

劣质油加氢反应动力学及过程模拟研究进展

代飞^{1,2}, 李春山¹, 李增喜²

(1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049)

摘要: 加氢技术是一种重要的劣质油加工提质过程, 开展加氢反应动力学及过程模拟研究对深入理解加氢反应机理及工艺开发均具有重要的理论和现实意义。本文详细综述了国内外加氢反应动力学模型的研究进展, 对比了离散集总模型、连续集总模型、结构导向集总模型及单事件动力学模型的特点、使用范围及优缺点, 指出分子动力学模型的开发将成为加氢反应动力学研究的发展方向。同时, 也系统地介绍了基于动力学模型的加氢过程模拟研究进展, 并对未来的发展前景进行了展望。

关键词: 劣质油; 加氢技术; 反应动力学; 分子层次; 过程模拟

中图分类号: TP319

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2017)04-0337-15

1 引言

随着世界化石资源的日趋劣质化及环保法规施行力度的逐渐增强, 劣质油的清洁化加工利用成为当前能源领域的研究热点。加氢技术是一种重要的化工提质技术, 用来把劣质的油品加工转化为清洁高效的燃料油, 如汽油、航空煤油、柴油等, 该技术具有较高的清洁产品收率以及原料的广泛适用性, 拥有广泛的应用前景。

尽管目前对加氢技术的研究日益成熟, 但该技术仍然面临着许多新的挑战: 原料劣质化程度不断加深、加工方案依据市场的需求不断变动、对产品质量的要求随着环保法规的日益严格而逐渐提高等。面对上述系列问题, 单纯依靠实验室和工业装置的分析研究不仅消耗大量的人力、物力资源, 而且操作周期长, 难以适应瞬息万变的市场变化, 无法有效保证企业的经济效益。利用

现代的计算机模拟技术结合加氢实验的分析手段研究加氢的反应动力学及过程模拟为解决上述问题提供了方便可行之道, 有效避免了大量工业评价实验, 节省了经济成本。

复杂体系过程的动力学研究一直是一个重要的研究课题, 构建准确、实用、有效的动力学模型是深入研究劣质油加氢过程的基础, 能够对加氢实验的开展、催化剂的开发、反应器放大设计、生产装置操作优化及动态管理控制等起到重要的指导作用。由于劣质油加氢过程本身涉及极其复杂的反应体系, 原料的组分成千上万, 各组分间的反应相互偶联, 形成了各种高度繁杂的平行-顺序反应。同时, 加氢过程的工艺操作条件、催化剂种类及原料的变化等各种因素又会严重影响加氢的反应动力学。因此, 对劣质油中各组分加氢动力学特性的准确研究往往很难实现。

收稿日期: 2017-05-08; 修回日期: 2017-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676270)

作者简介: 代飞 (1986-), 男, 博士研究生, 研究方向为: 劣质油加氢动力学及过程模拟。E-mail: wo.daifei@163.com

李春山 (1977-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为: 劣质油加氢动力学及过程模拟。E-mail: csli@ipe.ac.cn

李增喜 (1966-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为: 催化剂材料的合成、表征与应用。E-mail: lizengxi@ucas.ac.cn

针对复杂体系加工过程（如催化裂化、催化重整、催化裂解及加氢裂化等）的反应动力学研究，目前主要采用集总的方法^[1-6]，该方法较为成熟，应用广泛，能够有效优化工艺的操作条件，实现对产品收率分布的预测，进而指导劣质油的加工过程。近年来，随着市场对产品质量要求的不断提高，迫切需要对油品的加工过程从分子水平进行管理控制，这种市场需求推动了复杂体系分子动力学模型的发展，其中包括开发的结构导向集总模型^[7-10]、单事件模型^[11-14]及蒙特卡洛分析模型^[15-20]等。上述复杂体系动力学模型的发展演变过程为劣质油加氢动力学的开发提供了可行的理论基础。

目前有关国内外加氢反应动力学的研究已有很多报道，本文将主要对加氢动力学模型的演变和研究现状进行概述，并对比不同模型方法的特点、使用范围及优缺点等，以期为准确建立加氢过程这一复杂的反应体系动力学提供借鉴，更好地预测产品的分布、组成和性质。另外，对以动力学为基础的加氢过程模拟研究进展也进行了系统介绍，用于指导加氢过程工艺设计及优化，提高实际装置的经济效益。

2 集总反应动力学模型

集总方法是处理石油类加工过程反应动力学研究最常用的一种方法。该方法是把复杂的烃类混合物依据化学反应特性相似原则划分为若干个独立的虚拟组分，并把每个虚拟组分视为一个集总组分，进而研究各个集总组分间的化学转化^[21]，构建相应的反应网络，这种方法大大简化了复杂体系动力学研究。集总方法呈现出多样性的发展，主要方法分为离散集总模型和连续集总模型，每种模型具有其优势及特定性的适用范围^[22]。目前，已有学者把集总的方法用于劣质油加氢过程动力学的研究，并根据各自研究的体系，开发了相应的集总动力学模型，这些模型为加氢过程工业装置的生产优化起到了重要作用。

2.1 离散集总动力学模型

离散集总的方法用于劣质油加氢过程最早的范例是由 Qader 及 Hill 等人^[23]开发的适用于劣质柴油加氢过程的两集总动力学模型。该模型把粗柴油原料作为一个集总，所有的加氢产品作为一个集总，从而构建了原料到产品间的反应网络，如图 1 所示。

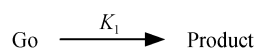


图 1 粗柴油加氢两集总动力学反应网络^[23]

作者研究发现，加氢动力学模型符合一级反应，根据在压力 10.34 MPa、温度 400~500℃、空速 0.5~3.0 h⁻¹ 及氢油比 500 的条件下得到的加氢实验数据，计算得到反应速率的活化能为 21.1 kcal/mol。尽管该模型过于简单，但其优化了加氢过程的工艺条件，确定了最佳产品收率。但该模型较为粗糙，无法满足实际需求。

在上述模型的基础上，Aboul-Gheit 等人^[24]对减压瓦斯油加氢过程的动力学进行了研究，并开发了相应的四集总动力学模型。该模型把原料作为一个集总，三种加氢产品：裂化气、汽油及中间馏分油分别作为一个集总，进而构建了各集总间的反应网络，如图 2 所示。随后在以分子筛为载体、NiMo 为活性组分的催化剂上进行了相关的加氢实验，并在压力 12 MPa、空速 0.5~2.0 h⁻¹ 及温度为 400、425、450℃的工艺条件下得到系列实验数据。通过数据回归计算得到的活化能分别为：17.51 kcal/mol、24.02 kcal/mol 及 18.67 kcal/mol。但这些参数与 Ancheyta 等人^[25]计算的值存在一定差异，主要原因在于参数的计算方式

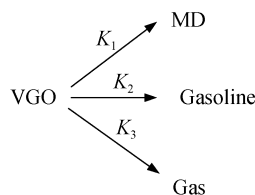


图 2 减压瓦斯油加氢四集总动力学反应网络^[24]

是通过单个参数线性回归而非所有参数的一次性回归。

Botchwey 等人^[26]针对从沥青质中得到的瓦斯油加氢过程进行了系统的动力学研究。基于沸点的划分方式开发了相关的四集总动力学模型。其中把沸程 $>500^{\circ}\text{C}$ 的馏分作为集总 A, $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 间的馏分作为集总 B, $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 间的馏分作为集总 C, 以及沸程 $<300^{\circ}\text{C}$ 的馏分看作集总 D, 共划分为四个集总。根据油品加氢过程的分析, 建立了加氢过程的四集总反应网络, 如图 3 所示。依据反应网络, 构建了油品加氢的一级反应动力学模型。随后, 通过气相色谱模拟蒸馏分析得到原料和产品中每个馏分段的组成分布, 进而回归计算出动力学模型参数, 并和实验数据进行了对比。验证结果表明, 实验值和计算值相吻合。

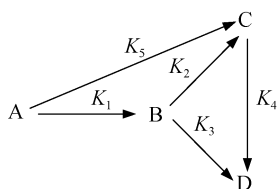


图 3 重柴油加氢处理四集总动力学反应网络^[26]

尽管上述基于沸程的划分方式能够有效适用于各种不同的馏分油, 但由于各种油品的沸程不尽相同, 在进行集总划分时需要不断做出调整。故在此基础上, Botchwey 等人^[27]针对重瓦斯油加氢过程, 又提出详细的加氢处理和加氢裂化的反应路径, 如图 4 所示。以该路径中的各个产品分别作为集总, 建立了一种典型的加氢集总动力学模型, 该模型能够有效预测各加氢产品的分布, 并能优化加氢的工艺条件, 进而指导加氢过程的设计。但该工作在文章中并没有给出详尽介绍, 尤其是动力学模型参数并未给出, 而其详尽的反应路径为后人进一步的研究提供了重要参考。

近年来, Sanchez 等人^[28]在重油加氢裂化研究的基础上发展了五集总动力学模型, 五集总的划分方式如下: 未转化的重质油 ($>538^{\circ}\text{C}$)、减压瓦

斯油 (VGO, $343\sim 538^{\circ}\text{C}$)、馏分油 ($204\sim 343^{\circ}\text{C}$)、石脑油 ($<204^{\circ}\text{C}$) 及裂化气体。在此划分基础上, 构建了加氢过程的反应网络 (见图 5) 及动力学模型。加氢裂化的实验是在固定床加氢反应器中开展, 操作条件主要选取反应温度 $380\sim 420^{\circ}\text{C}$ 、空速 $0.33\sim 1.5^{-1}$ 、氢油比 5000 及反应压力 $70\text{kg}/\text{cm}^2$, 并利用上述条件下获得的实验数据回归了动力学模型参数。预测的产品组成与实验值相吻合, 误差小于 5%。进一步的研究表明: 只有未转化的重质渣油才能在 380°C 的条件下转化为柴油, 而其他重质油品需在更高的温度下才能部分转化为柴油。

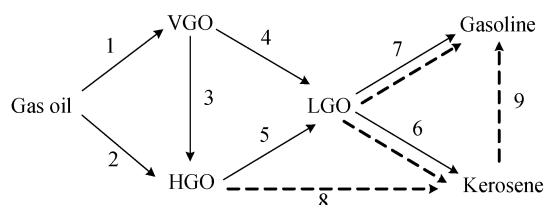


图 4 重柴油加氢转化六集总反应网络^[27]

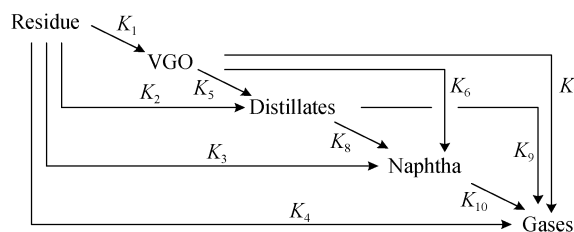


图 5 重油加氢裂化五集总反应网络^[28]

Sadighi 等人^[29]提出了真空瓦斯油加氢裂化的六集总动力模型, 该模型把真空瓦斯油及未转化的原料油 ($>380^{\circ}\text{C}$) 共同看作一个集总组分, 其他集总包括: 柴油 ($260\sim 380^{\circ}\text{C}$)、航空煤油 ($150\sim 260^{\circ}\text{C}$)、重石脑油 ($90\sim 150^{\circ}\text{C}$)、轻石脑油 ($40\sim 90^{\circ}\text{C}$) 及气体 ($<40^{\circ}\text{C}$) 五个集总, 并构建了加氢过程的六集总加氢反应网络 (如图 6 所示), 开发了一个含有 30 个模型参数的六集总动力学模型。该模型的特点在于考虑了催化剂失活对加氢过程的影响, 模型不仅可以预测各个产品在不同工艺条件下的收率分布, 而且可以实现对催化剂失活周期的预测。通过加氢实验数据的回归计算, 得到了模型参数值。通过模型的验证表明,

预测的各产品收率值和实验值平均相对误差小于5%。另外, 模型预测了催化剂运行 1.5 年的加氢数据, 和商业化数据比较后发现, 两者几乎一致。然而, 由于模型参数较多, 回归计算需要的加氢

实验数据量很大, 因此 Sadighi 等人对反应网络进行了进一步的简化, 中间组分集总向轻石脑油的转化忽略不计, 从而大大减少了参数数量, 模型计算的结果也和实验值相吻合。

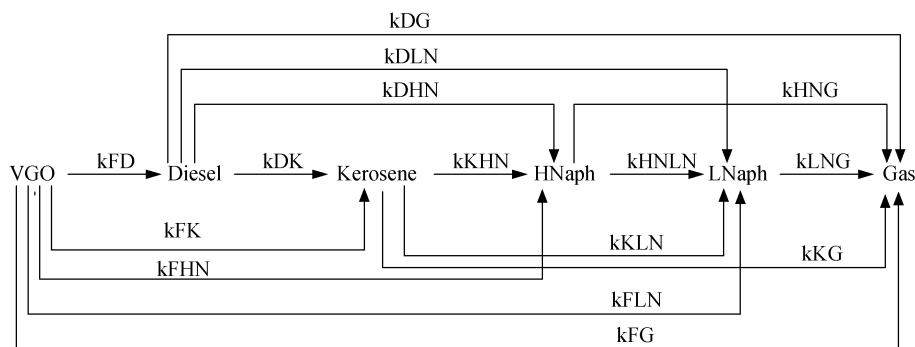


图 6 真空瓦斯油加氢裂化六集总反应网络^[29]

Mosby 等人^[30]建立了用于描述劣质渣油加氢处理过程的七集总动力学模型。该模型按照裂化程度的难易, 将原料渣油划分为“easy”和“hard”两个集总, 把产品划分为五个集总, 然后研究了各个原料向产品的转化, 进而构建了相应的七集总加氢反应网络, 见图 7。并开发了基于一级反应级数的动力学模型, 模型共包含 16 个参数。随后根据在连续三个反应器中加氢得到的实验数据拟合了模型参数, 模型的计算结果基本反映了渣油加氢裂化反应过程。

另外, Sun 等人^[31]针对全馏分的中温煤焦油加氢过程开发了七集总动力学模型。该工作把煤焦油原料依据族组成结构划分为饱和烃、芳烃及

沥青质三个集总; 由于加氢过程主要用于生产清洁燃料油, 因此把加氢得到的柴油和汽油分别作为一个集总; 缩合反应产生的部分焦炭被列为一个集总; 此外, 加氢裂化产生的部分裂化气被单独看作一个集总, 共形成四个加氢产品。并构建了原料和产品集总间的加氢反应网络 (见图 8)。在此基础上, 开发了含有 20 个参数的反应动力学模型, 所有的反应假设为一级反应, 并对模型进行了验证。验证结果表明, 开发的七集总模型很好地指导了煤焦油加氢过程。

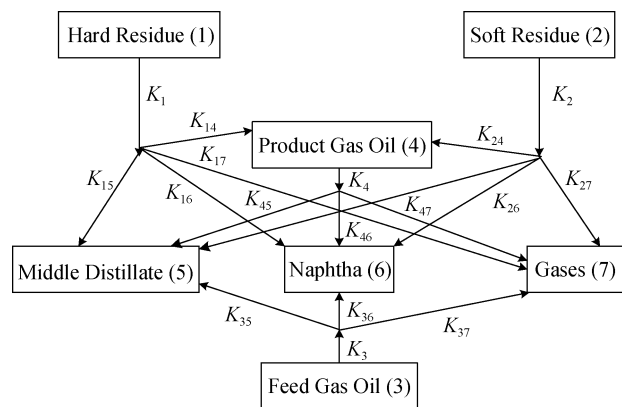


图 7 劣质渣油加氢处理七集总反应网络^[30]

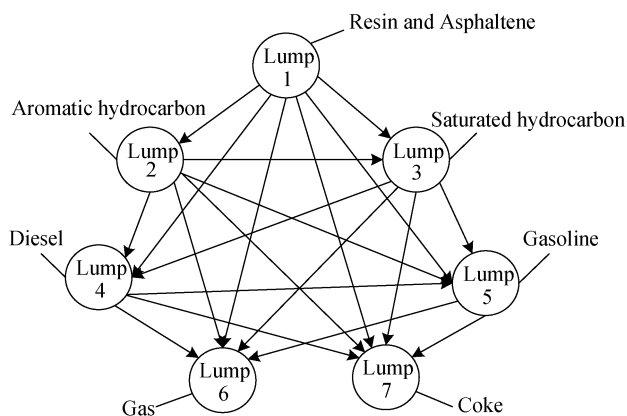


图 8 中温煤焦油加氢七集总动力学反应网络^[31]

最近, Wang 等人^[32]开展了劣质页岩油加氢生产清洁燃料油的研究工作, 并对其过程的动力学进行了系统研究, 开发了适用于页岩油加氢的八

集总动力学模型。八集总划分方式主要依据: 页岩油原料按照其组成特点划分为脂肪烃 (Paraffin)、单环芳烃 (m-Aromatics) 和多元芳烃 (p-Aromatics) 三个集总。由于多元芳香烃的选择性加氢饱和和开环反应直接影响产品的组成分布和质量, 故加氢产品按目标产品划分为 4 个集总: 单环烷烃 (CA)、双环烷烃 (BCA)、苯基环烷烃 (PCA) 和苯及同系物 (AB)。另外该工作忽略了烷烃的加氢裂化反应, 将产品中烷烃和低碳气体列为一个集总 (Alkanes + Gas)。根据上述的思路, 构建了页岩油加氢的八集总反应网络, 如图 9 所示, 并建立了相应的动力学模型。研究表明: 开发的动力学模型有效实现了对不同工艺条件下各芳烃目的产品分布的预测, 优化了最佳的操作条件, 实现了目标产品的最大化。

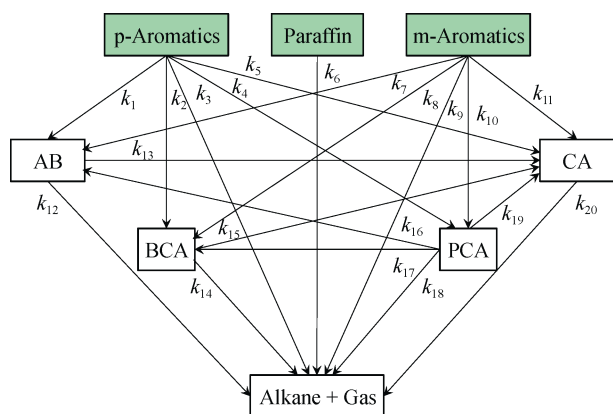


图 9 页岩油加氢八集总反应网络^[32]

另外, 还有许多研究学者^[33-39]针对不同劣质原料的加氢过程采用集总方法进行相关动力学的研究, 结果也都证明了集总方法的有效性。综观上述离散集总模型的发展演变过程, 起初都是单纯按照馏程和产品的切割方案来划分集总组分, 随后发展为按照结构、族组成、元素分析等一切可以表征油品性质的方法来进行集总划分, 或将几种划分方式进行组合, 以增加对实际加氢过程的描述。目前集总模型的划分越来越详细, 模拟结果也越来越准确, 但复杂的模型必将导致大量的模型参数, 这对实验数据提出了更高的要求。

因此, 开发适应于加氢反应体系且尽量简单的集总模型才具有真正的实用价值。

另一种典型的离散模型是由 Chevron 公司开发的 Stangeland 模型^[40], 该模型把原料和产品看作是一系列由不同沸点组分组成的连续混合物, 并根据固定沸程间隔 50℃将混合物切割成连续的窄馏分, 把每一个窄馏分视为一个集总组分, 每一个集总都发生一级反应生成一系列较轻的组分。在加氢过程中, 每个集总组分都是其自身裂化及比它更重的组分裂化生成的结果, 其模型的表达式如式 (1)。该模型有效预测了较宽的原料沸程内产品的沸程及收率。但该工作并未考虑操作条件对加氢动力学的影响。在上述基础上, Raychaudhuri 等人^[41]考虑了温度、压力对反应速率的影响, 同时考察了孔扩散对加氢传质反应的影响, 模型取得了较好的预测结果。

$$\frac{dF_i}{dt} = -k_i \cdot F_i + \sum_j^{i-1} k_{ij} \cdot p_{ij} \cdot F_j \quad (1)$$

式中, F_i 、 F_j 分别为 i 、 j 集总的质量分数; k_i 、 k_j 分别为 i 、 j 集总的反应速率常数; $p_{i,j}$ 表示集总 j 反应生成 i 集总的质量。

其中:

$$k_i = k_0 \cdot [T_i + A \cdot (T_i^3 - T_i)] \quad (2)$$

$$T_i = \frac{TBP_i}{1000} \quad (3)$$

式中 TBP_i 代表 i 集总的实沸点终点温度, °F。

由集总 j 反应生成 50°F 到 $(TBP_j - 100)$ °F 各集总 i 的分数计算如下:

$$p_{ij} = P(Y_{i,j}) - P(Y_{i+1,j}) \quad (4)$$

$$P(Y_{i,j}) = \left[Y_{ij}^2 + B \cdot (Y_{ij}^3 - Y_{ij}^2) \right] \cdot (1 - [C_4]) \quad (5)$$

$$Y_{ij} = \frac{TBP_i - 50}{(TBP_i - 100) - 50} \quad (6)$$

此外, Mohanty 等人^[42]将改进的 Stangeland 模型用于蜡油加氢两段反应器的建模, 并对模型参数进行了优化计算。模型预测了产品收率、加氢过程氢耗及反应器出口温度, 计算值与工厂的

实验数据相吻合。但该模型用于建立单个反应器物料衡算时效果较差。针对上述问题, Pacheco 等人^[43]通过引入一个额外参数对分散模型进行了修正, 进一步关联了加氢反应化学计量系数和分散模型的参数, 从而使前后物料得到了守恒。Balasubramanian 等人^[44]针对原料油中碳数大小与沸点间的连续变化关系, 构建了相应的分散集总模型, 认为加氢反应过程中碳碳键断裂属于二元过程, 有两个产品生成, 加氢产品收率可以用计量系数表示。经验证, 该模型适用于劣质蜡油的加氢过程。最近, Zhou 等人^[45]在 Stangeland 模型的基础上, 按照 25°C 的固定沸程间隔对原料体系进行了更为详细的划分, 并把开发的分散模型用于工业加氢裂化装置的反应器建模与优化, 以提升柴油和航空煤油等燃料油的收率, 并采用遗传算法对参数进行了优化求解, 模型计算结果和工业数据相一致, 对加氢过程的优化起到了指导作用。上述大多数加氢动力学模型都是在 Stangeland 模型的基础上构建的, 其构建的基础是需要原料和产品详细的蒸馏数据。对于劣质重油而言, 由于其组成复杂, 蒸馏数据难以获得, 因此该模型方法无法较好地应用于劣质重油的加氢过程。尽管如此, Stangeland 模型在加氢提质集总动力学模型中仍占有重要的地位^[46-47], 其根据固定沸程切割虚拟组分的思想在商业软件中也得到了广泛的应用。

2.2 连续集总动力学模型

自 1996 年 Laxminarasimhan 等人^[48]完整地提出连续集总模型后, 该方法已被用于各种油品的加氢过程。连续集总是把原料混合物看作表征种类、沸点及分子量等的连续混合物, 利用其 TBP 曲线研究加氢原料和产品的变化规律。区别于离散集总的有限集总划分, 连续集总方法是将混合物划分成无限多组分。

若把 TBP 曲线划分为任一组分质量分数的分布函数, 可表示为:

$$C_i(t)dt = C(\theta, t)d\theta \quad (7)$$

上式意味着: 在时间 t 时刻的第 i 组分浓度等于 TBP 范围内在 θ 和 $\theta + d\theta$ 间的组分分数, 其中 θ 表示归一化的沸点, 其表达式如下:

$$\theta = \frac{TBP - TBP(l)}{TBP(h) - TBP(l)} \quad (8)$$

大量研究表明, 加氢过程的反应速率常数为 TBP 的单调递增函数。Chou^[49]认为, 组分的浓度是速率常数 k 和时间 t 的关系, 故浓度 C 与 k 的关系通过坐标的变换 $D(k)$ 进而取代 C 与 θ 的关系, 替换的表达式如下:

$$C_i(\theta, t)dt = C(k, t) \cdot D(k)dk \quad (9)$$

假定 k 与 θ 的关系可用简单幂函数表示:

$$\frac{k}{k_{\max}} = \theta^{1/\alpha} \quad (10)$$

另有:

$$D(k) = \frac{N \times \alpha}{k_{\max}^{\alpha}} \times k^{\alpha-1} \quad (11)$$

由于上式满足坐标归一化要求, 可表示为:

$$\frac{1}{N} \int_0^{k_{\max}} D(k)dk = 1 \quad (12)$$

最终通过离散到连续的坐标转换, 物料平衡方程可以写为:

$$\frac{dC(k, t)}{dt} = -kC(k, t) + \int_k^{k_{\max}} [p(k, K) \times K \times C(K, t) \times D(K)]dK \quad (13)$$

式中, 左边项为 k 组分的质量浓度变化率; 右边第一项为 k 组分的反应裂化速率; 右边第二项为反应速率为 k 至 $k_{\max}$ 间的所有组分反应生成 k 组分量的和。该模型被用于真空瓦斯油的加氢裂化过程, 有效预测了产品分布及 TBP 曲线。

在上述模型的基础上, 许多研究者对其进行了改进, 从而对加氢过程的动力学进行了更准确的描述。Verma 等人^[50]的研究小组把原料混合物详细划分成基于 TBP 曲线的烷烃、环烷烃及芳烃的连续混合物, 构建了相应的连续集总模型。以模型为基础, 开发了用户友好的稳态加氢裂化数

学模型, 该模型实现了加氢产品收率分布、反应器温升及过程氢耗的预测, 指导了加氢过程的优化设计。Kumar 等人^[51]开发了以分子量和 TBP 为基础连续集总模型以用于模拟 VGO 的加氢裂化过程。研究表明, 基于碳数的集总模型中的三个速率常数决定了加氢裂化反应的本质。另外, 该工作采用混合粒子群算法对模型的参数进行了优化求解, 经验证, 模型的计算值与实验值相吻合。Lababidi 等人^[52]采用连续集总方法对渣油加氢精制和加氢裂化过程进行了动力学研究。该方法把反应混合物看作表征浓度的一个连续混合物, 并利用仅含有 5 个模型参数的积分方程来表示浓度的变化, 模型有效地模拟了油品的裂化反应和组分收率分布, 实验值和计算值相一致。Martinez-Grimaldo 等人^[53]采用连续集总模型实现了对 Maya 劣质油加氢裂化产品 API 重度、硫含量和黏度的有效预测, 扩展了模型的应用范围。目前, 连续集总模型在加氢提质过程应用的研究最多的是 Ancheyta J 课题组^[54-55]。例如 Elizalde 等人^[56]采用改进的连续集总方法用于温和条件下重油加氢裂化过程的建模, 并以等温固定床中获得的实验数据对模型参数进行了估算, 模型预测了不同工艺条件下的加氢结果, 计算值与实验值几乎一致, 误差小于 5 %。随后 Elizalde 等人^[57]基于连续集总方法进一步考察了温度、压力和空速对重油加氢裂化过程的影响, 构建了相应动力学模型, 同时把温度压力和模型参数值间的关系进行了关联。结果表明, 基于关联式的连续集总模型有效预测了不同工艺条件下加氢产品的蒸馏曲线。最近, Elizalde 等人^[58]采用连续集总的方法研究了渣油加氢裂化过程的动力学, 并且对加氢催化剂的失活进行了考察, 基于经验关联方程建立了催化剂失活函数。考察了温度和运行时间对渣油加氢裂化过程的影响。结果表明: 动力学模型能够预测加氢裂化的基本趋势, 并且在不同的运行时间下, 模型参数发生了一些改变, 这证明

了模型参数是关于催化剂活性的函数。

总体来说, 连续集总模型是一个有前景的模型, 目前文献中有不少关于该类模型的应用, 其在有效预测蒸馏曲线和产品收率分布方面具有较大优势, 在指导工业装置操作优化方面发挥着一定作用^[59-60]。更进一步的, 若想实现模型的工业应用突破, 需对影响模型参数的因素做进一步分析, 增加对模型全面深入的认识, 从而改进模型的实用性。

综上所述, (离散或连续) 集总的方法已经被广泛地用于各种劣质油 (渣油、粗柴油、真空瓦斯油、煤焦油及页岩油等) 加氢过程的动力学研究, 为加氢过程的优化设计、催化剂开发及工业装置控制等发挥着重要作用。尽管集总方法能够很好地预测产物收率分布和优化工艺的操作条件, 但由于集总表征本身的特性, 导致该方法的反应动力学参数需要根据加工过程原料及产品的切割沸点变动而不断进行调整^[61]。另外, 该方法无法提供反应体系详细的分子信息, 如油品的 PONA 值、辛烷值等, 这极大地限制了集总方法的应用前景。

3 分子反应动力学模型

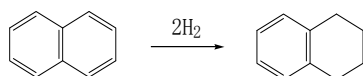
快速发展的计算机技术和科学分析技术为解决劣质油中复杂烃类的分子层次表征及反应网络构建问题提供了可行之道, 从分子水平实现对劣质油加工过程动力学的建模, 是预测清洁产品收率及性质的重要手段^[62]。目前主要的分子动力学模型有结构导向集总模型、单事件模型等, 这些模型已被用于劣质油加氢过程的动力学研究。

3.1 结构导向集总模型

结构导向集总模型是一种从分子层次上描述复杂混合物的组成、反应和性质的方法。该方法采用向量来表征烃类分子, 向量的元素表示分子的结构特征, 通过向量调整可以表征任何油品混合物。自 Jaffe 和 Quann 等人^[10]首次采用 22 个结

构向量来表征石油分子以来, 该方法也被用于劣质油加氢过程的动力学研究。

Liguras 和 Quann 等人^[63-64]采用计算机编程或基团贡献法, 以纯物质化合物数据为基础, 进行复杂混合体系的建模。为了构建过程的反应网络, 采用设定的一系列“反应规则”来确定各向量元素间的反应路径, “反应规则”是由反应物的选择规则和产物的生成规则两部分构成。下面以萘加氢饱和生成四氢萘的反应为例进行结构集总的描述, 其反应方程式如下所示:



在该反应中, 萘是由 A6 (6 个碳的芳烃) 和 A4 (与 6 碳芳烃耦合的 4 碳芳烃) 两个结构基团表示, 而产品是由 A6 和 N4 (与 6 碳芳烃耦合的 4 碳环烷烃) 两个结构基团构成, 用向量表示的反应规则为:

	[A6]	[A4]	[N4]
反应物: 萘	[1	1	0]
反应规则:	[0	-1	1]
产物: 四氢萘	[1	0	1]

Maetens 等人^[65]基于正碳离子加氢反应机理, 把具有相同碳数的烃类混合物重新划分成 8 个结构向量, 进而构建了相应的反应规则和动力学模型, 根据加氢裂化中模型化合物的相平衡数据, 获得反应的速率系数。同时, 根据正碳离子及热力学物性计算出集总系数, 从而实现了不同工艺条件的变化对加氢产品组成影响的预测。另外通过结构导向集总模型, 实现了对减压柴油加氢裂化反应器的优化设计。另外, Jaffe 等人^[9]通过采用改进的结构导向集总方法详细描述了混合物的组成、反应路径及混合物性质, 并把方法延伸到了对减压渣油体系分子层次的描述等。

据报道, 目前结构导向集总的方法主要被用于催化裂化、延迟焦化、催化裂解等过程的动力学研究中, 而在加氢过程的应用研究相对较少。该模型由于采用宽范围的操作变量、原料组成、

向量表征和设定的反应规则, 因而可以实现对产品收率、产品的分子组成及产品性质的预测, 但该方法适用的加工体系相对简单, 对于加氢过程这种复杂体系, 仍存在诸多困难, 但其以结构分子向量表征复杂混合物的思想值得借鉴。

3.2 单事件模型

20 世纪 90 年代, Forment 等人^[66]首次建立了基于正碳离子反应机理的单事件动力学模型, 该模型尽可能地考虑了所有加氢反应的基本步骤, 如氢转移、质子化裂化、甲基转移、 β -断裂、烷基化、环化、开环及叠合反应等, 然后依据过渡态理论把这些基本步骤分解为几个单事件。根据这些反应机理, 详细描述每个原料组分到中间产物再到最终产品的反应历程。随后根据模型化合物的加氢数据求取单事件的反应速率常数, 最后实现整个反应网络的模拟计算。

目前单事件模型方法已被用于劣质油加氢过程动力学研究。例如, Glenn D. Svoboda 等人^[67]把单事件模型用于辛烷加氢裂化过程的动力学研究, 基于模型化合物的加氢实验数据, 得到单事件模型参数, 模型的计算值和实验值吻合良好。Martens 等人^[68]采用基元步骤和单事件方法开发了烷烃加氢裂化的动力学模型, 大大减少了参数个数, 并且采用可信的假设和热力学约束进一步把独立的速率系数减至 10 个, 然后以正辛烷为模型化合物进行加氢得到模型参数。在该工作的基础上, Martens 等人^[69]将单事件方法和集总参数相结合, 建立了 Pt/USY 催化剂下 $C_8 \sim C_{12}$ 的烷烃加氢裂化过程的单事件动力学模型。随后 Kumar 等人^[14]根据计算机生成的基元步骤反应网络开发了减压柴油加氢裂化的机理动力学模型。该模型采用 16 个不同的分子类型详细表征了原料油品的组成, 其中 16 个分子类型通过区别每一类分子种类的异构体进一步划分成 45 个子类型, 从而形成 1266 个异构体组分。根据各组分详细的基元步骤建立了相应的反应网络, 例如多环环烷烃的反应

网络如下图 10 所示。然后采用单事件方法模拟了催化剂酸性中心速率系数的频率因子, 根据反应物和正碳离子产品的特性进行活化能的计算。另外, 通过联合由 1267 个反应转化方程构成的反应器模型, 实现了对加氢裂化过程的模拟。验证结果表明, 模型不仅可以有效预测产品的收率分布, 而且可以实现对单个组分分子水平的收率预测, 该工作为加氢裂化单元的优化设计及原料的选择和目标催化剂的开发提供了可行性指导。此外, Guillaume 等人^[70-71]也采用单事件方法开发了长链烷烃、环烷烃等结构烃类的加氢裂化动力学模型, 详细描述了原料组分和反应中间组分的反应路径, 阐述了烃类加氢裂化和异构化过程, 取得了较好的模拟结果。

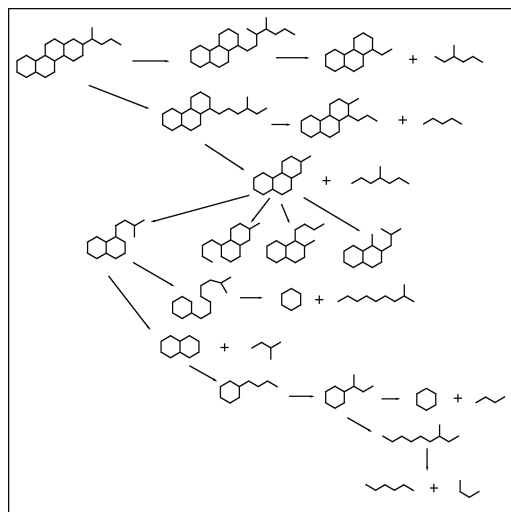


图 10 多环环烷烃的加氢反应网络^[69]

目前, 单事件模型在劣质油加氢过程机理研究方面表现出了很大的优势, 并且在催化裂化、催化热解等技术中得到了广泛应用。但在实际应用中, 由于分析条件的欠缺, 很难获得劣质油的全部分子构成数据, 并且复杂的反应网络所涉及的大量方程计算对计算机也提出了更高要求。

综上所述, 劣质油加氢分子动力学模型表现出了一系列优点, 不仅有助于深入了解加氢过程的反应机理, 而且能够实现对加氢产品性质的预测, 进而指导加氢过程的调控和优化。尽管如此,

分子动力学模型仍然存在许多问题, 由于模型过于复杂, 模型参数对实验数据的要求苛刻, 同时对计算机的依赖性强, 很难实现模型的工业化应用。因此, 关于分子动力学模型的研究仍将是一个长期的课题。

4 加氢过程模拟研究进展

过程模拟是对过程系统进行数学描述并在计算机平台上加以体现, 是进行过程系统分析的重要手段, 是实现化工过程开发、设计及控制的重要环节, 已被广泛用于化工过程的系统研究。目前已有学者在动力学的基础上采用过程模拟的方法对劣质油加氢过程进行了系列研究。

Ancheyta 等人^[72]开发了稳态下加氢精制反应器的三相数学模型, 该模型包含了质量传递系数、溶解度数据和油气物性的计算关联式, 并且假定气相中并不发生化学反应, 详细的模型方程如下:

气体组分 (H_2 和 H_2S) 的质量平衡方程:

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_i^G}{dz} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (14)$$

在液相中的气体:

$$u_L \frac{dC_i^L}{dz} - k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (15)$$

有机硫化物和液体碳烃化合物:

$$u_L \frac{dC_i^L}{dz} + k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (16)$$

在液相和催化剂表面消耗掉的组分:

$$k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = -\rho_B r_j \quad (17)$$

过程的能量衡算:

$$\frac{dT}{dz} = \sum \left[(-\Delta H_{Rj})(r_j) \right] \frac{\varepsilon_L}{u_G \rho_G c_p^G \varepsilon_G + u_L \rho_L c_p^L \varepsilon_L} \quad (18)$$

通过上述模型, 实现了对反应器轴向位置上各杂质化合物收率和温升分布的预测, 然而计算的杂质浓度要小于实际装置数据, 这主要是由于两者放热反应所导致的平均床层温度存在一定的差异。在该工作基础上, Anton Alvarez 等人^[73]开

发了三相均相平推流反应器模型用于描述渣油在多床层反应器系统中的加氢行为, 模型考虑气—液和液—固相间的质量传递现象, 并且包含了加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属、加氢脱沥青、加氢裂化等反应及氢耗的计算。另外, 模型被用于工业规模渣油加氢装置及补冷氢的过程模拟, 结果和实验值吻合良好。Zhou 等人^[45]基于改进的 Stangland 模型对加氢裂化装置进行了建模与优化, 改进了柴油和航空煤油的收率。Hasan Sildir 等人^[74]基于连续集总模型开发了动态非等温加氢裂化反应器模型, 模型预测了反应器出口温度、产品收率及加氢过程的氢耗, 模型计算值和实验值相吻合。李群勇等人^[75]以中石化广州石油化工总厂的加氢裂化两段反应器为研究对象, 对其进行了数学建模和仿真研究。模型综合考虑了加氢过程的物料衡算、能量衡算, 并基于机理建模方法, 构建了加氢裂化的六集总动力学模型, 稳态模型的结果表明, 模型能够预测和模拟加氢裂化各产品在不同工艺条件下的收率分布和反应器轴向位置温度的分布, 每次模拟的计算时间都小于 1.5 秒。同时, 动态仿真结果表明, 模型能够很好地反映各操作变量如进料流量、入口温度、补冷氢流量等的变化对原料转化率、加氢产品收率和反应器内温度的影响, 对加氢过程实际装置的生产发挥了重要的指导作用。

另外, 喻芳等人^[76]采用计算流体力学方法, 对小试滴流床的加氢裂化反应器进行了数值模拟, 重点考察了催化剂床层内气液固三相的流场分布状况, 在床层空隙率为 0.384 时得到准确的流场计算结果, 并且成功建立了反应器内流动和反应的数值模拟框架, 为实际反应器的设计提供指导依据。同样, 吴煜斌等人^[77]也采用流体力学模拟软件对滴流床反应器进行了数值模拟, 应用 ANSYS 成功模拟了反应器内的压力降、气含率、温度分布及轴向气液相速度分布等系列数据, 并把模拟计算结果和实验数据进行了对比。验证结

果表明, 核心温度对滴流床反应器影响显著, 气液分布器的有效设计是反应器开发的核心。王振元等人^[78]基于气液分流式的液体抽吸原理, 设计开发了具有抗塔板倾斜能力的新型气液分布器, 并通过实验研究和分析流量的变化对分布器内的液体分布均匀性、液体的破碎性能和阻力损失状况的影响。结果表明, 只有当气体流量超过液体破碎雾化临界流量时, 才能实现气液分布器内液体的均匀分布。另外, 对新开发的超重力旋流式冷氢箱内的流体流动状况和气液的混合性能进行了数值 (CFD) 模拟, 模拟的结果显示, 液体在沿重力方向和水平轴向的多重旋转时, 有效提高了气液两相间的相互作用和接触面积等。

Ordouei 等人^[79]根据详细的加氢反应机理、过程热力学和动力学的研究, 设计了加氢过程装置, 并在 ASPEN HYSYS 软件中对整个加氢过程进行了模拟和优化, 确定了最佳工艺生产条件。唐巍等人^[80]利用 ASPEN 软件对煤焦油加氢过程进行了全流程模拟, 其中采用模型化合物来模拟煤焦油的流股, 计算出加氢产品收率、性质及过程的能耗, 并考察了温度、压力对产品性质和能耗的影响。研究结果表明, 原料加热炉和氢气压缩机所占能耗为系统的主要能耗, 分别为 58.7% 和 24.3%。提高反应温度和压力能够提高汽油产品收率、降低柴油产品收率和产品油中硫、氮的含量, 但温度的影响更加显著。当加氢反应温度从 345°C 增加到 420°C 时, 系统总能耗增加 15% 以上, 尽管反应压力会显著提高氢气压缩机的能耗, 但对总能耗的影响不大。庞东辉等人^[81]采用 PRO/II 软件对某一炼油厂的加氢裂化装置进行了模拟, 利用过程系统的三节能量结构理论, 对加氢装置的能量衡算和焓平衡进行了分析和计算。分析结果表明, 过程能量的损失主要是由加热炉排烟温度过高导致的排烟损失, 而过程焓损则主要由炉管内的传热造成的传热焓损和加热炉内燃烧的不可逆焓损所导致, 分析结果为装置的节能方向提供

了可行性参考。

通过上述的综合调研可以看出, 目前关于劣质油加氢装置的过程模拟已有很多报道, 包括核心反应器的模拟、数值模拟及全流程的工艺模拟等, 为加氢反应器设计开发、工艺优化及系统集成等提供了可行性的指导。但目前多数加氢过程模拟研究主要以传统的集总动力学模型为基础, 尤其是对加氢反应器模拟时, 预测的加氢氢耗、脱硫氮性能及床层温升等相对于实际装置均具有较大偏差, 从而对反应器设计及后续分离工艺参数等产生影响。因此, 开展以更加准确的复杂动力学为基础的加氢过程模拟对加氢实际装置的设计和优化具有重要意义。

5 结论与展望

加氢技术是目前劣质油提质的重要手段之一。劣质油加氢反应动力学及过程模拟的系统研究对合理利用劣质油资源、充分发挥加氢工艺优势、提高加氢实际装置经济效益和信息化水平具有重要的指导作用。加氢反应是一个典型的复杂反应体系, 要准确获得劣质油体系中每个组分的反应动力学特性往往很难实现。目前依然主要采用集总模型方法, 实践证明集总方法能够很好地预测产物收率分布及工艺操作条件的优化, 并广泛用于工业实践。但由于集总方法本身的特性, 导致该方法的反应动力学参数需要根据加工过程原料及产品的切割沸点变动而不断调整, 因此并不具有通用性。另外, 该方法无法提供反应体系详细的分子信息, 如油品的 PONA 值、辛烷值等, 这极大限制了集总方法的应用前景。

分子水平动力学模型研究顺应了石油资源的高效利用、产品清洁化的发展趋势, 对于研究加氢过程这样的复杂反应体系起到了极大的指导作用。结构导向型集总基于分子结构基团的划分详细描述了加氢反应体系, 该方法通过向量表征和反应规则设定, 可有效实现对产品分子组成及产品性质的预测。但该方法的模型参数依然受原料

变化的影响, 且不容易获取, 故限制了其使用范围, 但其以结构分子向量表征复杂体系的思想值得借鉴。单事件模型能够从机理层面较为准确地描述反应过程, 它是以基元反应为基础, 在过渡态理论和统计热力学的基础上建模, 待定的速率常数将会减少, 且模型参数与进料性质无关^[82]。然而, 该方法对实验数据要求苛刻, 并且复杂的反应网络所涉及的大量方程计算也对计算机提出了更高要求。

尽管分子动力学模型的研究目前仍然存在诸多问题, 但从分子水平研究复杂体系的真实反应特性和规律将成为必然趋势。同时, 随着计算机计算能力和分析表征技术不断进步和提高, 也为更加准确的分子动力学模型开发提供了有力的支撑和技术保障。为了更好地适用不同性质的原料油、预测关键组分的产率和产物的性质、指导加氢工艺和催化剂开发, 建立更为细致的分子水平动力学模型将是以后加氢技术动力学模型发展的主要方向。此外, 基于分子动力学模型的加氢过程模拟也必将未来实际加氢装置设计优化的重要理论依据。

参考文献

- [1] Fusheng O, Yongqian W, Qiao L. A lumped kinetic model for heavy oil catalytic cracking FDFCC process[J]. *Petrol Sci Technol*, 2016, 34(2): 192-199.
- [2] Meier H F, Wiggers V R, Zonta G R, Scharf D R, Simionatto E L, Ender L A. kinetic model for thermal cracking of waste cooking oil based on chemical lumps[J]. *Fuel*, 2015, 144: 50-59.
- [3] Xiong K, Lu C X, Wang Z F, Gao X H. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized FCC catalyst[J]. *Fuel*, 2015, 142: 65-72.
- [4] Manek E, Haydary J. Modelling of catalytic hydrocracking and fractionation of refinery vacuum residue[J]. *Chem Pap*, 2014, 68(12).
- [5] Mohaddecy R S, Sadighi S. Modeling catalytic naphtha reforming process using discrete lumping approach[J]. *Indian J Chem Technol*, 2014, 21(5-6): 309-320.
- [6] Zheng Y Y, Tang Q, Wang T F, Wang J F. Lumping strategy in kinetic modeling of vacuum pyrolysis of plant oil

- asphalt[J]. *Energ Fuel*, 2015, 29(3): 1729-1734.
- [7] Tian L D, Shen B X, Liu J C. Building and application of delayed coking structure-oriented lumping model[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(10): 3923-3931.
- [8] Tian L D, Shen B X, Liu J C. A Delayed coking model built using the structure-oriented lumping method[J]. *Energ Fuel*, 2012, 26(3): 1715-1724.
- [9] Jaffe S B, Freund H, Olmstead W N. Extension of structure-oriented lumping to vacuum residues[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(26): 9840-9852.
- [10] Quann R J, Jaffe S B. Structure-oriented lumping-describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(11): 2483-2497.
- [11] Zhang T, Leyva C, Froment G F, Martinis J. Vacuum gas oil hydrocracking on NiMo/USY Zeolite catalysts. experimental study and kinetic modeling[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(3): 858-868.
- [12] Froment G F. Fundamental kinetic modeling of catalytic hydrocarbon conversion processes[J]. *Rev Chem Eng*, 2013, 29(6): 385-412.
- [13] Sotelo-Boyas R, Froment G F. Fundamental kinetic modeling of catalytic reforming[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(3): 1107-1119.
- [14] Kumar H, Froment G F. A generalized mechanistic kinetic model for the hydroisomerization and hydrocracking of long-chain paraffins[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46 (12): 4075-4090.
- [15] Verstraete J J, Schnongs P, Dulot H, Hudebine D. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions[J]. *Chem Eng Sci*, 2010, 65(1): 304-312.
- [16] Hudebine D, Verstraete J J. Reconstruction of petroleum feedstocks by entropy maximization. Application to FCC gasolines[J]. *Oil Gas Sci Technol*, 2011, 66(3): 437-460.
- [17] de Oliveira L P, Verstraete J J, Kolb M. A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes[J]. *Chem Eng J*, 2012, 207: 94-102.
- [18] de Oliveira L P, Verstraete J J, Kolb M. Molecule-based kinetic modeling by Monte Carlo methods for heavy petroleum conversion[J]. *Sci China Chem*, 2013, 56(11): 1608-1622.
- [19] de Oliveira L P, Verstraete J J, Kolb M. Development of a general modelling methodology for vacuum residue hydroconversion[J]. *Oil Gas Sci Technol*, 2013, 68 (6): 1027-1038.
- [20] de Oliveira L P, Vazquez A T, Verstraete J J, Kolb M. Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to vacuum residues from different origins[J]. *Energ Fuel*, 2013, 27(7): 3622-3641.
- [21] 王 胜, 欧阳福生, 翁惠新, 吕 涯. 石油加工过程的分子级反应动力学模型进展[J]. *石油与天然气化工*, 2007, 36(3): 206-213.
- [22] 李 飞. 加氢裂化连续集总动力学模型的初步研究[J]. 中国石油大学, 2013.
- [23] Qader S A, Hill G R. Hydrocracking of gas oil[J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1969, 8(1): 98-105.
- [24] Aboul-Gheit K. Hydrocracking of vacuum gas oil (VGO) for fuels production. II : Reaction kinetics[J]. *Erdgas Kohle*, 1989: 319-320.
- [25] Ancheyta J, Sanchez S, Rodriguez M A. Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review[J]. *Catal Today*, 2005, 109(1-4): 76-92.
- [26] Botchwey C, Dalai A K, Adjaye J. Kinetics of bitumen-derived gas oil upgrading using a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst[J]. *Can J Chem Eng*, 2004, 82(3): 78-87.
- [27] Botchwey C, Dalai A K, Adjaye J. Product selectivity during hydrotreating and mild hydrocracking of bitumen-derived gas oil[J]. *Energ Fuel*, 2003, 17(5): 1372-1381.
- [28] Sanchez S, Rodriguez M A, Ancheyta J. Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(25): 9409-9413.
- [29] Sadighi S, Ahmad A, Mohaddecy S R. 6-lump kinetic model for a commercial vacuum gas oil hydrocracker[J]. *Int J Chem React Eng*, 2010, 8.
- [30] Mosby J F, Buttke R D, Cox J A, Nikolaidis C. Process characterization of expanded-bed reactors in series[J]. *Chem Eng Sci*, 1986, 41(4): 989-995.
- [31] Sun J M, Li D, Yao R Q, Sun Z H, Li X K, Li W H. Modeling the hydrotreatment of full range medium temperature coal tar by using a lumping kinetic approach[J]. *React Kinet Mech Cat*, 2015, 114(2): 451-471.
- [32] 王红岩. 劣质油催化加氢提质过程研究[D]. 中国科学院大学, 2015.
- [33] Sadighi S, Ahmad A, Rashidzadeh M. 4-Lump kinetic model for vacuum gas oil hydrocracker involving hydrogen consumption[J]. *Korean J Chem Eng*, 2010, 27(4): 1099-1108.
- [34] Huang J, Lu X L, Zhang D X, Gao J S. A study on the hydrotreating of coal hydroliquefaction residue and its kinetics[J]. *Energies*, 2010, 3(9): 1576-1585.
- [35] Martinez J, Ancheyta J. Kinetic model for hydrocracking

- of heavy oil in a CSTR involving short term catalyst deactivation[J]. *Fuel*, 2012, 100: 193-199.
- [36] Aoyagi K, McCaffrey W C, Gray M R. Kinetics of hydrocracking and hydrotreating of coker and oilsands gas oils[J]. *Petrol Sci Technol*, 2003, 21(5-6): 997-1015.
- [37] Kumar A, Sinha S. Steady state modeling and simulation of hydrocracking reactor[J]. *Petroleum & Coal*, 2012, 54(1): 59-64.
- [38] Galarraga C E, Scott C, Loria H, Pereira-Almao P. Kinetic models for upgrading athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalysts at low severity conditions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(1): 140-146.
- [39] Valavarasu G, Bhaskar M, Sairam B, Balaraman K S, Balu K. A four lump kinetic model for the simulation of the hydrocracking process[J]. *Petrol Sci Technol*, 2005, 23(11-12): 1323-1332.
- [40] Strangeland B E. A kinetic model for the prediction of hydrocracker yields[J]. *Proc Des Dev*, 1974, 13(1): 71-76.
- [41] Raychaudhuri U, Banerjee T S, Ghar R N. Kinetic-parameters of hydroprocessing reactions in a flow reactor[J]. *Fuel Sci Techn Int*, 1994, 12(2): 315-333.
- [42] Mohanty S, Saraf D N, Kunzru D. Modeling of a hydrocracking reactor[J]. *Fuel Process Technol*, 1991, 29(1-2): 1-17.
- [43] Pacheco M A, Dassori C G. Hydrocracking: An improved kinetic model and reactor modeling[J]. *Chem Eng Commun*, 2002, 189 (12): 1684-1704.
- [44] Balasubramanian P, Pushpavanam S. Model discrimination in hydrocracking of vacuum gas oil using discrete lumped kinetics[J]. *Fuel*, 2008, 87(8-9): 1660-1672.
- [45] Zhou H, Lu J, Cao Z, Shi J, Pan M, Li W, Jiang Q. Modeling and optimization of an industrial hydrocracking unit to improve the yield of diesel or kerosene[J]. *Fuel*, 2011, 90(12): 3521-3530.
- [46] Krishna P C, Balasubramanian P. Analytical solution for discrete lumped kinetic equations in hydrocracking of heavier petroleum fractions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (14): 6608-6617.
- [47] Moghadassi A R, Amini N, Fadavi O, Bahmani M. The application of the discrete lumped kinetic approach for the modeling of a vacuum gas oil hydrocracker unit[J]. *Petrol Sci Technol*, 2011, 29(23): 2416-2424.
- [48] Laxminarasimhan C S, Verma R P, Ramachandran P A. Continuous lumping model for simulation of hydrocracking[J]. *AIChE J*, 1996, 42(9): 2645-2653.
- [49] Chou M Y, Ho T C. Lumping coupled nonlinear reactions in continuous mixtures[J]. *AIChE J*, 1989, 35(4): 533-538.
- [50] Narasimhan C S L, Sau M, Verma R P. An integrated approach for hydrocracker modeling[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, 127: 297-306.
- [51] Kumar, V.; Balasubramanian, P. Kinetic parameter estimation in hydrocracking using hybrid particle swarm optimization. *Fuel*. 2009;88(11): 2171-2180.
- [52] Lababidi H M S, AlHumaidan F S. Modeling the hydrocracking kinetics of atmospheric residue in hydrotreating processes by the continuous lumping approach[J]. *Energ Fuel*, 2011, 25(5): 1939-1949.
- [53] Martinez-Grimaldo H J, Chavarria-Hernandez J C, Ramirez J. Prediction of sulfur content, API gravity, and viscosity using a continuous mixture kinetic model for Maya crude oil hydrocracking in a slurry-phase reactor[J]. *Energ Fuel*, 2011, 25(8): 3605-3614.
- [54] Elizalde I, Ancheyta J. On the detailed solution and application of the continuous kinetic lumping modeling to hydrocracking of heavy oils[J]. *Fuel*, 2011, 90(12): 3542-3550.
- [55] Elizalde I, Ancheyta J. Modeling the simultaneous hydrodesulfurization and hydrocracking of heavy residue oil by using the continuous kinetic lumping approach[J]. *Energ Fuel*, 2012, 26 (4): 1999-2004.
- [56] Elizalde I, Rodriguez M A, Ancheyta J. Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil[J]. *Appl Catal a-Gen*, 2009, 365(2): 237-242.
- [57] Elizalde I, Rodriguez M A, Ancheyta J. Modeling the effect of pressure and temperature on the hydrocracking of heavy crude oil by the continuous kinetic lumping approach[J]. *Appl Catal a-Gen*, 2010, 382(2): 205-212.
- [58] Elizalde I, Ancheyta J. Modeling catalyst deactivation during hydrocracking of atmospheric residue by using the continuous kinetic lumping model[J]. *Fuel Process Technol*, 2014, 123: 114-121.
- [59] Sadeghi M T, Behroozshad F. Continuous lumping model of an industrial refinery isomax reactor[J]. *Iran J Chem Eng*, 2010, 7(2): 39-50.
- [60] Bhutani N, Ray A K, Rangaiah G P. Modeling, simulation, and multi-objective optimization of an industrial hydrocracking unit[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45 (4): 1354-1372.
- [61] 韩龙年, 方向晨, 彭 冲, 赵 焘. 减压蜡油加氢裂化反应动力学模型研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31 (11): 2436-2441.
- [62] 张 旭, 郭锦标, 周 祥, 等. 分子水平动力学模型在催化裂化反应中的应用[J]. *化工进展*, 2012, 31(12): 2678-2685.

- [63] Quann R J, Jaff S B. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining[J]. Chem Eng Sci, 1996, 51(10): 1615-1631.
- [64] Liguras D K, Allen D T. Structural models for catalytic cracking .1. model-compound reactions[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(6): 665-673.
- [65] Martens G G, Marin G B. Kinetics for hydrocracking based on structural classes: Model development and application[J]. AIChE J, 2001, 47(7): 1607-1622.
- [66] Baltanas M A, Vanraemdonck K K, Froment G F, Mohedas S R. Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on Noble-Metal-loaded faujasites .1. Rate Parameters for Hydroisomerization[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(7): 899-910.
- [67] Svoboda G D, Vynckier E, Debrabandere B, Froment, G F. Single-event rate parameters for paraffin hydrocracking oil a Pt/US-Y Zeolite[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34 (11): 3793-3800.
- [68] Martens G, Froment G F. Kinetic modeling of paraffins hydrocracking based upon elementary steps and the single event concept[J]. Proceedings of the International Symposium, 1999, 122: 333-340.
- [69] Martens G G, Marin G B, Martens J A, Jacobs P A, Baroni G V. A fundamental kinetic model for hydrocracking of C-8 to C-12 alkanes on Pt/US-Y zeolites[J]. J Catal, 2000, 195(2): 253-267.
- [70] Mitsios M, Guillaume D, Galtier P, Schweich D. Single-Event Microkinetic Model for long-chain paraffin hydrocracking and hydroisomerization on an amorphous Pt/SiO₂ center dot Al₂O₃ catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(7): 3284-3292.
- [71] Guillaume D, Valery E, Verstraete J J, Surla K, Galtier P, Schweich D. Single event kinetic modelling without explicit generation of large networks: Application to hydrocracking of long paraffins[J]. Oil Gas Sci Technol, 2011, 66(3): 399-422.
- [72] Rodriguez M A, Ancheyta J. Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater[J]. Energ Fuel, 2004, 18(3): 789-794.
- [73] Alvarez A, Ancheyta J. Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system[J]. Appl Catal a-Gen, 2008, 351(2): 148-158.
- [74] Sildir H, Arkun Y, Cakal B, Gokce D, Kuzu E. A dynamic non-isothermal model for a hydrocracking reactor: Model development by the method of continuous lumping and application to an industrial unit[J]. J Process Contr, 2012, 22(10): 1956-1965.
- [75] 李群勇. 加氢裂化反应器的建模和仿真[D]. 厦门大学, 2008.
- [76] 喻芳. 滴流床加氢裂化反应器的数值模拟[D]. 中国石油大学, 2009.
- [77] 吴煜斌, 郝惠娣, 郭玉婷. 滴流床反应器基于 CFD 的流体力学研究[J]. 西北大学学报, 2015, 45(5): 752-756.
- [78] 王振元. 加氢反应器内气液两相流体的分布与混合装置研究[D]. 华东理工大学, 2014.
- [79] Ordouei M H. Computer aided simulation and process design of a hydrogenation plant using Aspen Hysys 2006[J]. University of Waterloo, 2009.
- [80] 唐巍, 夏芝香, 夏良燕, 方梦祥, 王勤辉, 骆仲决. 低温煤焦油加氢精制-裂化工艺流程模拟[J]. 浙江大学学报, 2015, 49(5): 924-937.
- [81] 庞东辉, 苏成利. 加氢裂化装置的流程模拟及用能分析[J]. 节能技术, 2013, 31(4): 321-334.
- [82] 韩龙年, 方向晨, 彭冲. 减压渣油加氢裂化反应动力学模型研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(11): 2435-2441.

Research Progress in Reaction Kinetics and Process Simulation for Inferior Oil Hydrogenation

Dai Fei^{1,2}, Li Chunshan¹, Li Zengxi²

(1. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, State Key Laboratory of Multiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Hydrogenation technology is an important chemical upgrading process for inferior oil. Studies on reaction kinetic and process simulation have important theoretical and practical significance for deeply understanding of hydrogenation reaction mechanism and process development. This work systematically summarized the research progress in hydrogenation reaction kinetic models at home and abroad, and the characteristics of discretized lumping, continuous lumping, structural oriented lumping and single event kinetic models, and their scope of use as well as pros and cons are compared. Analysis results indicate that the development of molecular kinetic model would be the primary direction of future research. Meanwhile, research progress in hydrogenation process simulation based on kinetic model is also systematically introduced, and prospect of future development is forecasted.

Keywords: inferior oil; hydrogenation technology; reaction kinetic; molecular level; process simulation