

研究论文

加氢渣油催化裂化 14 集总动力学模型的建立

王建平¹, 许先焜¹, 翁惠新¹, 方向晨², 胡长禄², 韩照明²

(¹ 华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237; ² 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以加工加氢渣油的茂名石化 3[#] 重油催化裂化装置 (RFCC) 的工业数据为基础, 针对加氢渣油的特点, 提出了以渣油 4 组分作为划分原料集总的催化裂化 14 集总动力学模型, 通过分步求解法求取动力学参数, 并应用工业实测数据进行验证, 验证结果表明该模型不仅能较好地预测催化裂化产品分布, 而且还能较准确预测主要产品性质, 较好地反映了加氢渣油催化裂化反应规律, 可为工业装置操作的优化提供指导。

关键词: 加氢渣油; 催化裂化; 动力学模型; 集总

中图分类号: TE 624.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 01-0086-09

Establishment of 14 lumps model for fluid catalytic cracking of hydrotreated residuum

WANG Jianping¹, XU Xiankun¹, WENG Huixin¹, FANG Xiangchen², HU Changlu², HAN Zhaoming²

(¹ Research Institute of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; ² Fushun Petroleum and Petrochemical Research Institute, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: According to the commercial data of 3[#] residual fluid catalytic cracking (RFCC) processing hydrotreated residuum in Maoming Petrochemical Company and the characteristics of hydrotreated residuum, a kinetic model with 14 lumps for hydrotreated residuum fluid catalytic cracking based on the SARA composition of the residuum stock was established. Its kinetic parameters were determined by the stepwise-method. The results were verified with commercial data, which showed that the model could predict not only the distribution of products, but also the quality of the main products and describe the reaction process of hydrotreated residuum fluid catalytic cracking. The model could be useful in optimizing the operation of a commercial unit.

Key words: hydrotreated residuum; fluid catalytic cracking; kinetic model; lump

引 言

随着进口含硫原油的日益增加, 国内炼厂面临着把含硫较高的原油特别是含硫高的渣油转化成清洁的轻质燃料的问题。渣油加氢-催化裂化作为组合工艺, 可以直接从含硫渣油中制取清洁轻质产品, 而且无论是生产环境还是产品, 都较好地解决了环境污染问题, 因而该工艺成为加工含硫渣油的

较佳选择^[1]。

本文以我国第一套拥有自主知识产权的中石化茂名分公司 200 万吨/年的渣油加氢装置 (S-RHT) 和加工加氢渣油的 3[#] 催化裂化装置的工业实测数据为基础^[2], 研究加氢渣油催化裂化集总动力学模型。翁惠新等^[3-5]、孙铁栋等^[6]、任杰等^[7]在重油催化裂化集总动力学模型方面做了大量工作, 他们在划分原料集总时基本上都是把原料分成

渣油、重质燃料馏分、轻质燃料馏分 3 层，每层再按烃族或结构族进行细分，这样做需许多昂贵和烦琐的分析手段，并且需分层做大量实验以确定动力学参数，工作量较大。本文直接以工业数据为建模数据，结合合适的分析手段和炼厂对模型应用方面的要求，提出了加氢渣油催化裂化 14 集总反应动力学模型，既避免了使用烦琐的分析方法，又比较切合工业实际应用的需要。

1 加氢渣油催化裂化 14 集总动力学模型的建立

1.1 模型集总的划分

本文提出的加氢渣油催化裂化 14 集总反应动力学模型，渣油原料按 4 组分 (SARA) 划分为饱和分、芳香分、胶质+沥青质 (沥青质反应特性与胶质相近，并且因沥青质含量较低，故本文把两者合为一个集总) 3 个集总，考虑到清洁燃料生产对轻质油品的要求以及炼厂的实际需要，产品柴油和汽油分别划分为烷烃、环烷烃、烯烃和芳烃 4 个集总，液化气划分为烷烃和烯烃 2 个集总，再加上气体+焦炭总共 14 个集总，见表 1。

表 1 原料和产品的集总划分

Table 1 Lumping of feedstock and production

Cut	Chemical composition	Lump	Symbol
stock	saturate	L ₁	Rs
	aromatic	L ₂	Ra
	resin+bitumen	L ₃	RR+B
diesel	paraffins	L ₄	Pl
	naphthenes	L ₅	Nl
	olefins	L ₆	Ol
	aromatic	L ₇	Al
gasoline	paraffins	L ₈	Pe
	naphthenes	L ₉	Ne
	olefins	L ₁₀	Oe
	aromatic	L ₁₁	Ae
	LPG	L ₁₂	Pg
LPG	paraffins	L ₁₂	Pg
	olefins	L ₁₃	Og
gas+coke		L ₁₄	CK

2.2 反应动力学方程

假定为等温、气相、活塞流反应器，质点内扩散可忽略不计，并假定所有反应均为一级不可逆反应，考虑到碱氮中毒、重芳烃吸附及催化剂时变失活因素，模型反应动力学方程表达如下^[8-9]

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} = -k f(A) f(N) \phi(t_c) C_i \quad (1)$$

式中 r_i 为集总 i 的反应速率； C_i 为集总 i 的浓度； t 为反应时间； k 为反应速率常数，其表达式为 $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ ， k_0 和 E 分别为指前因子和活化能； $f(A)$ 为芳烃吸附函数，其表达式为 $f(A) = \frac{1}{1 + K_A (\omega_A + \omega_R + \omega_{ASP})}$ ， K_A 为芳烃吸附因子， ω_A 、 ω_R 、 ω_{ASP} 分别为原料中芳烃、胶质、沥青质质量分数； $f(N)$ 为碱氮吸附失活函数，其表达式为 $f(N) = \frac{1}{1 + K_N \omega_N}$ ， K_N 为碱氮失活系数， ω_N 为碱氮质量分数； $\phi(t_c)$ 为催化剂时变失活函数，其表达式为 $\phi(t_c) = \frac{1}{1 + \beta t_c^\gamma}$ ， t_c 为催化剂停留时间， β 、 γ 为失活系数。

2.3 动力学参数的确定

本模型由于集总较多，各集总之间的化学反应也比较复杂，不仅需要考虑裂化等一次反应，同时要兼顾氢转移、环化、芳构化、异构化、缩合等重要的二次反应，需求取的动力学参数也较多，达到 134 个。本文通过合理简化，采取了分步确定动力学参数的方法，具体步骤如下。

(1) 建立加氢渣油 7 集总反应动力学模型，即原料划分为饱和分、芳香分、胶质+沥青质 3 个集总，产品划分为柴油、汽油、液化气、气体+焦炭 4 个集总，这样，集总数量只有 7 个，大大减少了需要求取的动力学参数，合计为 34 个，见图 1。

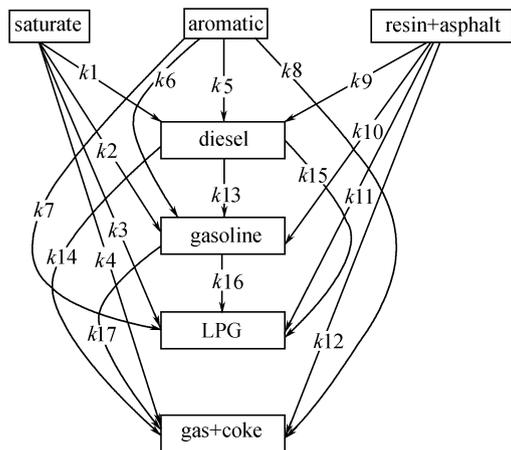


图 1 加氢渣油催化裂化 7 集总反应网络

Fig. 1 Seven lumps catalytic cracking reaction network of hydrotreated residuum

(2) 把柴油划分为烷烃、环烷烃、芳烃、烯烃 4 个集总，其他按照 (1) 进行，(1) 求取的动力

学参数作为 (2) 的已知量, 这样本步需优化求取的动力学参数为 54 个, 见图 2。

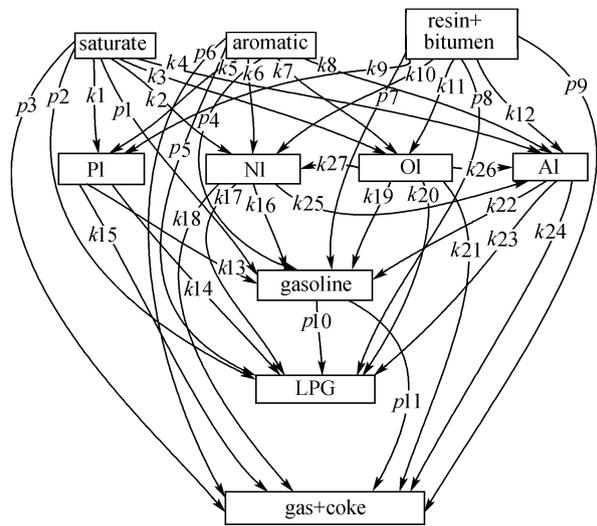


图 2 加氢渣油催化裂化 10 集总反应网络
Fig. 2 Ten lumps catalytic cracking reaction network of hydrotreated residuum

(3) 把汽油划分为烷烃、环烷烃、芳烃、烯烃 4 个集总, 其他的不细分, 前面两步求得的动力学参数作为 (3) 的已知量, 这样本步需优化求取的动力学参数为 54 个, 见图 3。

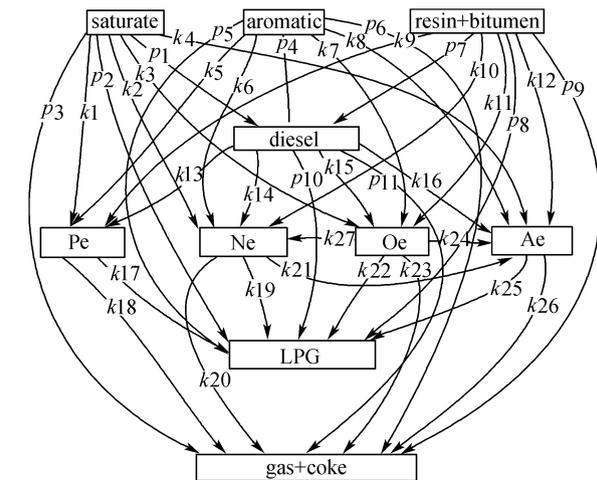


图 3 加氢渣油催化裂化 10 集总反应网络
Fig. 3 Ten lumps catalytic cracking reaction network of hydrotreated residuum

(4) 把液化气划分为烷烃、烯烃两个集总, 其他的不细分, 前面 3 步求得的动力学参数作为 (4) 的已知量, 这样本步需优化求取的动力学参数为 20 个, 见图 4。

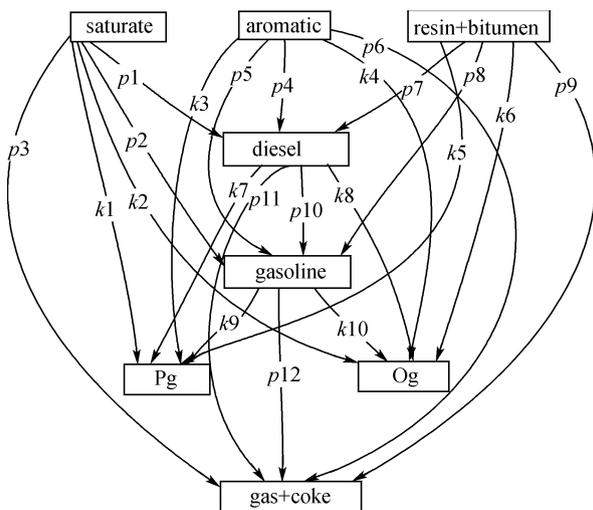


图 4 加氢渣油催化裂化 8 集总反应网络
Fig. 4 Eight lumps catalytic cracking reaction network of hydrotreated residuum

已知量, 柴油、汽油、液化气都细分, 建立加氢渣油 14 集总动力学模型, 这一步需优化求取的动力学参数有 42 个, 见表 4。

模型中, 求解微分方程采用四阶变步长的 Runge-Kutta 方法, 函数最优化求解采用变尺度法 (BFGS)^[13], 目标函数为 $\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (x_{j, \text{实测}} - x_{j, \text{计算}})^2$ ($i=1 \sim k$, 表示有 k 组数据; $j=1 \sim n$, 表示有 n 个集总), 根据拟合最优原则来确定各步反应网络的动力学参数。各步反应网络见图 1~图 4^[10-12], 图中 k 表示本步需求取的参数, p 表示上一步求取的参数。

茂名石化 3[#] 催化裂化装置采用 LBO-16 催化剂, 平衡剂主要性质见表 2。采集了 6 套工业数据作为估计动力学参数的基础数据, 其主要操作条件和原料 4 组组成见表 3。利用变尺度法 (BFGS) 和 Runge-kutta 法求解了动力学参数, 在反应温度为 515℃ 下估计出的 17 个反应速率常数见表 4。

从表 4 可看出, 饱和分裂化生成低分子产物的反应活化能 $E_{1 \sim 11}$ 普遍要比芳香分和胶质+沥青质裂化生成低分子产物的活化能 $E_{12 \sim 22}$ 、 $E_{23 \sim 33}$ 低, 说明反应容易进行, 也表明在催化裂化过程中, 饱和分是易裂化的组分, 催化进料组成中, 饱和分比例越高, 裂化性能越好, 越适合作为催化原料。本研究数据来源的茂名 3[#] 催化裂化装置的上游装置正是渣油加氢装置, 渣油加氢的作用是一方面降低渣油中硫、氮、重金属等杂质含量, 另一方面是降

表 2 茂名 3[#] RFCC 装置的平衡催化剂性质Table 2 Properties of balanceable catalyst in Maoming 3[#] RFCCU

Pore bulk /ml · g ⁻¹	Micro- activity	Metal content/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$					Screen size/%				
		Fe	Ni	V	Na	Cu	0— 20 μm	20— 40 μm	40— 80 μm	80— 110 μm	>110 μm
0.19	69	6598	3835	5908	1632	17.4	2.42	19.39	46.81	18.36	13.02

表 3 加氢渣油 4 组分数据及 RFCC 装置操作条件

Table 3 Data of SARA composition of hydrotreated residuum and conditions of RFCCU

Date of collection	Reaction temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Reaction time/s	Catalyst /Oil	Recycle ratio	Content of SARA composition/%		
					Saturate	Aromatic	Resin+Asphalt
04-10-11	519	3.06	6.61	0.079	67.27	22.81	9.92
04-11-03	518	3.06	5.62	0.074	46.60	39.00	14.40
04-11-04	515	3.03	6.14	0.062	46.38	39.83	13.79
04-11-17	514	2.95	6.21	0.074	48.35	38.86	12.79
04-12-31	517	2.88	5.22	0.062	66.25	19.38	13.37
05-01-18	517	3.00	5.94	0.056	70.72	15.15	14.13

表 4 515 $^{\circ}\text{C}$ 下 LBO-16 催化剂反应速率常数Table 4 Reaction rate constants for catalyst LBO-16 at 515 $^{\circ}\text{C}$

No.	Reactant \rightarrow Resultant		Reaction type	Exponential gene	E /J · mol ⁻¹	k
1	Rs \rightarrow	Pl	cracking	0.0543	959.6	0.0469
2		Nl	cracking	0.0480	473.2	0.0447
3		Ol	cracking	0.0008	661.2	0.0007
4		Al	cracking	0.3995	112.2	0.3927
5		Pe	cracking	0.2648	1243.9	0.2190
6		Ne	cracking	0.0555	864.6	0.0486
7		Oe	cracking	0.0796	1869.0	0.0598
8		Ae	cracking	0.1659	2793.5	0.1083
9		Pg	cracking	0.0596	498.4	0.0552
10		Og	cracking	0.0973	96.4	0.0959
11		CK	hydrogen migration/condensation	0.1343	8887.8	0.0346
12	Ra \rightarrow	Pl	cracking	0.0125	3602.5	0.0072
13		Nl	cracking	0.0001	3933.4	0.0001
14		Ol	cracking	0.0325	2674.6	0.0216
15		Al	cracking	0.3359	1.1817	0.2805
16		Pe	cracking	0.2103	3331.5	0.1265
17		Ne	cracking	0.0338	3738.0	0.0191
18		Oe	cracking	0.0835	1887.0	0.0626
19		Ae	cracking	0.0921	2170.0	0.0661
20		Pg	cracking	0.0068	21603.4	0.0003
21		Og	cracking	0.0029	18870.1	0.0002
22		CK	hydrogen migration/condensation	0.0118	5190.8	0.0530
23	R _{R+B} \rightarrow	Pl	cracking	0.0540	2331.6	0.0378
24		Nl	cracking	0.5892	2073.2	0.4294
25		Ol	cracking	1.2348	2631.8	0.8263
26		Al	cracking	0.2902	1462.0	0.2322
27		Pe	cracking	0.6188	1.9467	0.4597
28		Ne	cracking	0.0377	2600.0	0.0254
29		Oe	cracking	0.1431	3512.6	0.0837
30		Ae	cracking	0.0052	2239.7	0.0037

Table 4 (continued)

No.	Reactant→Resultant	Reaction type	Exponential gene	E /J·mol ⁻¹	k	
31		Pg	cracking	0.4115	5381.8	0.1810
32		Og	cracking	9.5224	19535.8	0.4828
33		CK	hydrogen migration/condensation	0.3142	3897.8	0.1733
34	Pl→	Pe	cracking	0.1722	5793.2	0.0711
35		Oe	cracking	0.0035	7484.7	0.0011
36		Pg	cracking	0.0003	5789.3	0.0001
37		Og	cracking	0.0005	2376.6	0.0003
38		CK	hydrogen migration/condensation	0.0474	6577.3	0.0174
39	Nl→	Al	aromatization	0.0077	4030.1	0.0036
40		Ne	cracking	0.2440	53.0	0.2420
41		Oe	cracking	0.0778	7980.5	0.0230
42		Pg	cracking	0.1477	180.5	0.1437
43		Og	cracking	0.0001	4161.1	0.0001
44		CK	hydrogen migration/condensation	0.6205	14782.3	0.0650
45	Ol→	Al	aromatization	0.0001	4757.0	0.0001
46		Nl	cyclization	0.0001	746.3	0.0001
47		Oe	cracking	0.0030	1197.9	0.0025
48		Og	cracking	0.3884	3196.4	0.2385
49		CK	hydrogen migration/condensation	0.0154	5979.5	0.0062
50	Al→	Pe	cracking	0.0558	3726.3	0.0316
51		Ae	cracking	0.0565	11075.8	0.0104
52		Oe	cracking	0.3604	3119.9	0.2239
53		Og	cracking	0.0004	1140.6	0.0003
54		CK	hydrogen migration/condensation	0.1606	4753.2	0.0777
55	Pe→	Pg	cracking	0.0001	4336.4	0.0001
56		Og	cracking	0.0037	16479.9	0.0003
57		CK	hydrogen migration/condensation	0.6124	14906.0	0.0629
58	Ne→	Ae	aromatization	0.0372	5440.5	0.0162
59		Og	cracking	0.4503	20694.3	0.0191
60		CK	hydrogen migration/condensation	0.0093	6661.6	0.0034
61	Oe→	Ne	cyclization	0.6877	15790.9	0.0618
62		Ae	aromatization	0.0005	4621.9	0.0002
63		Og	cracking	0.0623	16097.2	0.0053
64		CK	hydrogen migration/condensation	0.1372	3151.1	0.0848
65	Ae→	Pg	cracking	0.0588	19556.0	0.0030
66		Og	cracking	0.0020	5213.3	0.0009
67		CK	hydrogen migration/condensation	0.0420	3305.5	0.0254

低渣油中芳香分、胶质+沥青质含量,提高饱和分含量,改善其裂化性能。从生焦或生成气体来看, $k_{11} < k_{22} \ll k_{33}$,说明胶质+沥青质的生焦速率要比饱和分和芳香分快得多,也表明原料中的胶质+沥青质是催化裂化过程中生焦的主要贡献者,这也非常符合渣油4组分的催化裂化反应规律。

$E_4 < E_{1\sim 3}$, $E_{15} < E_{12\sim 14}$, $E_{26} < E_{23\sim 25}$,说明渣油原料中的4组分生成柴油芳烃的反应都相对比较容易,这也反映了渣油催化裂化生成的柴油中芳烃含量较高的原因。

对于柴油中的4组分进一步生成气体+焦炭,

$E_{54} < E_{49} < E_{38} < E_{44}$,表明柴油中的芳烃缩合生焦的趋势较大,烯烃次之,烷烃和环烷烃缩合生焦趋势最小。

就汽油4组分进一步生成气体+焦炭来看, $E_{64} < E_{67} < E_{60} < E_{57}$,说明汽油4组分中烯烃和芳烃更容易生焦或继续裂化生成气体,这也非常符合催化裂化反应规律。

对于柴油组分中环烷烃来说,其芳构化生成芳烃的速率常数 k 要比其裂化速率常数小得多,说明柴油环烷烃主要发生裂化反应。对于柴油组分中烯烃来说,其环化生成环烷烃或芳构化生成芳烃的 k

表 5 模型计算值和工业实测值的比较

Table 5 Comparison between model calculated yields and actual commercial yields

Product		Date of collection					
		04-10-11	04-11-03	04-11-04	04-11-17	04-12-31	05-01-18
gasoline	measured value	45.28	45.57	44.11	45.67	43.00	44.44
	calculated value	46.02	45.04	44.99	44.85	44.28	44.85
	absolute error	-0.74	0.53	-0.88	0.82	-1.28	-0.41
	relative error/%	1.61	1.16	2.00	1.79	2.97	0.93
Pe	measured value	37.83	38.97	38.23	39.94	40.20	40.55
	calculated value	38.94	38.98	39.03	39.15	39.87	39.66
	absolute error	-1.11	-0.01	-0.80	0.79	0.33	0.89
	relative error/%	2.93	0.02	2.05	1.98	0.82	2.19
Ne	measured value	13.01	12.90	11.88	12.81	11.63	13.85
	calculated value	12.85	12.35	12.25	12.10	13.09	13.45
	absolute error	0.17	0.55	-0.37	0.71	-1.46	0.40
	relative error/%	1.30	4.26	3.11	5.54	12.47	2.88
Oe	measured value	29.90	29.75	31.81	28.12	28.74	28.32
	calculated value	29.23	30.15	30.17	30.04	28.43	28.33
	absolute error	0.67	-0.40	1.64	-1.92	0.31	-0.01
	relative error/%	2.23	1.33	5.15	6.85	1.08	0.04
Ae	measured value	19.26	18.38	18.08	19.13	19.43	17.28
	calculated value	18.98	18.51	18.55	18.71	18.61	18.56
	absolute error	0.28	-0.13	-0.47	0.42	0.82	-1.28
	relative error/%	1.45	0.71	2.61	2.21	4.20	7.40
diesel	measured value	22.46	21.67	23.19	22.81	22.03	20.56
	calculated value	21.91	22.42	22.59	22.90	22.73	22.06
	absolute error	0.55	-0.75	0.60	-0.09	-0.70	-1.50
	relative error/%	2.44	3.45	2.61	0.39	3.18	7.14
Pl	measured value	10.80	6.20	11.00	11.30	10.20	11.70
	calculated value	11.34	8.99	9.93	9.99	10.98	11.79
	absolute error	-0.54	-2.79	1.07	1.34	-0.78	-0.09
	relative error/%	5.00	45.0	9.73	11.85	7.64	0.77
Nl	measured value	6.80	2.10	5.90	5.40	6.80	6.40
	calculated value	5.82	5.25	5.22	5.22	6.84	6.98
	absolute error	0.98	-3.15	0.68	0.18	-0.04	-0.58
	relative error/%	14.41	150.0	11.52	3.33	0.59	9.06
Ol	measured value	6.40	18.20	10.90	8.80	11.30	9.70
	calculated value	8.60	12.36	11.15	10.42	11.13	10.72
	absolute error	-2.00	5.84	-0.25	-1.62	0.17	-1.02
	relative error/%	31.25	32.08	2.29	18.41	15.04	10.51
Al	measured value	76.01	73.50	72.20	74.50	71.71	72.20
	calculated value	74.24	73.39	73.70	74.37	71.05	70.51
	absolute error	1.77	0.11	-1.50	0.13	0.66	1.69
	relative error/%	2.32	0.15	2.08	0.17	0.92	2.34
LPG	measured value	12.44	12.08	12.86	12.04	14.84	14.84
	calculated value	13.34	12.45	12.24	11.92	14.66	15.35
	absolute error	-0.90	-0.37	0.62	0.12	0.18	-0.51
	relative error/%	7.23	3.06	4.80	1.00	1.28	3.43
Pg	measured value	31.95	31.00	31.12	34.51	32.79	31.65
	calculated value	33.84	30.85	31.00	31.51	32.90	33.24
	absolute error	-1.89	0.15	0.12	3.00	-0.11	-1.59
	relative error/%	5.90	0.48	0.39	8.57	0.33	5.02
Og	measured value	68.05	69.00	68.88	65.49	67.21	68.35
	calculated value	66.16	69.15	69.00	68.49	67.10	66.76
	absolute error	1.89	-0.15	-0.12	-3.00	0.11	1.59

Table 5 (continued)

Product		Date of collection					
		04-10-11	04-11-03	04-11-04	04-11-17	04-12-31	05-01-18
slurry	relative error/%	2.78	0.22	0.17	4.62	0.16	2.32
	measured value	7.88	8.21	8.17	7.76	8.61	8.23
	calculated value	6.53	8.34	8.60	9.07	6.78	5.59
	absolute error	1.35	-0.13	-0.43	-1.31	1.83	2.64
CK	relative error/%	17.13	1.58	5.24	17.01	21.25	32.075
	measured value	11.94	12.47	11.67	11.72	11.52	11.93
	calculated value	12.21	11.75	11.58	11.26	11.55	12.15
	absolute error	-0.27	0.71	0.09	0.46	-0.03	-0.22
	relative error/%	2.26	5.69	0.77	3.93	0.26	1.84

表 6 14 集总模型产品产率预测值的平均相对误差

Table 6 Average relative error of productions yield predicted by 14 lumps model

Product	Average relative error/%	Product	Average relative error/%	Product	Average relative error/%
gasoline	1.74	diesel	3.20	LPG	3.47
Pe	1.66	PI ^①	7.00	Pg	3.45
Ne	4.96	NI ^①	7.78	Og	1.71
Oe	2.78	OI ^①	15.49	slurry	15.72
Ae	3.09	Al	1.33	CK	2.46

① Average error after removing data of 04-11-03.

也要比其裂化的 k 要小得多，也说明其主要是进行裂化反应。

汽油中的环烷烃芳构化生成汽油芳烃和裂化反应的速率常数 k 相差不大，说明在反应过程中，汽油环烷烃同时进行裂化和芳构化反应。

表 5 为模型计算值与工业实测值的比较，表 6 列出了平均相对误差。

从表 5 和表 6 可看出，14 集总动力学模型的主要产品分布如汽油、柴油、液化气、气体+焦炭的误差都较小，相对误差均小于 5.0%。

建立本模型的目的之一是预测主要产品性质，如当今清洁燃料生产比较关注的柴油中芳烃含量、汽油中烯烃含量、液化气中烯烃含量等。从表 7 可看出，柴油芳烃含量、汽油烯烃含量、液化气烯烃含量的平均相对误差分别为 1.33%、2.78%、

1.71%，都不超过 3.0%，说明主要产品的主要性质拟合得非常好，估计的动力学参数可靠，同时也证明在本研究中采用分步求估动力学参数的方案也是可行的。

2.4 模型的工业验证

为了验证所建模型的可靠性，在茂名 3[#] 催化裂化装置尚未更换催化剂的情况下采取了两套工业数据，其原料 4 组分组成与主要操作条件见表 7。

模型预测的结果和工业实测数据列于表 8，除油浆和柴油烷烃、环烷烃、烯烃含量外，其他产物产率相对偏差绝大部分都小于 5.0%。由此可见，所建的加氢渣油 14 集总催化裂化反应动力学模型具有良好的预测能力和外推性，也说明所求得 134 个动力学参数是较可靠的，模型比较好地体现了加氢后的渣油在催化裂化过程中的反应规律。

表 7 加氢渣油的 4 组分数据及 RFCC 装置的操作条件

Table 7 Data of SARA composition of hydrotreated residuum and conditions of RFCCU

Date of collection	Reaction temperature/°C	Reaction time/s	Catalyst /Oil	Recycle ratio	Content of SARA composition/%		
					Sautrate	Aromatic	Resin+Asphalt
05-02-02	519	2.97	6.38	0.073	70.07	17.11	12.82
05-02-22	517	3.03	6.18	0.073	70.52	17.08	12.40

表 8 14 集总模型预测值和工业实测值的比较

Table 8 Comparison between 14 lumps model predicted yields and actual commercial yields

Product		Date of collection		Product		Date of collection	
		05-02-02	05-02-22			05-02-02	05-02-22
gasoline	measured value	43.64	44.77	diesel	measured value	21.59	21.71
	calculated value	44.50	45.43		calculated value	22.03	21.75
	absolute error	-0.86	-0.66		absolute error	-0.44	-0.04
	relative error/%	1.97	1.47		relative error/%	2.03	0.18
Pe	measured value	39.34	38.99	PI	measured value	10.70	10.00
	calculated value	37.89	37.74		calculated value	8.41	8.50
	absolute error	1.45	1.25		absolute error	2.29	1.50
	relative error/%	3.68	3.20		relative error/%	21.40	15.00
Ne	measured value	12.72	12.63	NI	measured value	5.60	6.50
	calculated value	12.61	12.59		calculated value	4.82	4.71
	absolute error	0.11	0.04		absolute error	0.78	1.79
	relative error/%	0.86	0.31		relative error/%	13.93	27.53
Oe	measured value	28.44	29.51	OI	measured value	11.10	11.50
	calculated value	29.70	29.86		calculated value	12.06	11.77
	absolute error	-1.26	-0.35		absolute error	-0.96	-0.27
	relative error/%	4.43	1.18		relative error/%	8.65	2.34
Ae	measured value	19.50	18.87	AI	measured value	72.60	72.00
	calculated value	19.80	19.72		calculated value	74.71	75.03
	absolute error	-0.30	-0.85		absolute error	-2.10	-3.02
	relative error/%	1.53	4.50		relative error/%	2.89	4.19
LPG	measured value	13.98	13.13	slurry	measured value	8.25	8.51
	calculated value	14.75	14.78		calculated value	6.73	5.83
	absolute error	-0.77	-1.65		absolute error	1.52	2.68
	relative error/%	5.42	12.56		relative error/%	18.42	31.49
Pg	measured value	31.36	32.51	CK	measured value	12.53	12.20
	calculated value	30.57	30.63		calculated value	11.99	12.21
	absolute error	0.79	1.88		absolute error	0.54	-0.01
	relative error/%	2.50	5.78		relative error/%	4.31	0.08
Og	measured value	68.64	67.49				
	calculated value	69.43	69.37				
	absolute error	-0.79	-1.88				
	relative error/%	1.15	2.79				

2.5 存在的问题

从模型的建立过程来看，油浆的影响较大。由于工业催化裂化装置需外甩油浆，外甩量有较多的人为因素，因而预测误差较大，由物料守恒，其必然影响到其他产品的分布。如能很好地处理油浆问题，则模型的预测精度将会大大提高。

目前对于柴油的族组成除芳烃含量能准确分析外，其余三者的分析还没有一个较精确的分析方法，本文采用荧光法和质谱法两者结合来估算柴油族组成，如催化柴油中烯烃含量较高的话，则误差较大。如采样日期为 04-11-03 的数据，柴油的 4 组成数据与其他几套数据有明显的偏差。从模型的运算结果看，柴油族组成中除了芳烃含量能较准确预测外，烷烃、环烷烃、烯烃含量预测精度不高。

3 结 论

(1) 全面采用工业数据建立催化裂化 14 集总反应动力学模型的成功实现，不仅证明了直接采用工业数据建立动力学模型的可行性，而且与以往需要大量实验室数据建立模型的过程相比，本模型可大大减少工作量，并更便于直接指导工业应用。

(2) 本模型对原料采用 4 组分来划分集总，结果表明，既符合渣油的特点，又使原料集总的数目大大减少，动力学参数求取更加快捷而准确，同时避免了烦琐而昂贵的分析手段。

(3) 本模型需要求取的动力学参数高达 134 个，本研究中采用分步求解法来分别求取参数，计算结果表明，求取的动力学参数可靠。

(4) 由工业验证结果可看出,模型的预测值与实测值的偏差较小,预测产品分布的平均相对偏差小于 3.0% (油浆除外),预测主要产品性质的平均相对偏差小于 5.0%,说明模型有较好的预测能力和外推性,而且不仅能预测催化裂化产品分布,还能预测主要产品性质,具有较大的实际应用价值。

References

- [1] Han Chongren (韩崇仁), Tao Zongqian (陶宗乾), Wang Jianping (王建平). Probing the choices of sulfur-containing residuum processing lines. *Petroleum & Petrochemical Today* (当代石油石化), 2003, **11** (7): 14-19
- [2] Wang Qiang (王强), Li Zhijun (李志军). Running and improving the combination process of residual oil hydrodesulfurization and heavy oil catalytic cracking for processing sour crude. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2002, **33** (8): 1-6
- [3] Weng Huixin (翁惠新), Ouyang Fusheng (欧阳福生), Ma Jun (马军). Lumped model for heavy oil catalytic cracking reaction (I): Establishment of the model. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1995, **46** (6): 662-668
- [4] Weng Huixin (翁惠新), Ouyang Fusheng (欧阳福生), Ma Jun (马军). Lumped model for heavy oil catalytic cracking reaction (II): Commercial verification of the model. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1995, **46** (6): 669-674
- [5] Jiang Hongbo (江洪波), Ouyang Fusheng (欧阳福生), Weng Huixin (翁惠新). Lumped model for heavy oil catalytic cracking reaction (III): Simulation calculation of commercial units. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2001, **52** (7): 606-611
- [6] Sun Tiedong (孙铁栋), Zhong Xiaoxiang (钟孝湘), Chen Yun (陈昀). Study and application of a lumping FCC kinetic model for vacuum residue. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2001, **32** (4): 41-44
- [7] Ren Jie (任杰), Weng Huixin (翁惠新), Liu Fuying (刘馥英). Investigation of lump kinetic model for residue catalytic cracking reaction. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 1994, **10** (4): 1-7
- [8] Chen Junwu (陈俊武), Cao Hanchang (曹汉昌). *Catalytic Cracking Technology and Engineering* (催化裂化工艺与工程). Beijing: China Petrochemical Press, 1995: 719-884
- [9] Li Guangming (李光明), Weng Huixin (翁惠新). Establishment of lumped model for residual fluid catalytic cracking. *Journal of Tongji University* (同济大学学报), 1996, **24** (2): 198-202
- [10] Zou Shengwu (邹圣武), Hou Shuandi (侯栓弟), Longjun (龙军). Kinetic model of catalytic cracking based on olefin reaction mechanism. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (11): 1793-1798
- [11] Guo Xiangbo (郭湘波), Longjun (龙军), Hou Shuandi (侯栓弟). FCC reaction mechanism and kinetic modeling based on molecular description (I): Model establishment. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2004, **35** (11): 74-78
- [12] Zou Shengwu (邹圣武), Hou Shuandi (侯栓弟), Longjun (龙军). FCC modeling based on molecular reaction dynamics (II): Determination of reaction kinetics parameters for catalytic cracking of LCO. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2005, **36** (1): 49-52
- [13] He Guangyu (何光渝). *Visual C++ Numeric Arithmetic (Visual C++ 常用数值算法集)*. Beijing: Science Press, 2002
- [14] Zheng Donghui (郑东晖), Hu Shanying (胡山鹰), Li Yourun (李有润). Multi-objective optimization of reaction path synthesis with consideration of reacting kinetics. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (6): 770-774