

# Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上噻吩催化加氢 脱硫的动力学研究

屈锦华 李建伟 李成岳 陈标华 刘 辉

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用微型等温积分反应器, 在 2.4 ~ 4.0 MPa, 240 ~ 370 °C 和裂解汽油中噻吩质量分数 220 ~ 620 μg/g 的条件下, 对国产 LY-9802 催化剂上的噻吩催化加氢脱硫的动力学特性进行了研究。以 Simple-Powell 和 Merson 复合法对动力学数据进行最优化参数估值, 建立了适宜于工业应用的幂函数型动力学模型。

**关键词:** 噻吩; 催化加氢; 动力学; 裂解汽油

**中图分类号:** O643

裂解汽油是轻油高温裂解制乙烯的副产物<sup>[1~3]</sup>。随着世界各国乙烯生产规模的不断扩大, 副产裂解汽油的数量也在不断增加。由于裂解汽油组成相当复杂, 不仅含有大量的芳烃、C<sub>5</sub> ~ C<sub>8</sub> 双烯烃、烷基芳烃、茚等各种不饱和烃, 而且还含有硫、氮、氧化合物等杂质, 导致汽油性质很不稳定<sup>[4~5]</sup>。汽油燃烧时, 其中的硫化物会转化为 SO<sub>x</sub>, 不仅排放到大气中形成酸雨, 而且 SO<sub>x</sub> 是汽车尾气转化催化剂的抑制物, 会显著降低汽车尾气转化器对 NO<sub>x</sub>、未完全燃烧的烃类及颗粒物等的转化效率, 从而导致 VOCs、NO<sub>x</sub> 和有毒物质的排放总量的增加, 严重影响空气的质量<sup>[6~8]</sup>。

目前, 汽油脱硫技术主要有催化裂化、催化加氢、水蒸气催化、生物催化和吸附法等<sup>[9]</sup>。其中加氢脱硫是近百年最重要的工业催化过程之一, 现今 50% 以上的精制工艺都包括催化加氢过程<sup>[10~12]</sup>。采用选择性加氢技术, 对裂解汽油进行加氢精制, 对改善产品质量、多产汽油或芳烃原料、提高乙烯装置的经济效益、加强石油化学工业环境友好建设具有重要意义。

由兰州化学工业公司研究院开发的 LY-9802 型裂解汽油中噻吩硫催化转化催化剂, 尽管已广泛应用于国内汽油加氢精制装置上, 但针对该催化剂理论方面的研究比较薄弱, 不利于产品向国外市场推广和已有装置的生产最优化。因此, 对该催化剂

进行动力学研究并建立相应的反应动力学模型, 具有较强的实际应用价值。

## 1 动力学实验

### 1.1 催化剂和试剂

催化剂 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 三叶草型, 兰州化学工业公司化工研究院提供。

试剂 噻吩 化学纯(质量分数 > 95%); 二硫化碳 分析纯; 裂解汽油 兰州石化公司二段加氢出口油(含微量硫)。

### 1.2 实验装置

采用内径 5 mm 的微型等温积分反应器, 床层温度和汽化炉温度分别由 XL43P 和 AI-708P 型智能温度控制仪自动控制。反应前后油品中的噻吩浓度均由配有 OV-101 弹性石英毛细管分离柱(内径 0.32 mm, 长度 65 m)的 GC4000A 型气相色谱仪 FPD 检测器测定, 外标法定量。裂解汽油采用微机控制 SZB-1A 型双柱塞微量泵输送。实验流程如图 1 所示。

裂解汽油经 SZB-1A 微量泵加压和计量后进入汽化炉汽化, 然后与来自钢瓶并调至一定压力的氢气混合, 再进入反应器。反应后的气体经冷凝器和气-液分离器后, 未反应的氢气进入气体计量系统, 液体产物则定期放入收集器中, 供分析和检测用。

### 1.3 催化剂硫化与老化处理

LY-9802 催化剂的主组分的存在态为 CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 真正起催化作用的为硫化态, 同时, 本文研究的目的是主要是考察催化剂相对活性稳定期的

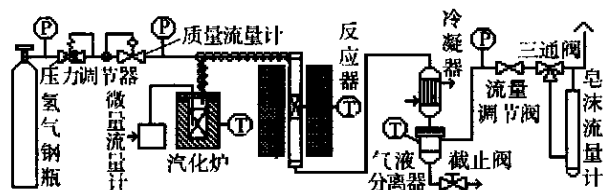


图1 噻吩催化加氢本征动力学实验流程示意图

Fig. 1 Sketch diagram of the equipment used for the intrinsic kinetic experiments of thiophene catalytic hydrodesulfurization

本征反应特性,因此,在进行实验条件确立和动力学实验前,需首先对催化剂进行升温硫化 and 老化处理。

**催化剂硫化** 采用  $1\,500\,\mu\text{g/g}$  的  $\text{CS}_2$  作为硫化介质,环己烷为溶剂,氢、油比为 2;硫化空间速度为  $3\,000\,\text{h}^{-1}$  左右,硫化压力  $0.5\,\text{MPa}$ 。硫化过程分 4 段进行。(1)在  $\text{N}_2$  气流保护下,将反应器温度由室温逐步升至  $240^\circ\text{C}$ ; (2)  $240^\circ\text{C}$  下恒温,同时切断保护气  $\text{N}_2$  和通入原料气  $\text{H}_2$ ; (3)通入硫化油,将氢油摩尔比调至 2:1,再以  $10^\circ\text{C/h}$  的速率将床层温度升至  $325^\circ\text{C}$ ; (4)在  $325^\circ\text{C}$  条件下恒温保持  $1\,430\,\text{min}$ ,即可认为已硫化完全,结束硫化过程。本实验总硫化时间约为  $34\,\text{h}$ 。

**催化剂老化** 硫化好的催化剂进行预反应式老化处理,即在  $300^\circ\text{C}$ 、 $3.0\,\text{MPa}$ 、氢油比 3:1 和空间速度  $3\,000\,\text{h}^{-1}$  条件下,以  $1\,500\,\mu\text{g/g}$  的噻吩-汽油为模型原料通入反应器,对催化剂进行恒定处理,同时定期(约  $2\,\text{h}$ )检测反应器出口处模型物质噻吩的浓度,当相邻两次测得的噻吩浓度相对偏差不超过 5% 时,就可认为催化剂已达相对活性稳定期,再进一步维持  $3\sim 5\,\text{h}$ ,即可结束老化过程。该过程约需  $12\,\text{h}$  左右。LY-9802 型催化剂升温硫化 and 老化处理过程简示于图 2 中。

#### 1.4 内、外扩散影响的消除

在催化剂装量和其它反应条件相同的情况下,分别测定了  $0.45\sim 0.3\,\text{mm}$  (40~60 目) 和  $0.3\sim 0.2\,\text{mm}$  (60~80 目) 两种粒度催化剂在  $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$  和  $370^\circ\text{C}$  下的噻吩转化率。结果表明,两种粒度的催化剂对应相同的转化率,因此,实验选用  $0.2\sim 0.3\,\text{mm}$  的催化剂足可以消除内扩散过程对反应的影响。外扩散检验采用不同催化剂装填量、变空速实验的方式进行,检验结果示于图 3 中。可以看出,在空速大于  $16\,000\,\text{h}^{-1}$  (相当于  $y = V/q_v < 6 \times 10^{-5}\,\text{h}^{-1}$ ) 的情况下,足可以消除外扩散的影响。

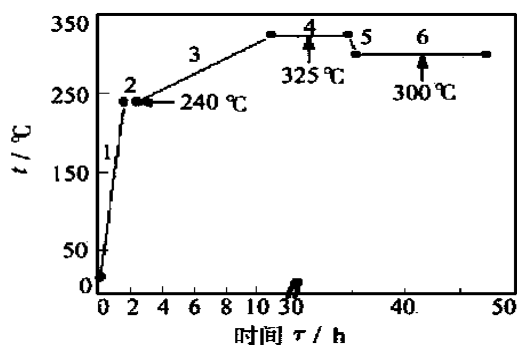


图2 LY-9802 型脱硫催化剂硫化与老化温度曲线

Fig. 2 Temperature curves of sulfuration and aging for LY-9802 type hydrodesulfurization catalyst

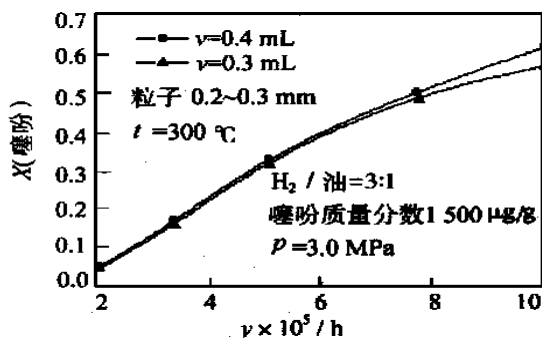


图3 LY-9802 催化剂颗粒外扩散检验结果

Fig. 3 External diffusion test of LY-9802 catalyst particles

#### 1.5 动力学实验

结合 LY-9802 催化剂的工业应用条件和动力学实验的要求,确定了动力学实验条件的覆盖范围,并以均匀设计方法安排实验。为确保实验条件的稳定性,在达到给定条件后进一步稳定  $2\,\text{h}$  左右,然后开始动力学数据的测定。实验过程中定时在同样条件下检测催化剂的活性,结果表明反应器出口液相产物中噻吩量的偏差均不大于 5%,因此可以认为动力学实验是在催化剂的活性稳定期内进行的。部分动力学实验数据如表 1 所示。

### 2 实验数据与处理

#### 2.1 数据处理方法

鉴于本文研究的目的在于为工业催化剂的推广应用提供动力学基础实验数据,对于工程计算而言,人们往往宁可选择形式比较简单的速率方程,只要这些方程能与实验测得的速率数据足够好的吻合,而不一定要采用严格推导的机理型速率方程,本文选用较为简单的幂指数型速率方程式。同时考虑

到,动力学实验是在不太高的压力和较高温度条件下进行的,可将反应物系近似作为理想气体处理,实验条件下的噻吩转化率远离平衡转化率,可将 L Y-9802 催化剂上的噻吩催化加氢脱硫反应作为单向反应处理,取用如下形式的动力学方程

$$r = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_t^a p_{H_2}^b \tag{1}$$

又由化学反应速率定义式可得

$$r = -\frac{dq_{n,t}}{dm} = -\frac{q_n}{p} \cdot \frac{dp_t}{dm} \tag{2}$$

结合式(1)和式(2)可得

$$\frac{dp_t}{dm} = -\frac{p}{q_n} \cdot k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_t^a p_{H_2}^b \tag{3}$$

这样,方程(3)和反应器入口条件就组成了一阶常微分方程的初值问题。只要给定动力学模型(1)的模型参数初值,就可由相应的数值方法求得反应器出口处的物料组成。然后,利用实验值与模型值之间

的偏差信息,以适当的方法对模型参数进行优化,就可获得动力学参数的估计值。

选用变步长 Merson 法积分式(3),参数优化过程采用 Simplex-Powell 复合法进行,估值所用的目标函数为

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^n (p_{t,o} - p_{t,c})^2 \tag{4}$$

2.2 参数估计结果

对本文实验获得的 50 组动力学数据进行参数估计后得到:  $k_o = 5.171 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1.62})$ ;  $E = 71\,655 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ ;  $a = 0.77$ ;  $b = 0.85$ 。因而有

$$r = 5.171 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{71\,655}{RT}\right) p_t^{0.77} p_{H_2}^{0.85} \tag{5}$$

由式(5)和反应器入口条件可求得各个实验条件下的反应器出口噻吩含量的模型计算值  $p_{t,c}$ ,部分计算结果示于表 1 中。

表 1 L Y-9802 催化剂上噻吩催化加氢脱硫动力学实验数据

Table 1 Experimental kinetics data of thiophene hydrosulfurization over L Y-9802 catalyst

	$t/$	$p \times 10^{-6}/\text{Pa}$	$q_v/\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$	$s$	$q_n/\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$	$p_t, i/\text{Pa}$	$p_{t, o}/\text{Pa}$	$p_{t, c}/\text{Pa}$
1	240.6	3.0	8.0	3.6	0.377 3	290.1	248.7	280.2
3	259.9	3.0	10.3	2.5	0.374 3	376.5	332.7	355.8
4	309.4	3.0	13.4	2.0	0.406 8	335.4	276.3	274.5
5	330.5	3.1	8.9	2.9	0.355 2	263.8	211.7	165.5
6	330.3	3.1	11.5	2.2	0.380 2	318.8	205.2	216.0
7	338.4	3.0	10.3	2.4	0.357 4	293.4	206.1	175.2
8	347.9	3.0	12.8	1.7	0.352 6	369.9	281.1	210.0
9	356.2	3.0	12.8	1.7	0.351 0	371.4	211.2	186.0
10	241.4	3.0	7.2	3.8	0.353 5	173.4	142.5	166.2
11	270.0	3.0	11.6	2.1	0.366 7	269.4	230.1	248.4
12	311.5	2.4	7.7	3.0	0.315 5	311.3	275.0	235.0
13	312.8	2.6	10.3	2.0	0.320 2	444.6	328.9	346.6
14	312.0	3.2	8.8	2.6	0.321 5	809.6	783.7	634.6
15	310.3	3.5	8.8	2.6	0.325 8	502.3	410.6	384.0
16	310.6	3.8	7.7	3.0	0.312 3	527.8	425.6	392.2
17	310.6	4.0	11.0	1.9	0.330 4	750.4	640.4	591.2
18	310.8	3.3	6.5	3.7	0.317 9	380.2	284.8	278.2
19	311.3	3.2	6.0	4.8	0.359 4	301.1	210.6	222.4
20	333.4	2.9	7.9	2.9	0.313 4	411.8	269.4	250.6
21	268.8	3.0	6.5	3.0	0.269 9	417.6	360.9	376.5
22	248.4	3.0	6.5	3.1	0.275 0	409.8	358.5	387.9
23	310.3	3.1	6.0	3.4	0.269 4	480.2	324.3	345.0
24	310.2	3.0	8.1	2.0	0.248 9	678.9	517.8	508.5
25	368.1	3.0	6.0	3.2	0.257 3	486.6	68.7	114.9

催化剂装填量  $m = 0.271\,0\,\text{g}$

### 2.3 参数估计结果检验与讨论

利用  $F$  统计量、复相关指数,以及反应器出口处噻吩分压的模型预测值与实验值相对偏差相结合

的方式,对估值模型(5)进行适定性检验,结果分别示于表 1、表 2 和图 4 中。

表 2 参数估值模型的统计检验

Table 2 Statistical test of kinetics model estimated for thiophene catalytic hydrodesulfurization

估值模型	复相关指数	$F$ 统计量	秩和检验	平均相对偏差/ %	$F$ 临界统计量	
					$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.01$
(5)	0.958 2	196.9	正偏差 24 负偏差 26	16.5	2.43	3.47

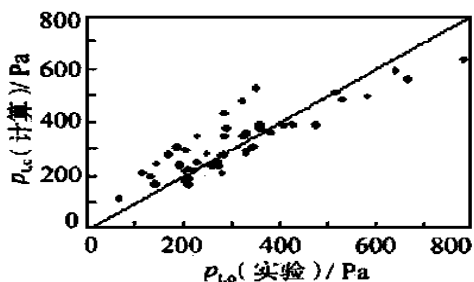


图 4 反应器出口处噻吩分压模型计算值与实验值的比较

Fig. 4 Comparison between experimental thiophene pressures and that calculated at reactor outlet

由表 2 和图 4 可见,所估模型满足秩和检验的要求, $F$  统计量大于相应置信水平(这里采用  $\alpha = 0.05$  和  $\alpha = 0.01$  两种)下临界统计量的 10 倍,且对应的复相关指数大于 0.9,各实验条件下的模型预测值与实验值相对偏差的绝对平均值为 16.5%,两者吻合良好。因此,所估动力学模型是高度显著和可信的,用该模型描述噻吩硫在 L Y-9802 催化剂上的加氢转化本征动力学行为是适宜的。

此外,一般文献报道噻吩硫转化催化剂的活化能在 58~100 (kJ/mol) 范围内,而 L Y-9802 催化剂的活化能为 71.655 (kJ/mol),活性相对是比较高的,很值得推广应用。

## 3 结 论

(1) 以幂函数型方程描述 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上噻吩加氢脱硫的动力学行为是切实可行的;

(2) L Y-9802 型噻吩加氢脱硫催化剂具有较高催化活性和较宽的可操作域,很值得推广应用;

(3) 在实验条件范围内,L Y-9802 型催化剂上噻吩加氢脱硫的本征动力学方程可表示为  $r =$

$$5.171 \times 10^{-5} \exp \left( -\frac{71.655}{RT} \right) p_t^{0.77} p_{H_2}^{0.85}$$

### 符 号 说 明

- $a, b$ ——分别为噻吩和氢气的反应级数;
- $E$ ——活化能, (J/mol);
- $k_0$ ——指前因子, (mol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1.62</sup>);
- $m$ ——催化剂质量, g;
- $n$ ——实验次数
- $p$ ——压力, Pa
- $q_n$ ——气体摩尔流量, (mol·h<sup>-1</sup>);
- $q_v$ ——裂解汽油流量, (mL·h<sup>-1</sup>);
- $q_v$ ——气体体积流量, (mL·h<sup>-1</sup>);
- $r$ ——化学反应速率, (mol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>);
- $R$ ——气体常数, 8.314 (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>);
- $s$ ——反应器入口处的氢、油摩尔比;
- $T$ ——反应温度, K;
- $t$ ——反应温度, °C;
- $V$ ——催化剂体积装填量, mL;
- $X(\text{噻吩})$ ——噻吩转化率
- 置偏差水平
- 下角标
- c——表示反应器出口的模型计算值
- i——表示反应器进口
- o——表示反应器出口
- t——表示噻吩

### 参 考 文 献

- [1] 荆门炼油厂研究所. 裂解汽油加氢试验. 石油炼制, 1978(7): 7~15
- [2] Hatanake S, Yamada M, Sadakane O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline 1: Inhibiting effects of olefins on HDS of Alkyl (Benzyl) thiophenes contained in catalytic cracked gasoline. Ind Eng Chem Res, 1997, 36:1519~1523
- [3] Hatanake S, Yamada M, Sadakane O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline 2: The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site. Ind Eng Chem Res, 1997, 36:5110~5117

[4] 孙连霞,何庆瑜,胡延秀. 选择性加氢催化剂评价方法的建立. 石油炼制与化工,1999,30(6):44~47

[5] 孙连霞,孙明永,戚杰. 裂解汽油选择性加氢催化剂的研究. 石油炼制与化工,1998,29(11):6~9

[6] 苗毅,关明华,罗一斌,等. 清洁燃料的开发与生产——2000 年 NPRA 年会的中心议题. 石油炼制与化工,2000,31(8):1~7

[7] Andersson P O F, Pirjamali M, Jařas S G, Boutonnet K M. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline. Catalysis Today, 1999, 53: 565~573

[8] Michael J G, Bruce C G. Reactivities reaction networks and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 2 021~2 058

[9] 杨宝康,张继军,傅军,等. 汽油中含硫化合物脱除新技术. 石油炼制与化工,2000,31(7):36~39

[10] 陈明元. 近百年最重要的工业催化过程. 贵州化工,2000(1):57

[11] Raheel Shafi, Graham J H. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: An overviews. Catalysis Today, 2000, 59: 423~442

[12] Orozco E O, Vrinat M. Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> supported catalysets: modelization of the H<sub>2</sub>S partial pressure effect. Applied Catalysis A: General, 1998, 170: 195~206

Reaction kinetics of thiophene catalytic hydrodesulfurization  
over Co-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

QU Jing-hua LI Jian-wei LI Cheng-yue CHEN Biao-hua LIU Hui

(The key laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The kinetics experimental of thiophene catalytic hydrodesulfurization over domestic Co-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LY-9802 catalyst were carried out in an integral micro-reactor under following conditions:  $p = 2.4 \sim 4.0$  MPa,  $t = 240 \sim 370$  and mass fraction of thiophene  $220 \sim 620 \mu\text{g/g}$ . By means of Simple-Powell optimal method and Merson integral method, the parameters of the kinetics model were estimated. Statistical test shows that the kinetics model estimated is highly acceptable and reliable.

**Key words:** thiophene; catalytic hydrogenation; kinetics; cracking gasoline

北京化工大学 2001 年荣获北京市科技进步奖统计表

项目名称	获奖人员	校内单位	等级
含有重金属离子废水处理新技术及装置	谭天伟 贺小进 陈 鹏 戚以政	化学工程学院	一等
纳米碳酸钙粉体材料超重力法工业性制备新技术	陈建峰 王玉红 郭 奋 宋云华 郭 锴 郑 冲 邹海魁 王国权 沈志刚 张鹏远	化学工程学院	一等
高强超韧聚苯醚动态化学相容合金与大型多金属嵌件注塑制品的开发	金日光 冯 威 武德珍 李齐方 夏正勤 刘晨宇 李庆智	材料科学与工程学院	二等
新一代耐老化热塑性 TPEP 橡胶防水卷材	张立群 田 明 孟志强 伍社毛 冯予星	材料科学与工程学院	二等

摘自《北京化工大学校报》第 164 期