

# 石油炼制过程 反应动力学

翁惠新、毛信军 编    刘馥英 审定



石油工业出版社

(印)

30202



00302487

# 石油炼制过程反应动力学

翁嘉新 毛信军 编



审定



200425423



烃加工出版社

## 内 容 提 要

本书由浅入深地介绍了一般反应动力学的基本原理，实验测定方法及动力学在炼油工业中的应用，较详细地阐述了石油炼制过程中常见的复杂反应体系的动力学处理方法，重点介绍了催化重整、催化裂化和加氢裂化的热力学、动力学特点及这些过程的集总动力学模型。

本书适用于炼油厂、石油化工厂和有关的科研、设计单位的工程技术人员和科研工作者阅读，也可供有关高等院校师生、研究生参考。

### 石油炼制过程反应动力学

翁惠新、毛信军 编  
刘 霞 美 审定

经加工出版社出版  
交通印刷厂排版  
北京顺义曙光印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本10<sup>1/2</sup>印张241千字 印1—2,020  
1987年11月北京第1版 1987年12月北京第1次印刷  
书号：15391·68 定价：1.95元

# 前 言

现代炼油厂的设计、控制和最优化操作，均离不开过程的反应动力学数据。长期以来，由于石油的组分繁多，组分之间相互偶联，对于石油炼制过程的反应动力学研究较少。近二十年来，电子计算机的广泛应用和集总理论的出现，使石油炼制过程的动力学研究和工业应用，得到了较快的发展。我国的石油炼制工作者为了提高石油炼制过程的设计、操作和管理水平，节约能源和原材料，提高经济效益，也已愈来愈重视对石油炼制过程反应动力学的研究和应用。

本书试图以较通俗的语言，由浅入深地介绍化工动力学的基本知识、实验测定方法及反应动力学在炼油工业中的应用，希望能普及反应动力学知识，使从事石油炼制工程技术人员进一步了解石油炼制过程的反应动力学研究法、数学模型建立方法和实际应用的情况。

本书由翁惠新编写第一、二、三、六章，毛信编写第四、五、七章，刘馥英教授审定。本书承蒙华东石油学院施侠副教授审阅全稿，并提出许多宝贵意见，编者表深切的感谢。在本书编写过程中还得到华东化工学院李承徽教授和炼油教研组同志的多方帮助，姚美伦等同志为本书绘了插图，谨在此一并致谢。

由于编写时间仓促，编者水平有限，缺点和错误所难免，衷心希望读者批评指正。

编 者

一九八五年五月于华东化工学院

# 目 录

第一章 绪论	1
第一节 石油炼制过程反应动力学的研究内容	1
一、石油炼制过程反应动力学的研究对象	1
二、石油炼制过程中化学加工的特点	4
三、反应动力学模型	5
第二节 研究石油炼制过程反应动力学的重要意义	7
第二章 化学反应动力学基本原理	11
第一节 均相反应动力学	11
一、化学反应速度及其表达式	11
二、化学反应速度方程式	15
三、简单反应的速度方程式	18
四、复杂反应的速度方程式	23
五、等温变容过程的速度方程式	35
第二节 非均相反应动力学	41
一、非均相反应过程的特点	42
二、气-固相催化反应动力学简介	48
本章主要符号说明	77
主要参考书刊	80
第三章 反应动力学的实验测定	81
第一节 反应动力学实验的目的和要求	81
一、反应动力学实验的目的	81
二、反应动力学实验的要求	82
第二节 反应动力学的实验测定	84
一、流动系统反应速度的测定	84

二、动力学数据的处理方法 .....	87
三、一个实例 .....	96
四、实验室动力学研究用的反应器 .....	100
第三节 气-固催化反应动力学研究方法 .....	101
一、排除内、外扩数的影响 .....	101
二、动力学实验常用反应器型式 .....	105
三、非均相反应动力学数据的处理 .....	116
本章主要符号说明 .....	131
主要参考书刊 .....	132
第四章 复杂反应动力学的处理方法 .....	134
第一节 数学基础 .....	135
一、向量 .....	135
二、矩阵 .....	138
三、线性方程组求解 .....	147
四、线性变换 .....	148
五、特征向量 .....	149
第二节 可逆单分子体系复杂反应动力学 .....	150
一、问题的提出 .....	150
二、特征方向法 .....	151
三、一个实际的例子 .....	166
四、等值时间数据处理法 .....	176
第三节 含有不可逆反应步骤的单分子系统复杂反应动力学 .....	178
一、与可逆系统的比较 .....	178
二、用虚拟直线反应轨迹求特征向量 .....	181
三、用正交关系求特征向量 .....	183
四、特征根比 $\lambda_1/\lambda_2$ 的求取 .....	185
五、一个含有不可逆反应步骤的单分子系统的例题 .....	186
六、五个己烷异构体的反应 .....	196
本章主要符号说明 .....	198

主要参考书刊 .....	201
<b>第五章 催化重整动力学模型 .....</b>	<b>202</b>
第一节 催化重整反应的化学原理 .....	203
一、催化重整的催化剂 .....	204
二、催化重整的化学反应 .....	205
三、催化重整反应的热力学和动力学特点 .....	206
第二节 一些催化重整动力学模型简介 .....	210
一、史密斯模型 .....	210
二、华尔夫模型 .....	211
三、克马克模型 .....	215
第三节 莫比尔公司十三集总催化重整模型 .....	216
一、集总方案及反应网络 .....	217
二、十三集总动力学方程的建立 .....	219
三、动力学参数的确定 .....	224
四、模型预测效果 .....	235
本章主要符号说明 .....	239
主要参考书刊 .....	241
<b>第六章 催化裂化动力学模型 .....</b>	<b>243</b>
第一节 催化裂化过程原理 .....	243
一、催化裂化的催化剂 .....	243
二、催化裂化的化学反应 .....	247
三、催化裂化反应的热力学和动力学特征 .....	252
第二节 催化裂化三集总动力学模型 .....	262
一、模型的建立 .....	262
二、模型的求解 .....	266
三、预测能力的实验验证 .....	271
四、三集总模型的应用 .....	273
第三节 催化裂化+集总动力学模型 .....	276
一、模型的描述 .....	276

二、模型方程式的推导 .....	278
三、其它因素的处理 .....	283
四、模型参数的确定 .....	285
五、模型的预测能力 .....	287
六、模型的工业应用 .....	292
本章主要符号说明 .....	296
主要参考书刊 .....	299
<b>第七章 加氢过程动力学模型 .....</b>	<b>301</b>
<b>第一节 加氢过程的化学原理 .....</b>	<b>302</b>
一、加氢过程的催化剂 .....	302
二、加氢过程的化学反应 .....	303
三、加氢过程反应的热力学和动力学特点 .....	306
<b>第二节 加氢精制反应动力学的研究 .....</b>	<b>309</b>
一、实验设备 .....	309
二、加氢精制的动力学研究 .....	311
<b>第三节 加氢裂化集总动力学模型 .....</b>	<b>315</b>
一、模型概述 .....	315
二、模型的应用 .....	319
本章主要符号说明 .....	323
主要参考书刊 .....	324



# 第一章 绪 论

## 第一节 石油炼制过程反应动力学的研究内容

### 一、石油炼制过程反应动力学的研究对象

石油炼制过程是以石油为原料，经过一系列的物理和化学加工变成透明液体燃料（汽油、煤油、柴油等轻质油），重质液体燃料（重柴油、锅炉燃料油等），润滑油以及各种用途的气体、液体、固体产品（包括气态烃、液态烃、溶剂油、化工原料、石蜡、沥青、焦炭等）的过程。石油炼制工业提供的各种燃料保证了汽车、火车、飞机、轮船、拖拉机和各种动力机械的需要，生产各种润滑油以满足各类发动机和各种机械的不同的润滑要求。炼油厂生产的石蜡、地蜡和石油焦是民用和冶金工业的必需品，而大量的炼厂气和其它石油产品则为发展新兴的石油化工工业，如合成纤维、合成塑料、合成橡胶和化肥的生产，提供了基本的原料。因此，石油炼制工业在整个国民经济的发展和四化建设中占有重要的地位。

随着国民经济的迅速发展，对石油的轻质油产品的需求量和展量的要求愈来愈高。石油化学工业的发展要求炼油厂能多增产各种化工原料。为适应国防现代化的需要，要求能最大量地提供各种高质量的军用油品。为满足农业机械化的需要，又希望石油炼制工业能最大限度地提供应价的农用柴油等产品……。因此，为满足现代化建设的需要，必须做到有效地利用资源，合理进行加工。在现代的炼油工业中，广泛

地采用了化学加工过程，如以重质油品转化为高质量汽油为目的的催化裂化过程，将各种轻质油、燃料油、润滑油进行催化改质的加氢精制过程，以及既能为三大合成提供芳烃原料（苯、甲苯、二甲苯）又能提供高辛烷值汽油组分的催化重整过程等等。这些过程和其它的化工过程一样，都是将原料经过一系列的物理和化学的处理后，得到各种目的产物。对于上述这些化学加工过程来说，一般由三个步骤组成，如图1-1所示。

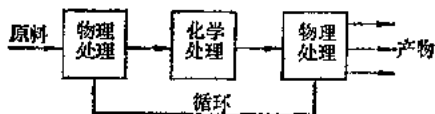


图1-1 典型的化学加工过程示意图

(1) 首先必须将原料进行适当的物理处理，例如预热到一定的温度，切割成反应所要求的馏分，或为避免催化剂的中毒而采用物理净化方法使原料达到一定的纯度等等。通过这一步骤，使原料变成适于进行化学反应的形式，我们常称这个步骤为原料的预处理。

(2) 达到反应所要求的形式的反应物，在反应器中进行化学反应。

(3) 经化学反应后所得到的产物往往又不是一个简单的化合物，而是一个复杂的混合物。而此，为了得到我们所需要的目的产物，还必须借助于分离过程，把它们一一分开，我们常称这样的过程为产品的后处理。

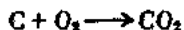
上述三个步骤中，第(1)、(3)这两步往往不涉及化学变化，而是物理加工过程，对于这些过程的研究，是一般的“化工过程及设备”的研究对象。而在反应器中进行的

化学反应过程，则各个专业有各自的内容，对石油炼制过程中的化学反应来说，则应属于“石油炼制反应工程学”的研究范畴。

对于任何一个石油的加工过程来说，尽管物理加工是其中的不可缺少的步骤，但反应器中进行的化学反应过程则毕竟是整个过程的核心部分。对此核心部分的研究应包括如下两大内容，也就是要使某一化学反应能得以实现首先必须研究和解决的两个重要问题是：

(1) 在一定的外界条件下，反应能否进行？假如能够进行，则其平衡转化率又为多少？即分析反应的可能性和可能达到的程度，这是化工热力学的基本内容。

(2) 必须研究化学反应速度（包括主反应及副反应）与各项物理因素（如浓度、温度、压力及催化剂等）之间的定量关系。因为有些反应在热力学认为是完全可行的，而在实际上却由于速度太慢而没有现实意义。如我们以石油催化裂化过程中的再生器烧焦为例，为了要使催化裂化中的催化剂保持一定的反应活性，必须在再生器中烧去由于反应而沉积在催化剂表面上的焦炭，这一再生过程的主要化学反应是碳的氧化：



热力学的研究告诉了我们，该反应的标准自由焓的变化  $\Delta G_{298} = -394384 \text{ J/mol}$ ，这说明在  $98 \text{ kPa}$ ， $25^\circ \text{C}$  的条件下，这个反应完全能自发进行。而且当反应达到平衡时，体系中的  $\text{C}$  及  $\text{O}_2$  几乎完全可以转化为  $\text{CO}_2$ （若反应物系最初  $\text{C} : \text{O}_2 = 1 : 1 \text{ mol}$  比）。但  $\Delta G_{298}$  的数据并不能告诉我们氧化反应进行的速度如何，而事实上在  $98 \text{ kPa}$ ， $25^\circ \text{C}$  的条件下，这个反应的速度慢得根本不可能在工业上加以利用。进一步的研究

表明，只有在 $>580^{\circ}\text{C}$ 的条件下，碳的氧化反应才能在常压下瞬间完成。而这个有关反应速度及其影响因素间的关系的研究，则是反应动力学的任务。

反应动力学属于物理化学的基本内容之一，本书中把石油炼制过程中的反应动力学加以专门论述，这是由于石油炼制过程中的化学反应所具有的特点决定的。

## 二、石油炼制过程中化学加工的特点

石油炼制过程中化学加工有以下几个特点：

(1) 反应物和产物都是复杂的混合物，参与反应的组分数可能多至成千上万，如催化重整反应就有几百种化合物参加，而催化裂化反应则有上万种化合物参加。因此，难以处理每种化合物的反应。在石油炼制过程的化学加工中反应物常以原料油相称，而产物常以汽油馏分、煤油馏分、柴油馏分等相称。

(2) 反应物各组分的偶联性强。在石油炼制过程的化学反应体系中，不仅参与反应的组分数多，且各组分间的关系极其复杂，往往有许多反应同时进行，而这些反应又不是各自独立的。例如A可以转化为B，B也可转化为A；A可转化为C，C也可转化为A。而B与C之间相互也有转化关系，整个反应体系是由许许多多的平行、连串、可逆、不可逆等反应组合而成的一个复杂的反应网络。它们之间的强偶联性，根本不可能把每种单体化合物间的关系一一搞清。

(3) 在多相催化反应过程中，由于石油的重质馏分常常容易被吸附在催化剂表面上而转化为焦炭，使催化剂的活性下降，从而影响了反应速度。因此，馏分中各个组分反应难易程度以及生焦倾向的差别与催化剂活性的衰减等交织在一起，使得问题更为复杂化。

(4)石油炼制过程中的化学加工过程往往规模庞大,生产过程自动化程度高,反过来对反应动力学方程式也提出一定的要求,使其能适应自动控制的需要,满足优化操作和快速放大的要求。

由此可见,对石油炼制过程中的反应动力学的研究,既离不开一般化学反应动力学的普遍规律,又要考虑它本身的反应复杂性而具有自己的特点。因此,石油炼制过程反应动力学,是把一般的化学反应动力学规律运用于石油炼制过程的化学反应之中,并在此基础上研究适合于石油炼制复杂的化学反应特点的动力学模型。

### 三、反应动力学模型

作为石油炼制过程中常用的反应动力学模型,本书主要介绍以下几个最基本的类型及其建立过程。

#### 1.均相反应动力学模型的建立

均相反应是指参与反应的所有物料都达到分子尺度的均匀混合,成为均一的气相或液相。均相反应动力学模型的建立是以实验数据为基础的,测定动力学数据的实验室反应器,可以是间歇操作的,也可以是连续操作的。对于均相液相反应,大多采用间歇操作的反应器。在维持等温的条件下进行化学反应,然后利用化学分析的方法,得到不同反应时间的各物料浓度的数据。对这些数据进行适当的数学处理,就可以得到动力学模型。通过上述步骤,我们可以建立最基本的均相不可逆一级反应、二级反应、一级可逆反应、一级连串反应和平行反应等反应动力学模型。虽然在石油炼制过程中,实际进行的反应可能远较上述的反应复杂,但实践证明,大多数实际的工业化学反应都可简化为上述几种类型,或者是它们的各种排列组合。因此,在本书中我们首先介绍

简单的均相反应动力学模型的建立方法。

## 2. 非均相反应动力学模型的建立

许多石油的化学加工过程均属于非均相反应过程。它们有气-液、气-固、液-固等多种形式，其反应过程远比均相反应复杂。但不管是怎样的两相，由于其反应物不在同一相中，因此在反应过程中总存在着物质由一个相转移到另一个相的过程。所以对非均相反应过程来说，其动力学模型中除了化学动力学项外，往往还包含有传质项。不同的非均相系统，其传质项的形式及数目也不相同。我们以石油炼制过程中最为广泛的气-固催化反应过程为例，具体说明非均相反应动力学模型的建立方法。

对于既包括传质过程又包括反应过程的由多步组成的非均相反应来说，其总过程速度由串连的各步中阻滞作用最大的一步所决定，这一步称为控制步骤。总过程的反应速度方程式，就可用控制步骤的反应速度方程式来表达。从这个基本观点出发，欣谢伍德 (Hinshelwood) 运用了朗格谬尔 (Langmuir) 吸附模型，成功地处理了许多气-固催化反应而被称作L-H原理。此后豪根-华生 (Howgen-Watson) 又加以发展，而成为目前应用很广的一个方法，由此方法所得的气-固相催化反应的动力学模型一般为双曲线型，因为它通过分析反应机理后得到的，故属于机理性动力学模型。本书除着重介绍这种机理性模型外，还简单介绍了直接采用幂函数型的经验模型。

气-固相催化反应动力学模型建立的步骤是先根据各方面资料，对所研究的反应提出各种可能的反应机理。然后，根据L-H原理，导出相应的机理性动力学模型，最后用实验数据来进行检验并确定其模型参数。若对所研究的反应机理

不清楚，也可用幂函数型的经验方程，但也需用实验数据来确定模型参数。当然这些工作都可由电子计算机来进行，但正确的实验数据必须由动力学实验来提供。因此，非均相反应动力学模型的建立同样离不开实验手段。

### 3. 复杂反应体系动力学模型的建立

为研究含有许多种单体化合物的石油炼制过程的反应动力学，许多学者做了大量的研究工作，直到六十年代初期出现了集总体系的动力学速度常数矩阵法后，这才使复杂反应体系的动力学研究有了突破，也为我们石油炼制过程中的反应动力学研究开创了新局面。

所谓集总 (lumping) 的方法，就是利用物理和化学分析的手段，将大量的化合物按其动力学性质分成若干个集总组分，而在动力学模型中，把每一集总看作为一个虚拟的单一组分来处理。美籍学者韦潜光教授首先对复杂的单分子反应体系进行了广泛的研究，创立了集总体系的动力学速度常数矩阵法。在此基础上，可以对各种复杂体系进行动力学分析，确定集总分族及集总反应网络，建立反应动力学模型，并用实验方法结合数学处理，确定各动力学常数。用集总理论建立动力学模型的方法已经在石油炼制过程的复杂反应体系中得到了广泛的应用，本书将对催化裂化、催化重整和加氢裂化过程的集总动力学模型作重点介绍。

## 第二节 研究石油炼制过程反应 动力学的重要意义

研究石油炼制过程反应动力学在下列三个方面有重要意义：

1. 为解决工业反应器的选型、设计计算提供必需的理论

依据

对于工业反应器的设计，必须具备三方面的知识：

- (1) 化学反应的规律；
- (2) 传递过程的规律；
- (3) 上述两者的结合。

化学反应的规律主要是反应速度规律的定量描述。而传递过程的规律主要是反应器中的热量的传递、物质的流动、混合和传递等，因为所有这些传递过程均会使反应器内产生一定的温度分布和浓度分布，从而影响到反应的最终结果。两者的结合不是简单的某种加和，而是通过在结合中出现的一些新现象，上升到一些新理论。作为一个设计者或者新过程的开发者来说，他必须对其所开发或研究的特定的化学反应规律，有一个全面的认识。然后他又必须熟知各种反应设备的传递特征，以及对其所研究的化学反应，哪些传递因素对反应有利，哪些不利，而且还必须有其定量关系，这样才能实现最佳设计。

在过去相当长的阶段，对于石油炼制过程中的化学加工来说，无论是装置设计，还是生产操作的调整，由于缺乏反应动力学的基础研究数据，一般只能通过小型-中型-大型试验再扩大到生产装置。显然，这样不但会造成工作量过大，时间过长，还耗费大量的人力、物力、财力，而且还会由于原料和催化剂的变更，而未能达到预期的设计目标。近十几年来，由于化学反应工程学的迅速发展和电子计算机的普遍使用，传统的反应器设计方法正在改变，生赖经验和大规模中间试验的方法将逐渐减少，以基础原理来指导大型反应器的设计已愈来愈多。但对石油炼制过程来说，由于反应规律的复杂性，因此长期来反应器的设计和过程开发还处于经验



放大的阶段，直到出现了复杂反应体系的动力学研究方法后，才使石油炼制过程的反应动力学得到发展，并以此来指导反应器的设计成为可能。

现代石油炼制过程的化学反应种类繁多，根据各反应的特点，弄清各反应的复杂的动力学规律及各工艺参数的影响，为放大设计和控制使用提供可靠的动力学模型是当前提高炼油技术水平的重要方面。

### 2. 为生产装置实现最佳化操作提供依据

根据动力学模型可分析和计算各种工艺参数的影响，以获得最大目的产品产率和最佳操作条件，即取得最佳经济效益。如果不了解动力学特性来改变和选择操作条件，会使操作带有盲目性，达不到最佳效果。

### 3. 为阐明反应机理，强化生产或进一步改进催化剂性能等指明方向。

对于复杂反应过程的动力学模型有二种类型：一种为经验模型，它是根据小型、中型试验或大型生产装置的实测数据，通过数学回归等方法整理出来的经验性数学关系，这种模型由于不能完整地描述反应过程的内在规律，往往只有在实测范围内才有效，不能外推，有一定的局限性。但这种模型对于某些目前还难以进行理论分析的过程，仍有一定的价值。此外，由于经验模型在数学形式上往往比较简便，因此过程的自动控制常常采用它。

另一种为机理模型，它是建立在对过程的物理和化学反应实质了解的基础上的。机理模型从过程的机理出发，经过合理的简化，推导出基础模型，然后经过实验的反复验证和修改得到应用模型。

由于机理模型能够对过程的机理进行基本的描述，而模