文章编号：1003-9015(2018)01-0124-07

催化汽油加氢改质工艺集总动力学模型研究

欧阳福生，沈佳颖，王永前，徐祺鸿
(华东理工大学 石油加工研究所，上海 200237)

摘 要：根据石油催化加氢反应机理催化汽油加氢改质 M、DSO 反应段工艺特点，将催化重汽油馏分划分为芳烃，烯烃，环烷烃，异构烷烃，正构烷烃 5 个集总，将实验室微型反应器作等温处理，分别建立了 M 和 DSO 两个反应段的 5 集总动力学模型。以催化重汽油馏分为原料在小型管式固定床反应器中进行改质的实验数据为基础，基于 MATLAB 平台，采用龙格库塔法和遗传算法求取了 M 段和 DSO 段的动力学参数。从动力学角度上诠释了 M-DSO 工艺在催化汽油改质效果上优于 DSO-M 工艺。模型验证结果表明，所建立的模型是可靠的。在考虑反应器轴向温度变化的情况下，所建模型可为 M-DSO 工业装置的模拟优化提供良好指导。

关键词：催化汽油；DSO-M 工艺；M-DSO 工艺；集总；动力学模型
中图分类号：TQ465.92 **文献标识码**：A DOI：10.3969/j.issn.1003-9015.2018.01.017

Study on the Lumped Kenitic Model for FCC Gasoline Hydro-Upgrading Process

OUYANG Fu-sheng, SHEN Jia-ying, WANG Yong-qian, XU Qi-hong
(1. Research Center of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Based on catalytic hydrogenation mechanism and features of M and DSO processes in fluid catalytic cracking (FCC) gasoline production, heavy fractions of FCC gasoline was lumped into aromatic hydrocarbon, olefin, naphthene, isoparaffin and paraffin. The experimental microreactor was assumed as an isothermal reactor and 5-lumping models for M and DSO processes were established. Kinetic parameters of M and DSO processes were calculated by Runge-kutta method and genetic algorithm with MATLAB using experimental data from a small-scale tubular fixed bed reactor. Kinetic results indicate that the M-DSO process is better than the DSO-M process in FCC gasoline upgrading. Moreover, validation results show that the models established are reliable. Considering temperature variation in the axial direction of reactors, the model established provides good guidance for simulation and optimization of commercial M-DSO units.

Key words: FCC gasoline; DSO-M process; M-DSO process; lumping; kinetic model

1 前 言

环保要求的不断提高，推动了汽油质量升级，尤其是在硫含量、烯烃含量、芳烃含量限值方面提出了更高要求。由于原油重质化、劣质化程度的提高，使得作为重油轻质化主要工艺的催化裂化(FCC)尤其是重油催化裂化的汽油中烯烃含量和硫含量较高。我国调和汽油组分有 70% 以上来源于催化裂化汽油[1]，因此，对 FCC 汽油进行改质是提升汽油品质的关键。国内外开发了一系列针对 FCC 汽油的临氢改质工艺，譬如 SCANfining[2]、OCT-MD[3]、RSDS-Ⅱ[4]、Prime-G+[5]等工艺。其中 DSO-M 工艺能起到良好的脱硫和降烯烃效果，该工艺主要是对 FCC 汽油的重馏分进行加氢改质处理[6]。但采用该工艺后，汽油辛烷值损失达 1.7 个单位，严重影响了企业经济效益。M-DSO 工艺[7]是将 DSO-M 工艺的 DSO 反应段与 M

收稿日期：2017-08-24；修订日期：2017-12-06。
作者简介：欧阳福生(1964-)，男，江西赣州人，华东理工大学教授，博士。通讯联系人：欧阳福生，E-mail：ouyfsh@ecust.edu.cn

反应段次序对换。工业运行结果显示，M-DSO 组合工艺使得 FCC 汽油脱硫降烯烃效果不降低同时，辛烷值还提高了 0.8 个单位。

在已有的 FCC 汽油加氢改质动力学模型中[8~12]，要么仅涉及烯烃加氢饱和反应，要么仅考虑烯烃的异构化和芳构化反应，未涉及除烯烃以外的其它烃类反应，也没有针对实际汽油各烃类组分来建立动力学模型，因而在反应网络上对整个体系的反应考虑不够全面，从而对整个催化汽油加氢改质过程的模拟优化指导作用有限。另一方面，尽管催化汽油改质由 DSO-M 方案调整为 M-DSO 方案取得了较为理想的效果，但其内在反应规律的变化、工艺条件的影响等方面所知甚少。本研究在较全面考虑实际 FCC 汽油所发生各类反应基础上，期望分别通过对 M 和 DSO 反应段中各种烃类的动力学行为研究，从动力学的角度阐明 M-DSO 工艺优于 DSO-M 工艺，并用 M-DSO 工艺模型对过程进行模拟和操作优化指导，更好地发挥其在汽油清洁化中的作用。

M-DSO 中 M 段催化剂为芳构化降烯烃辛烷值恢复催化剂，其提高汽油辛烷值的主要反应机理是正构烷烃的异构化和烷烃分子的芳构化[13,14]。DSO 段催化剂主要用于催化汽油的加氢脱硫，该催化剂的低温脱硫活性较高，脱硫选择性好，辛烷值损失小[15]。

2　集总反应网络和动力学方程的建立

由于 DSO-M 和 M-DSO 工艺的汽油收率近 99%，因此，忽略汽油裂化产生的气体。目前催化汽油通常采用 PONA 法分析其组成。相同碳数时，辛烷值由高到低的排序是：芳烃 > 异构烷烃 > 环烷烃 ≈烯烃 > 正构烷烃。从不同烃类对汽油辛烷值的贡献考虑，本研究将汽油划分为芳烃(A)，烯烃(O)，环烷烃(N)，异构烷烃(iP)，正构烷烃(nP)5 个集总模型。根据催化加氢机理和 DSO、M 两个反应段工艺特点，分别建立了针对 M 段和 DSO 段的汽油反应网络(见图 1~2)。

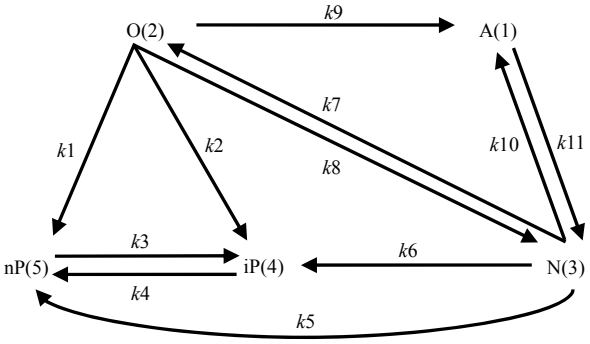


图 1　M 段集总反应网络

Fig.1　Lumped reaction network of the M stage for gasoline catalytic upgrading

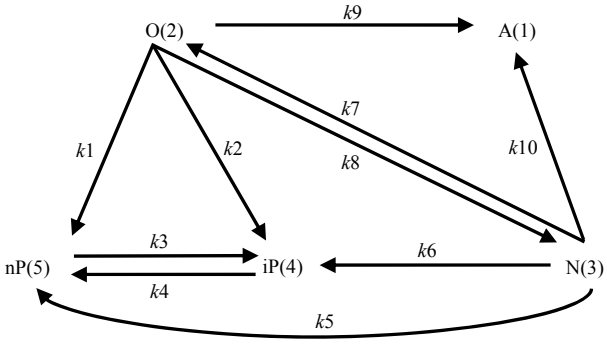


图 2　DSO 段集总反应网络

Fig.2　Lumped reaction network of the DSO stage for gasoline catalytic upgrading

对模型方程作以下假定：

(1) 从目前(烃类)集总反应动力学研究文献看，通常将所有反应均作为一级反应来考虑。本研究将所有反应均作为一级反应来考虑[11]。

(2) 所有反应所处活性中心具有相同的活性。

(3) 反应器为管式固定床反应器，可近似地看作理想平推流反应器，忽略质点内扩散。

(4) 由于有循环氢保护，可保证催化剂活性相对比较稳定，因此忽略催化剂失活的因素。

由于实验过程中催化剂装填量只有 50 mL，因此，假定反应器轴向上无温度变化。但模型应用于工业轴向反应器时，必须考虑轴向温度的变化，沿轴向高度积分来进行物料衡算和热量衡算。根据连续方程[16]，

$$\left(\frac{\partial \rho a_{\mathrm{j}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{x}}+G_{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial a_{\mathrm{j}}}{\partial x}\right)_{\mathrm{t}}=r_{\mathrm{j}} \tag{1}$$

当只考虑单个反应时，j 集总在一级反应中消失的速率应正比于 j 集总的浓度 ρa_j 和催化剂对气体体积的质量密度 ρ_c/ε。所以，j 集总的反应速率 r_j 为：

$$r_j = -K_j\left(\rho a_j\right)\left(\frac{\rho_c}{\varepsilon}\right) \tag{2}$$

化解得到基本反应方程：

$$\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}X} = -\frac{1}{S_{WH}}\frac{P\overline{MW}}{RT}K_j a_j \tag{3}$$

3 实验部分

实验在管式固定床催化汽油加氢小试装置上进行，以重油催化的汽油全馏分经分馏塔切割得到的重汽油馏分为实验原料(以下简称初始原料)。

实验所得到的烃类组成采用 PONA 方法分析，利用 AglientGC-7890 气相色谱分析仪，检测器为 FID 氢火焰离子化检测器。分析条件为：FID 检测器，载气为氮气，柱前压 30 mL·min^{-1} 恒流，色谱柱为 3 mm×2 m 的不锈钢填充柱，内装固定液(OV-1)；柱温 140℃，检测器温度 250℃，进样器温度 250℃，进样量 0.3 μL。同时，其自带软件根据汽油组成的分析结果，可直接计算出汽油的研究法辛烷值(RON)。

对于 M-DSO 组合工艺实验，先以初始原料为进料，编号为 0#，催化剂为 M，反应压力 2.0 MPa，空速 1.0 h^{-1}，反应温度分别 350、370、390℃，将出料依次编号为 1#，2#，3#。以 1#，2#，3# 实验产物分别为 DSO 段进料，催化剂为 DSO，反应压力 2.3 MPa，空速 2.0 h^{-1}。当 DSO 段进料为 1# 时，分别在反应温度 240、260、280℃下实验，将出料依次编号为 4#，5#，6#。当 DSO 段进料为 2#，3# 时，以此类推。同理，对于 DSO-M 组合工艺实验，先以初始原料 0# 为进料，催化剂为 DSO，反应压力为 2.3 MPa，空速为 2.0 h^{-1}，反应温度分别为 240、260、280℃，将出料依次编号为 13#，14#，15#；以 13#，14#，15#实验产物分别为 M 段进料，催化剂为 M，反应温度分别为 350、370、390℃，反应压力 2.0 MPa，空速 1.0 h^{-1}，将出料依次编号为 16#~24#。表 1 列出了 M-DSO 过程与 DSO-M 过程的实验数据的烃类组成分析。

表 1 烃类组成分析

Table 1 Components of gasoline

No.		A / %(wt)	O / %(wt)	N / %(wt)	iP / %(wt)	nP / %(wt)	RON
0#	Feedstock	34.41	20.23	16.78	23.89	4.69	85.72
1#	M350	33.86	14.58	17.28	28.1	6.18	86.92
2#	M370	34.26	16.68	16.4	26.91	5.75	87.06
3#	M390	34.11	15.8	16.61	27.17	6.32	88.09
4#	M350-D240	33.94	11.87	17.87	29.82	6.51	86.28
5#	M350-D260	33.47	9.4	18.76	31.43	6.94	86.02
6#	M350-D280	33.33	6.96	19.63	32.92	7.16	85.96
7#	M370-D240	33.7	11.46	17.92	30.26	6.66	86.46
8#	M370-D260	33.82	9.91	19.2	31.06	6.01	86.67
9#	M370-D280	33.48	6.92	19.85	32.83	6.92	85.97
10#	M390-D240	34.13	12.81	17.31	28.88	6.88	87.27
11#	M390-D260	34.6	10.11	18.1	30.06	7.13	86.87
12#	M390-D280	34.61	8.19	19.12	31.05	7.03	86.29
13#	D240	33.02	14.23	17.35	28.72	6.68	84.14
14#	D260	33.02	12.72	17.83	29.42	7.01	84.06
15#	D280	32.68	10.28	18.5	31.28	7.25	83.84
16#	D240-M350	33.11	12.43	17.39	29.84	7.23	85.66
17#	D240-M370	33.24	12.15	17.27	29.8	7.54	86.05
18#	D240-M390	33.39	12.95	17.18	29.12	7.36	86.33
19#	D260-M350	33.18	11.32	17.67	30.59	7.26	85.25
20#	D260-M370	32.86	11.38	17.78	30.5	7.48	85.5
21#	D260-M390	33.45	10.07	17.99	30.88	7.61	85.69
22#	D280-M350	32.8	8.24	18.9	32.36	7.71	84.75
23#	D280-M370	32.94	9.31	18.53	31.51	7.71	84.9
24#	D280-M390	32.98	9.33	18.35	31.49	7.85	85.29

表 2 列出了两种组合工艺的实验结果。可以发现，与原料油相比，采用 DSO-M 工艺，汽油辛烷值略有损失，而采用 M-DSO 工艺，汽油辛烷值提高约 0.5 个百分点，表明将 DSO-M 工艺改为 M-DSO 工

艺可以提高汽油辛烷值。从烃类组成变化看，M-DSO 工艺的烯烃降低比 DSO-M 多，且烯烃转化为辛烷值较高的芳烃、异构烷烃和环烷烃比 DSO-M 工艺多，而转化为辛烷值低的正构烷烃比 DSO-M 少，这样汽油经 M-DSO 工艺处理后的辛烷值得以提高。由于 M 为烃类改质催化剂，可以用于提升辛烷值，具有一定的异构化和芳构化作用，DSO 为加氢脱硫降烯烃催化剂，DSO-M 工艺为先加氢，烯烃含量大幅下降，使得 M 改质作用发挥不是特别明显。而 M-DSO 工艺则为先改质，尽可能将部分烯烃转化为高辛烷值的产物后，余下的烯烃再通过 DSO 工艺进行部分加氢脱除。

表 2　M-DSO 工艺和 DSO-M 工艺对汽油组成的影响(%(wt))

Table 2　Effects of M-DSC and DSO-M processes on gasoline composition (%(wt))

Component	Feedstock	Group 1		Group 2		Group 3	
		M350-D260	DSO260-M350	M370-D240	DSO240-M370	M370-D280	DSO280-M370
nP	4.69	6.94	7.26	6.66	7.54	6.92	7.71
iP	23.89	31.43	30.59	30.26	29.8	32.83	31.51
O	20.23	9.4	11.32	11.46	12.15	6.92	9.31
N	16.78	18.76	17.67	17.92	17.27	19.85	18.53
A	34.41	33.47	33.18	33.7	33.24	33.48	32.94
RON	85.72	86.02	85.25	86.46	86.05	85.97	84.9

4　模型的求解

本文利用 MATLAB 平台来编程计算动力学参数。由于龙格库塔法(Runge-Kutta)算法精度高，因此采用四阶龙格库塔法求解微分方程。一般的迭代方法容易陷入局部极小值循环，而遗传算法(Genetic Algorithm)是一种全局优化算法，可以通过模仿自然界的选择与遗传的机理来寻找最优解，因此，采用遗传优化算法来优化目标函数。目标函数为：

$$\text{func} = \sum_{i-1}^{n} (y_{\text{ic}} - y_{\text{ir}})^2 \tag{4}$$

动力学模型参数求解流程见框图 3。计算方法为：结合初始值，给动力学参数赋上初值，利用龙格库塔法积分，求得产物出口浓度。使用遗传算法优化表函数 func，将计算值浓度与实际值浓度做比较，看是否在误差要求内，若否，则根据优化的动力学参数调整初值，循环计算，直到获得最优参数。

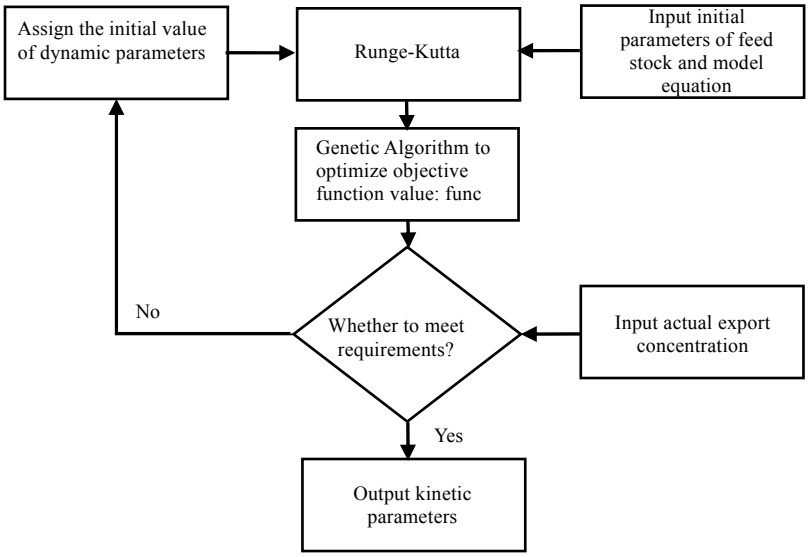


图 3　模型求解流程框图

Fig.3　Flow chart of kinetic parameter calculation

5　两种工艺参数的对比分析

根据表 1 的 0#，1#，2#，3#，4#，5#，6#，7#，8#，9# 为源数据，求得 M-DSO 工艺的 M 和 DSO 反应段的动力学参数见表 3。根据表 1 的 0#，13#，14#，15#，18#，19#，20#，21#，22#，24# 为源数据，计算求得的 DSO-M 工艺的 M 和 DSO 反应段的动力学参数见表 4。

表 3 M-DSO 工艺和 DSO-M 工艺中 M 改质段的动力学模型参数比较

Table 3 Comparison of M stage kinetic parameters of DSO-M and M-DSO processes

No.	Reaction pathway	Activation energy / kJ·mol^{-1}	Pre-exponential factor / cm^{-3}·g·h^{-1}	Activation energy / kJ·mol^{-1}	Pre-exponential factor / cm^{-3}·g·h^{-1}	Reaction constant / cm^{-3}·g·h^{-1}					
		Front M		Back M		Front M			Back M(DSO260- M)		
						350℃	370℃	390℃	350℃	370℃	390℃
1	O-nP	15.64	3.42×10	55.99	2.44×10^{4}	1.67	1.84	2.01	0.49	0.69	0.95
2	O-iP	4.90	1.16×10	50.22	2.20×10^{4}	4.52	4.66	4.79	1.36	1.84	2.44
3	nP-iP	51.53	3.07×10^{4}	46.86	1.27×10^{4}	1.47	2.00	2.68	1.50	1.99	2.59
4	iP-nP	60.99	2.91×10^{4}	57.17	1.90×10^{4}	0.22	0.32	0.46	0.31	0.43	0.60
5	N-nP	68.92	4.35×10^{4}	65.98	9.72×10^{4}	0.07	0.11	0.16	0.29	0.43	0.62
6	N-iP	58.93	5.54×10^{4}	59.77	5.26×10^{4}	0.64	0.91	1.26	0.51	0.74	1.03
7	N-O	86.10	1.21×10^{6}	86.24	1.12×10^{6}	0.07	0.12	0.20	0.07	0.11	0.18
8	O-N	36.59	4.96×10^{2}	58.75	4.66×10^{4}	0.43	0.53	0.65	0.55	0.79	1.10
9	O-A	134.41	3.13×10^{9}	130.97	9.29×10^{9}	0.02	0.04	0.08	0.10	0.21	0.45
10	A-N	120.68	1.92×10^{9}	120.57	2.03×10^{9}	0.15	0.30	0.60	0.16	0.33	0.65
11	N-A	230.70	$9.98E\times10^{17}$	230.39	8.11×10^{17}	0.05	0.18	0.67	0.04	0.16	0.58

表 4 DSO-M 工艺和 M-DSO 工艺中 DSO 加氢脱硫段的动力学模型参数比较

Table 4 Comparison of DSO stage kinetic parameters of DSO-M and M-DSO processes

No.	Reaction pathway	Activation energy / kJ·mol^{-1}	Pre-exponential factor / cm^{-3}·g·h^{-1}	Activation energy / kJ·mol^{-1}	Pre-exponential factor / cm^{-3}·g·h^{-1}	Reaction constant / cm^{-3}·g·h^{-1}					
		Front DSO		Back DSO		Front DSO			Back DSO(M350-DSO)		
						240℃	260℃	280℃	240℃	260℃	280℃
1	O-nP	34.98	9.80×10^{3}	44.8	5.89×10^{4}	2.69	3.66	4.87	1.62	2.40	3.46
2	O-iP	30.92	1.20×10^{4}	65.18	1.80×10^{7}	8.54	11.21	14.43	4.17	7.40	12.60
3	nP-iP	51.44	2.15×10^{5}	53.99	5.50×10^{5}	1.25	1.96	2.98	1.40	2.28	3.57
4	iP-nP	55.95	2.49×10^{5}	57.32	1.35×10^{5}	0.50	0.82	1.30	0.20	0.33	0.52
5	N-nP	70.99	4.51×10^{6}	59.67	3.07×10^{5}	0.27	0.50	0.89	0.26	0.44	0.71
6	N-iP	68.99	6.90×10^{6}	55.99	2.24×10^{5}	0.65	1.20	2.11	0.45	0.73	1.16
7	N-O	87.4	5.90×10^{7}	73.94	2.10×10^{6}	0.07	0.16	0.33	0.06	0.12	0.22
8	O-N	56.18	8.59×10^{5}	58.12	2.21×10^{6}	1.64	2.69	4.25	2.68	4.47	7.18
9	O-A	142.7	4.90×10^{11}	133.38	1.00×10^{13}	0.00	0.01	0.02	0.27	0.86	2.54
10	A-N	95.9	3.05×10^{9}	68.15	1.86×10^{6}	0.53	1.23	2.68	0.22	0.39	0.68

从表 3 分析表明：

(1) 随着 M 段反应温度的增加，速率常数增大。从反应速率来看，烯烃加氢饱和生成正构烷烃和异构烷烃的速率 $k1$、$k2$ 及正构烷烃异构化速率 $k3$ 远大于其它反应，说明对于 DSO-M 和 M-DSO 两种工艺，这 3 种反应都是影响 M 反应段的主要反应。M 反应段前置时，$k1$、$k2$ 明显大于 M 后置，尤其是烯烃加氢饱和生成异构烷烃反应，但对其它反应速率影响不大。这是因为烯烃保持较高浓度时，正构(异构)烯烃更容易从催化剂酸性位获得氢质子形成仲(叔)正碳离子，而仲正碳离子容易转化成稳定性更高的叔正碳离子，这些叔正碳离子失去质子则生成异构烯烃，异构烯烃加氢饱和则成为了高辛烷值的异构烷烃，使得烯烃生成异构烷烃的反应速度 $k2$ 要大于其他两个反应。另外，M 反应段前置时的环烷烃开环生成异构烷烃速率，也高于 M 反应段后置。因此将 M 过程前置，可以增强异构化功能，充分发挥 M 催化剂的部分，弥补辛烷值的损失。

(2) M 反应段前置时，烯烃饱和($k1+k2+k8+k9$)的反应速率常数明显高于 M 反应段后置，因此，M 段前置更有利于降低汽油中的烯烃含量。

(3) 从反应活化能来看，M 反应段前置和后置，影响最大的是烯烃的转化反应，对其它反应的影响不大。将 M 反应段前置，烯烃饱和生成异构烷烃的活化能明显减小，使异构化反应更易进行。总体而言，从 M 催化剂的改质作用而言，将 M 过程前置可以更好的提升汽油品质。

(4) 芳烃具有高辛烷值，但 M 段烯烃和环烷烃生成芳烃的活化能较大，反应速率常数较小，反应不易发生。因此 M 段催化剂的芳构化功能有待提高。

从表 4 分析表明：

(1) 从反应速率来看，在 DSO 段中，烯烃生成正构烷烃 $k1$、异构烷烃 $k2$、和环烷烃 $k8$ 以及正构烷

烃异构化 $k3$ 的反应速率常数都较大，表明烯烃饱和及正构烷烃异构化是 DSO 反应段的主要反应。烯烃的加氢反应可以降烯烃，脱除硫、氮、氧，但部分烯烃饱和生成了辛烷值最低的正构烷烃，也会造成一定的辛烷值损失。环烷烃开环生成异构烷烃，正构烷烃异构化则在一定程度上弥补辛烷值损失。

(2) DSO 段前置时，烯烃转化为芳烃的反应速率远小于 DSO 段后置；芳烃加氢饱和转化为环烷烃的速率却明显大于 DSO 后置，加速了高辛烷值芳烃的消耗。此外 M 段前置时，烯烃转化为异构烷烃的活化能(4.90)远小于 DSO 段前置(30.92)，也就是说 DSO 段前置不利于烯烃转化成高辛烷值的异构烷烃。因而 FCC 汽油经过 DSO-M 工艺改质后会出现辛烷值的下降。

(3) 从反应活化能来看，$Ea2 < Ea1 < Ea3 < Ea3 < Ea7 < Ea6 < Ea5 < Ea8 < Ea10 < Ea9$。可以看出，烯烃直接芳构化的反应是最难进行的。

(4) DSO 过程烯烃加氢饱和反应的速率常数大于 M 过程，可以看出，DSO 催化剂的主要作用是加氢脱硫降烯烃。从烯烃的加氢饱和反应速率常数($k1+k2+k8$)看，DSO 反应段前置略大于后置过程，说明 DSO 段前置的降烯烃效果略好一些。但从表 3 看，M 段前置的烯烃的加氢饱和反应速率常数远大于 M 后置过程，综合看出，M-DSO 的组合可以起到更好的降烯烃效果，与实验数据相吻合。

从处于不同次序的 M 段和 DSO 段的动力学参数比较看，M 段的异构化反应需要原料中有较高的烯烃组分含量。若 M 段后置，则原料油经加氢脱硫之后，烯烃被大量饱和而含量大大下降，不利于 M 段改质作用的发挥，不利于汽油辛烷值的提高。而且 M 段前置，M 段的降烯烃效果也有所提高，整体使得 M-DSO 工艺降烯烃效果优于 DSO-M 工艺。另外，由实验数据对比分析可得，优化后的反应产物芳构化较明显，进一步使得辛烷值提升，从而使得优化后的工艺效益更加好。

6　模型的验证

利用前面求得的动力学参数，采用表 1 的数据(10#，11#，12#)对 M-DSO 工艺模型进行了验证，采用表 1 的数据(16#，17#，23#)对 DSO-M 工艺模型进行了验证，结果见表 5 和表 6。模型计算值与实际值的相对误差均控制在 5% 以内，表明所建立并求解的模型具有良好的外推性和可靠性，可以为催化汽油加氢改质工艺的模拟和优化提供进一步的指导。

表 5　M-DSO 模型计算值与实际值的对比

Table 5　Comparison of experimental and calculated values of the M-DSO process

	7#			8#			9#		
	Actual value / %(wt)	Calculated value / %(wt)	Relative error / %	Actual value / %(wt)	Calculated value / %(wt)	Relative error / %	Actual value / %(wt)	Calculated value / %(wt)	Relative error / %
A	34.13	34	–0.37	34.6	34.04	–1.61	34.61	34.26	–1.01
O	12.81	12.22	–4.6	10.11	10.31	1.95	8.19	7.85	–4.15
N	17.31	17.54	1.36	18.1	17.99	–0.6	19.12	18.48	–3.34
iP	28.88	29.3	1.46	30.06	30.52	1.54	31.05	32.07	3.29
nP	6.88	6.94	0.88	7.13	7.14	0.2	7.03	7.35	4.49

表 6　DSO-M 计算值与实际值的对比

Table 6　Comparison of experimental and calculated values of the DSO-M process

	16#			17#			23#		
	Actual value / %(wt)	Calculated value /%(wt)	Relative error / %	Actual value / %(wt)	Calculated value /%(wt)	Telative error / %	Actual value / %(wt)	Calculated value / %(wt)	Relative error / %
A	33.11	32.88	–0.69	33.24	32.81	–1.31	32.94	32.44	–1.5
O	12.43	12.84	3.3	12.15	12.38	1.89	9.31	8.97	–3.67
N	17.39	17.23	–0.95	17.27	17.21	–0.36	18.53	18.17	–1.93
iP	29.84	29.93	0.32	29.8	30.29	1.66	31.51	32.61	3.48
nP	7.23	7.12	–1.56	7.54	7.31	-3	7.71	7.8	1.14

7　结　　论

(1) 根据石油催化加氢反应机理、M-DSO 和 DSO-M 的工艺特点，构建了 M 和 DSO 反应段的集总反应网络，将实验室微型反应器作等温处理，建立了模型动力学方程。但当模型应用于工业轴向反应器时，必须考虑反应器轴向温度的变化，沿轴向高度积分进行物料衡算和热量衡算。

(2) 采用催化重汽油馏分在管式固定床反应装置实验数据，通过参数估计分别求得了 M-DSO 和 DSO-M 工艺 M 和 DSO 反应段模型的动力学参数。从动力学角度诠释了 M-DSO 工艺在降低汽油烯烃和

提升辛烷值方面优于 DSO-M 工艺。

(3) 从对模型参数的验证看，预测值与实际值拟合良好，相对误差均小于 5%，说明所建立的针对 M-DSO 和 DSO-M 工艺的集总动力学模型具有良好的外推性和可靠性，可为开展 M-DSO 工艺的模拟和优化提供指导。

符号说明：

a_j — 气体中 j 集总浓度，$g\cdot g^{-1}$

G_v — 原料油蒸汽表面(横截面)质量流速，$g\cdot cm^{-2}\cdot h^{-1}$

K_j — j 集总的反应速率常数，$m^3\cdot kg^{-1}\cdot s^{-1}$

P — 反应压力，Pa

R — 气体常数，8.314 $J\cdot mol^{-1}\cdot k^{-1}$

r_j — j 集总反应速率，$mol\cdot cm^{-3}\cdot h^{-1}$

S_{WH} — 真实重时空速，h^{-1}

T — 反应温度，K

t — 从运转开始算起的时间，h

X — 床层中 x 截面处的无因次相对距离

x — 从入口算起的进入反应器的距离，cm

y_{ic} — 第 i 个集总的模型计算值

y_{ir} — 第 i 个集总的实验值

ε — 床层孔隙率

ρ — 气体密度，$g\cdot cm^{-3}$

ρ_c — 催化剂床层密度，$g\cdot cm^{-3}$

参考文献：

[1] XU You-hao (许友好). Advance in China fluid catalytic cracking (FCC)process (我国催化裂化工艺技术进展) [J]. **Scientia Sinica Chimica (**中国科学:化学), 2014, 44(1): 13-24.

[2] Ghosh P, Andrews A T, Quann R J, *et al*. Detailed kinetic model for the hydro-desulfurization of FCC Naphtha [J]. **Energy & Fuels**, 2009, 23(12): 5743-5759.

[3] ZHAO Le-ping (赵乐平), FANG Xiang-Chen (方向晨), WANG Yan-tao (王艳涛), *et al*. Development of OCT-MD process for selective deep desulfurization of FCC naphtha (催化裂化汽油选择性深度加氢脱硫技术 OCT-MD 的开发) [J]. **Petroleum Refinery Engineering** (炼油技术与工程), 2008, 38(7): 3-6.

[4] XIE Qing-feng (谢清峰), GUO Qing-ming (郭庆明), ZHAN Shu-tian (詹书田), *et al*. Industrial application of RSDS-Ⅱ technology in catalytic gasoline hydrodesulfurization (第二代催化裂化汽油选择性加氢技术(RSDS-Ⅱ)的工业应用) [J]. **Petrochemical Technology & Application** (石化技术与应用), 2010, 28(1): 53-55+60.

[5] DONG Hai-ming (董海明), QU Yun (曲云), SUN Li-lin (孙丽琳). Application of Prime-G^+ technology in FCC naphtha hydrodesulfurization unit (Prime-G^+ 技术在催化裂化汽油加氢脱硫装置上的应用) [J]. **Petroleum Processing and Petrochemicals (**石油炼制与化工), 2012, 43(11): 27-30.

[6] SHAO Chun-yu (邵春宇), XU Jun (徐俊). First application of DSO-M catalyst combination process in design of fluidized-bed catalytic cracking gasoline hydrogenation unit (DSO-M 催化剂组合工艺在催化裂化汽油加氢装置设计中的首次应用) [J]. **Petrochemical Technology & Application (**石化技术与应用), 2013, 31(1): 47-49,53.

[7] QIAN Bo-zhang (钱伯章). The successful application of M-DSO process in Taxinan Petrochemical Corporation (M-DSO 技术在塔西南石化公司再获成功应用) [J]. **Petroleum Processing and Petrochemicals** (石油炼制与化工), 2017, 48(3): 84.

[8] Badawi M, Vivier L, Duprez D. Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts [J]. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2010, 320(1): 34-39.

[9] DING Jian-jun (丁建军), HUANG Xing-liang (黄星亮). Hydrogenation macrokinetics of olefin in catalytic cracking light gasoline (催化裂化轻汽油中烯烃加氢反应宏观动力学) [J]. **Chemical Engineering (China)** (化学工程), 2011, 39(9): 61-65.

[10] SHI Yu-lin (石玉林), LI Da-dong (李大东). Dynamic models of the olefin hydrosaturation reactions in FCC (催化裂化汽油馏分烯烃加氢反应动力学模型) [J]. **Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)** (石油学报(石油加工)), 2011, 27(1): 1-4.

[11] XI Yuan-bing (习远兵), GAO Xiao-dong (高晓冬). Study on the kinetics of olefin saturation during selective hydrodesulfurization of FCC naphtha (催化裂化汽油选择性加氢脱硫过程中烯烃加氢饱和反应动力学研究) [J]. **Petroleum Processing And Petrochemicals** (石油炼制与化工), 2011, 42(9): 9-12.

[12] OUYANG Fu-sheng (欧阳福生), LING Qiao (凌巧), YU Zheng-kai (虞正恺). Reaction kinetic model for flexible dual-riser catalytic cracking process (灵活多效催化裂化工艺反应动力学模型研究) [J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities** (高校化学工程学报), 2015, 29(5): 1106-1113.

[13] GENG Chen-hui (耿承辉), MEN Cun-gui (门存贵), XU Ming (徐明), *et al*. Catalytic gasoline hydrogenation modifying catalyst and its preparing method (一种催化裂化汽油加氢改质催化剂及其制备方法): **CN**, 1743428A[P]. 2004-09-02.

[14] SHENG Xue-hu (盛学虎), ZHENG Da-zhou (郑大洲), LIU Jun (刘俊), *et al*. Improvement of hydro-upgrading catalyst for FCC heavy gasoline (催化裂化汽油加氢改质催化剂的改进) [J]. **Industrial Catalyst** (工业催化), 2013, 21(12): 50-55.

[15] LAN Ling (兰玲), JU Ya-na (鞠雅娜). Development and commercial trial of DSO technology for FCC gasoline hydro desulfurization (催化裂化汽油加氢脱硫(DSO)技术开发及工业试验) [J]. **Petroleum Processing and petrochemicals** (石油炼制与化工), 2010, 41(11): 53-55.

[16] ZHU Bing-chen (朱炳辰), WENG Hui-xin (翁惠新), ZHU Zi-bin (朱子彬). **Catalytic reaction engineering** (催化反应工程) [M]. Beijing (北京): China Petrochemical Press (中国石化出版社), 1999.