+1} \right]^{-\frac{1}{d-1}}$. When $m=0$, the equation becomes a normal deactivation kinetics equation; when $m \neq 0$, the reaction time can be regarded as an invented reactant.

Key words: coke deposition, deactivation, reaction kinetics, residuum, hydrodesulfurization

催化剂失活是一个复杂的物理和化学过程. Bartholomew^[1]描述了影响催化剂活性变化的各种因素. 其中, 因表面积炭而导致活性衰减是催化反应中最为常见的一种失活现象. 因此, 研究催化剂积炭失活宏观反应动力学具有重要的实际意义. Butt 等^[2]认为, 积炭引起的失活可以采用分离动力学模型. 对于连续稳定流动的工业反应器, 往往可以将反应物或产物对积炭失活速率的影响并入失活

速率常数项, 即采用独立失活机理模型, 于是可用下式表示失活反应动力学方程^[3,4]:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^d \quad (1)$$

其积分形式为

$$a(t) = \left[1 + (d-1)k_d \cdot t \right]^{-\frac{1}{d-1}} \quad (2)$$

式中 r_d 为失活速率, a 为催化剂活性, k_d 为失活速率常数, d 为失活反应级数.

收稿日期: 2003-05-25. 第一作者: 刘 颖, 女, 1978 年生, 博士研究生.

联系人: 方维平. Tel: (0592)2186291, 2516390; E-mail: wpfang@xmu.edu.cn.

目前,一些研究催化剂失活个案的文献都采用这一方程^[5~7]。但是,用式(2)拟合一些催化反应的失活动力学数据时会出现较大的偏差,所以需要进行适当的改进。本文针对催化剂积炭失活的一般性特点,通过借鉴库存集成电路长期稳定性预测研究结果^[8],对式(2)进行修正,并以渣油加氢脱硫反应

为例进行验证,结果表明方程的修正是成功的。

1 库存集成电路失效与催化反应中积炭失活的特征

通过比较发现,库存集成电路失效与催化反应中的积炭失活有诸多相似之处,如表 1 所列。

表 1 库存集成电路失效与催化反应中积炭失活的特征

Item	Defectiveness of stored integrated circuits	Coke deposition deactivation of catalysts
Indication quantity	effectiveness, $y(t)$	activity coefficient, $a(t)$
Induction period	the time before defect appearing, t_0	the time before coke deposition, normally $t_0 = 0$
Boundary condition	$y(0) = 1, y(\infty) = 0$	$a(0) = 1, a(\infty) = 0$
Action mechanism	formation and accumulation of defect	cover and blockage by coke deposition ^[9]
Formula	$y(t) = \frac{1}{[1 + k(t - t_0)^2]^{\frac{1}{d}}}$	$a(t) = \frac{1}{[1 + (d - 1)k_d \cdot t]^{\frac{1}{d-1}}}$

由表 1 可以看出,在 $y(t)$ 中,时间 t 以二次方形式出现,而在 $a(t)$ 中,时间 t 以一次方形式出现。这就给我们一个启示,在 $a(t)$ 中,时间 t 或许应以二次方或者更为普遍地以 d 次方形式出现。

2 方程的修正

由以上论述,可将式(2)修正为

$$a(t) = [1 + (d - 1)k_d \cdot t]^{\frac{1}{d-1}} \quad (3)$$

若令 $k_d = \frac{k_d}{d}$,则式(3)的微分形式为

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^d \cdot t^m = k_{d0} e^{-\frac{E_d}{RT}} \cdot a^d \cdot t^m \quad (4)$$

其中 $m = d - 1$ 。

与式(1)相比,式(4)多了一个因子 t^m 。因此,可将 t 视为一种虚拟反应组分,其反应级数为 m 。当 $m = 0$ 时,式(4)还原为式(1)。

此外,若 $d = 1$,则式(4)的积分式为

$$a(t) = e^{-k \frac{t^{m+1}}{m+1}} \quad (5)$$

3 参数的确定

将式(3)改写为

$$a(t) = [1 + \frac{k_d}{d} t]^{\frac{1}{d-1}} \quad (6)$$

式中 $\frac{1}{d-1} = m + 1$ 。

首先用同一温度下的数据组确定 k_d 和 d 。具体步骤是:先设定一个 d 值,再将式(6)改写为

$$\ln |a^{-\frac{1}{d-1}} - 1| = \ln \left| \frac{k_d}{d} \right| + \ln t \quad (7)$$

用最小二乘法可确定 $\ln \left| \frac{k_d}{d} \right|$ 和 d ,且可计算出其平均相对误差(ARD)。再设定另一个 d 值,对应计算出另一个 ARD。如此循环以上步骤,最终对应于最小 ARD 的 d 值便是我们所求的值。

再用所有实验数据确定 k_d 中的指前因子 k_{d0} 和失活活化能 E_d 。为此,将式(7)变为

$$\ln |a^{-\frac{1}{d-1}} - 1| - \ln t + \ln \left| \frac{1}{d-1} \right| = \ln k_{d0} - \frac{E_d}{RT} \quad (8)$$

因 $\ln \left| \frac{1}{d-1} \right|$ 已知,故可用最小二乘法确定 k_{d0} 和 E_d 。

4 渣油加氢脱硫反应例

4.1 实验

实验所用原料油为沙特渣油与伊朗渣油的混合油,其性质列于表 2。

表 2 实验所用渣油的性质

Item	Experimental data
Density(20 °C) / (kg / m ³)	971.8
w(S) / %	2.83
w(N) / (μg / g)	2800
w(CCR) / %	13.49
w(Ni + V) / (μg / g)	118.8

渣油加氢脱硫(HDS)反应在抚顺石油化工研究院(FRIPP)600 ml 装置上进行。采用 FRIPP 自行研制开发的工业催化剂,反应压力(氢压)为 14.7 MPa,液体体积空速为 0.20 h⁻¹,氢/油体积比为 1 000。HDS 结果列于表 3。

表 3 HDS 催化剂活性和渣油转化率随运转时间的变化

Table 3 Variation of HDS catalyst activity and residuum conversion with running time

t h	—	X %	$a(t)/\%$			$X/\%$	
			Exp	Eq. 10	Eq. 2	Eq. 10-Eq. 9	Eq. 2-Eq. 9
0	370	87.2	100.0	100.0(0.00 %)	100.0(0.00 %)	87.1(0.11 %)	87.1(0.11 %)
50	380	92.8	96.1	96.2(0.13 %)	98.9(2.88 %)	92.8(0.00 %)	93.3(0.02 %)
200	385	94.5	91.9	91.5(0.45 %)	91.9(0.02 %)	94.4(0.09 %)	94.5(0.53 %)
500	385	93.1	84.8	86.8(2.31 %)	85.1(0.40 %)	93.5(0.45 %)	93.2(0.11 %)
1000	385	92.7	83.0	81.7(1.58 %)	78.7(5.17 %)	92.4(0.33 %)	91.7(1.08 %)
1600	385	91.9	79.8	77.3(3.09 %)	74.0(7.22 %)	91.3(0.67 %)	90.3(1.74 %)
3000	385	90.3	74.0	70.2(5.15 %)	67.8(8.44 %)	89.1(1.36 %)	88.2(2.33 %)
3900	385	86.2	62.8	65.7(6.25 %)	65.2(3.79 %)	87.8(1.87 %)	87.2(1.16 %)
5200	385	85.9	62.1	62.6(0.81 %)	62.4(0.52 %)	86.1(0.26 %)	86.1(2.33 %)
6000	390	86.2	54.6	56.4(3.26 %)	53.6(1.82 %)	87.1(1.00 %)	85.7(0.58 %)
7000	393	86.2	50.3	51.2(1.84 %)	48.4(3.85 %)	86.7(0.60 %)	85.1(1.28 %)
8000	394	85.9	48.4	48.0(0.85 %)	46.1(4.70 %)	85.7(0.25 %)	84.6(1.51 %)
10000	397	82.0	39.0	41.2(5.64 %)	41.2(5.64 %)	83.7(2.02 %)	83.6(1.95 %)
10800	405	83.7	33.3	32.5(2.34 %)	33.1(0.70 %)	83.0(0.84 %)	83.5(2.39 %)
12000	410	81.3	27.0	26.3(2.74 %)	28.6(6.08 %)	80.4(1.05 %)	83.0(2.09 %)

The number in parentheses is average relative deviation (ARD).

4.2 拟合结果

HDS 主反应转化率方程式可表示为

$$\ln \frac{1}{1-X} = e^{19.68} e^{-\frac{101400}{RT}} a(t) \quad (9)$$

按上述方法确定 $a(t)$ 中的参数 (用 MATLAB 6.1 软件计算), 得到

$$a(t) = (1 + \frac{e^{11.36} e^{-\frac{93893.3}{RT}}}{0.5104 \times 75} t^{0.5104})^{-75} \quad (10)$$

即 $k_{d0} = e^{11.36}$, $E_d = 93893.3 \text{ J/mol}$, $d = 1.013$, $m = -0.4896$. 由式(10)和式(9)计算的结果也列于表 3.

为了进行比较, 用式(2)拟合上述反应动力学数据, 结果为 $d = 7.27$ (d 值太大, 不甚合理), $k_{d0} = e^{104.16}$, $E_d = 610991 \text{ J/mol}$. $a(t)$ 和 X 的计算结果也列于表 3. 可以看出, 由式(2)计算 $a(t)$ 的平均相对误差为 3.65%, 而由式(10)计算的平均相对误差为 2.60%; 计算 X 时, 前者的平均相对误差为 1.00%, 后者的平均相对误差为 0.73%. 这表明修正后的失活反应动力学方程是合理适用的.

综上所述, 根据催化剂积炭失活的特点, 借鉴库存集成电路长期稳定性预测研究结论, 对现有失活

反应动力学方程进行修正, 得到了满意的结果.

参 考 文 献

- 1 Bartholomew C H. *Chem Eng*, 1984, **91**(23): 96
- 2 Butt J B, Wachter C K, Billimoria R M. *Chem Eng Sci*, 1978, **33**(10): 1321
- 3 朱炳辰, 翁惠新, 朱子彬著. 催化反应工程. 北京: 中国石化出版社 (Zhu B Ch, Weng H X, Zhu Z B. *Catalytic Reaction Engineering*. Beijing: China Petrochem Press), 2000. 85
- 4 Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. 2nd Ed. New York: John Wiley Sons, 1972. 538
- 5 任杰, 金英杰, 赵永刚, 周敬来. 石油学报 (石油加工) (Ren J, Jin Y J, Zhao Y G, Zhou J L. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2001, **17**(4): 32
- 6 袁兴东, 金英杰, 沈健, 任杰, 周敬来, 李国辉. 燃料化学学报 (Yuan X D, Jin Y J, Shen J, Ren J, Zhou J L, Li G H. *J Fuel Chem Technol*), 2000, **28**(3): 253
- 7 Sapre A V. *Chem Eng Sci*, 1997, **52**(24): 4615
- 8 Wise L J, Schrimpf R D, Parks H G, Galloway K F. *Microelectron Reliab*, 2001, **41**(2): 317
- 9 Bartholomew C H. *Appl Catal A*, 2001, **212**(1/2): 17

(Ed WGZh)