

# 以反應器模式參數估算操作中選擇性氫化觸媒活性

蘇維彬<sup>\*a</sup>、洪正宗<sup>a</sup>、賴文煌<sup>b</sup>、康旭宗<sup>b</sup>

<sup>a</sup>台灣中油公司煉製研究所

<sup>b</sup>台灣中油公司石化事業部林園廠

\*Email: 078221@cpc.com.tw

## 摘要

本研究引用Mostoufi *et al.*提出的滴流床反應器模式，搭配30個氫化反應式，能在商用模擬軟體Aspen Plus<sup>®</sup>模擬裂解汽油一級氫化工場。以試誤法將相對濃度目標函數最小化，可得到30個反應式的速率常數，因此可用本模式評估操作中選擇性氫化觸媒之活性。模式中的流力參數及物性數據是依據反應器條件如溫度、濃度等，同步在軟體平台計算而得，因此沿著煤床的參數變化，及操作初期與末期的參數變化，對模式之效應可以因此而避免。此一半經驗法可以應用在高度放熱的氫化反應器模式，比煤床均溫法更理論地估算觸媒活性殘餘值，及更實務地解釋工場操作數據，如煤床溫梯度及其偏離，煉量與差壓之關聯等。

關鍵字：選擇性氫化反應、反應器模式、觸媒活性、裂解汽油

## Abstract

The trickle-bed reactor model proposed by Mostoufi *et al.* was rebuilt in a commercial software, Aspen Plus<sup>®</sup>. Coupling with thirty hydrogenation rate equations, the process model could simulate a pyrolysis gasoline hydrogenation unit. By a trial and error method, the thirty rate constants were obtained after minimizing the relative-concentration-based objective function. Thus this model can be used to evaluate the partial hydrogenation catalyst activity during operation cycle. In this work, the hydrodynamic parameters including physical properties were simultaneously calculated from the software platform according to the reactor conditions, such as temperature, concentration, etc. Therefore, the effect of parameters variation can be avoided not only along catalyst bed, but also at the start of run and end of run. This semi-empirical method can be applied to highly exothermic hydrogenation

reactor models, and then used to estimate residue catalyst activity much more theoretically than WABT method and interpret plant data more in practice, for example, bed temperature profile and its deviation, the relationship between throughput and pressure drop.

Keyword: Selective Hydrogenation, Reactor Model, Catalyst Activity, Pyrolysis Gasoline

## 1 前言

滴流式反應器常見於煉油廠，如加氫脫硫、加氫脫金屬、選擇性氫化及加氫飽和等反應器，年限較長的氫化觸媒在使用期間會歷經多次的再生與活化，因此掌握觸媒每一週期的活性變化是操作人員的一大課題。雖然實驗級、試驗級滴流床得以評估各式觸媒，但須排除柱狀流偏移、觸媒濕潤效率及反應器管壁效應等因素，始能得到可靠的動力學參數[1]，這結果應用於工業級設備時，能否與操作數據取得一致性又是另一關卡。

是否可能以理論模式直接解析工場操作數據，將觸媒在工場的性能轉化為模式中之參數，如表觀速率常數。若此，則可以量化得觸媒在操作中的活性，進而估算殘餘活性。

本研究以裂解汽油選擇性氫化反應為例，引用滴流床反應器模式[2]、氫化反應動力學模式[3]，將希望得到的模式參數-速率常數引入程序模式中，以工場數據為背景值，在模擬軟體平台Aspen Plus<sup>®</sup>進行建模與計算，以得到操作當下的觸媒速率常數，試圖建立由工場數據評估觸媒使用狀況之方法，藉助商用軟體的套裝模型則可以減少必要之質能均衡計算，包括物性參數之估算等[4]。

## 2 製程說明

裂解汽油是輕油裂解工場生產石化基本原料的副產

物，主要成份為五碳烴至餾點204℃之碳氫物，油中含有高活性的雙烯烴成份(如異戊二烯)，及苯乙烯等，這些物質在常溫下會寡聚合為膠質物，影響汽油品質[5]。因此裂解汽油必須經過選擇性氫化反應，將雙烯轉化為單烯，來控制雙烯的含量，而過度飽和反應為烷類，則會降低汽油辛烷值及提高蒸氣壓，應避免之，故稱為選擇性氫化反應，反應式如式(1)所示， $k_I^{n,m}$ 為部份氫化(一次氫化)速率常數， $k_{II}^{n,m}$ 為加氫飽和(二次氫化)速率常數，其中 $n$ 表碳數目、 $m$ 表結構(直鏈、支鏈、環狀)。

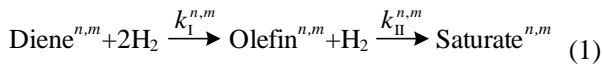


圖1是裂解汽油選擇性氫化工場的方法流程圖，圖2則是模擬平台建置的程式計算流程。裂解汽油經P-1泵入後，先後與壓縮氫氣、冷稀釋油混合，在E-1預熱至希望的入口溫度，隨即進入R-1絕熱式氫化反應器，R-1反應器分上下媒床，中間注入驟冷油以控制下媒床的反應溫度，避免氫化反應放熱導致溫度失控與結焦。部分出料與進料在E-1熱交換以回收殘熱，整體出料先後在D-2與D-3、D-4進行高壓高溫、高壓低溫氣液分離。

工場記錄顯示質量平衡率94.2%，液體收率僅95.3%，是誤差來源之一。進料氫氣濃度93.04 mol%，餘者為甲烷。進料油的組成鑑定結果顯示，碳數分佈從四碳數至十二碳數，可分類為烷烴、烯烴、環烴及芳香烴(PONA)，GC-DHA Ver. 06.02.01標定的組成數達200個以上，苯、甲苯、二甲苯含量約60 wt%，總雙烯成份約15 wt%，苯乙烯約4 wt%。

根據油料反應前後的分析結果，以及簡化和配合反應式(1)，將五碳數至七碳數各依碳數與結構分為直鏈二烯、支鏈二烯、環狀二烯，因此有9個部份氫化反應式，9個加氫飽和反應式；另有苯乙烯的氫化反應，環己烯飽和為環己烷；四碳數則有直鏈二烯的部分氫化和加氫飽和反應，異丁烯加氫飽和反應；八碳數支鏈二烯、環狀二烯的部分氫化和加氫飽和反應，及直鏈八碳烯加氫飽和反應；雙環戊二烯的部分氫化和加氫飽和反應。因進料組成相當複雜，此種反應式分類法常見於裂解汽油相關文獻[2,5,6]，也是不得不的作法。

經上述方法重新調整後，共有30個反應式，並以擬反應物做代表，因此須有30個速率常數因子與30個反應活化能，此為估算觸媒活性的重要參數。

### 3 反應器模式

裂解汽油選擇性氫化反應器是典型的滴流床氫化反應器，本研究引用Mostoufi *et al.*, 2005提出之反應器模式[2]，結合質量平衡、能量平衡，併入滴流床的流力計算，是一個單向流動、濃度界面梯度的不均相固定床反應器模式[7]。假設氫氣在過量反應比下，氣相質傳阻力不計，且為擬一階反應式[3]。沿著反應器軸向考量質量平衡、反應速率，以及能量平衡，可得式(2)、式(3)、式(4)。

$$\frac{1}{A} \frac{dF_{L,i}}{dz} + f_w a_c (k_{LS})_i (C_{L,i} - C_{S,i}) = 0 \quad (2)$$

$$a_c (k_{LS})_i (C_{L,i} - C_{S,i}) = \rho_p \sum_{i=1}^j v_i k_i C_{S,i} \quad (3)$$

$$\frac{F}{A} C_{p,i} \frac{dT}{dz} = \sum \Delta H_i r_i \quad (4)$$

式(2)的觸媒濕潤效率與固液間質傳係數，和滴流床的流力參數持液量與媒床壓降有關，分別引用高壓系統得到的關聯式[8,9,10,11]，併入反應器模式中計算之。

前已提及，氫化反應有30個反應式，不論是部份氫化或加氫飽和反應，共通性為碳-碳雙鍵的氫化反應，因此假設各反應式的活化能為5.86 kcal/mol，苯乙烯、環己烯反應活化能為3.57 kcal/mol [3]。因此30個速率常數可再排除活化能項，進一步簡化為30個常數因子。

#### 3.1 數值解

估算觸媒活性時，反應器模式中的30個速率常數或常數因子之解，應將反應物/產物的計算值誤差最小化。經驗指出工場進出料化驗值很難達成反應式(1)的莫耳數平衡，如正戊烷、正戊烯、正戊二烯的莫耳數平衡，所以比較組成的分析值與計算值的絕對量會有取樣與化驗的誤差因素，因此部份氫化及加氫飽和的目標函數定義為：反應物/產物在反應式中的相對計算值與相對分析值的比值誤差平方和最小化，表示如下：

$$Obj_1^{n,m} = \min_{k_i^{n,m}} \sum_j \left( 1 - \frac{\left( \frac{x_D^{n,m}}{x_D^{n,m} + x_O^{n,m} + x_S^{n,m}} \right)_{\text{cal}}}{\left( \frac{x_D^{n,m}}{x_D^{n,m} + x_O^{n,m} + x_S^{n,m}} \right)_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (5)$$

$$Obj_{II}^{n,m} = \min_{k_{II}^{n,m}} \sum_j \left( 1 - \frac{\frac{x_O^{n,m}}{x_D^{n,m} + x_O^{n,m} + x_S^{n,m}} \Big|_{cal}}{\frac{x_O^{n,m}}{x_D^{n,m} + x_O^{n,m} + x_S^{n,m}} \Big|_{exp}} \right)^2 \quad (6)$$

其中  $x$  為莫耳量濃度，下標  $D, O, S$  分別表示雙烯、單烯、飽和烴。

求解過程分為反應器模式計算與目標函數最小化二部份，以試誤法求得30個速率常數，計算終止於30個目標函數與前次目標函數的差值小於 $10^{-5}$ 。

首先在Aspen Plus<sup>®</sup>軟體平台執行式(2)、式(4)之計算，反應速率式(3)以副程式方式讓軟體平台主程式連結，計算反應速率所需之物性數據由副程式回叫軟體平台的熱力學方法內建之Wilke-Chang、API、API等物性模式計算而得。然後，主程式計算結果送至Excel平台計算式(5)與式(6)目標函數，以二次拋物線法趨近目標函數。如此反覆迭代直到目標函數收斂為止。

## 4 結果與討論

### 4.1 速率常數

表1是以觸媒第一操作週期初期5天(第29、55、56、57、71天)的數據為背景，計算得到的30個反應器模式參數，表中所列是100℃下，各速率常數與異戊二烯部份氫化速率常數的比值。

由碳數目與分子結構之差異，速率常數比值大致符合選擇性氫化反應特性。第一、雙烯的部份氫化速率遠高於單烯的加氫飽和速率，達數十倍，故能達到選擇性氫化反應之目的。第二、隨著碳數增加，部份氫化速率與加氫飽和速率依序遞減，也就是高碳數碳氫物的反應性較差。第三、單烯的加氫飽和速率，直鏈烴比支鏈烴高，反應出分子形狀有助於分子擴散與催化反應，但環狀烴則不盡然如此。第四、不同結構雙烯的部份氫化速率變化比較紊亂，這與組成的簡化有關。第五、100℃下，苯乙烯加氫飽和速率雖然高於異戊二烯部分氫化速率，但因前者低反應活化能之故，使得上媒床低溫反應時，苯乙烯濃度梯度反而比雙烯濃度梯度平緩，如圖3所示。

許多研究指出不同結構之雙烯，及共軛與非共軛雙烯的部分氫化反應性確實有差異[12,13]。就五碳二烯對異戊二烯部分氫化速率的比值而言，本研究的速率比約0.85，與Krupka *et al.* 在二成份雙烯的競爭性氫化反應實

驗得到的數據1.1接近，其研究指出二成份雙烯的部份氫化反應之雙烯選擇率由吸附分子的吸附性和反應性之差異所決定，雖然個別雙烯的反應性都高於異戊二烯，然二成份雙烯在競爭吸附效應下，反應速率差距會縮小。本研究與Hanika *et al.*的數據差異較大，原因之一是二者都以動力學模式求得速率常數，反應式的呈現與組成簡化等都會影響動力學模式的結果，因此結果不令人意外。

### 4.2 媒床溫度與組成

圖4是第29天與第56天的媒床溫度梯度與模擬值。上媒床有6個溫度點( $T_1 \sim T_6$ )，最高點略高於媒床，下媒床有11個溫度點( $T_7 \sim T_{17}$ )，最高的2點也是略高於媒床，包括反應器進出口2個溫度點( $T_{in}$ 與 $T_{out}$ )，所以圖4各天的操作數據有19個溫度值。媒床溫度點 $T_1 \sim T_{17}$ 在反應器內壁三向120度方向依序向下排列。

結果顯示，柱狀流的溫度模擬值沿著反應器逐漸升溫，並穿過媒床三向排列的溫度記錄區間，在媒床末端趨近反應器出口溫度；比較圖4模擬值與媒床單點溫度，相差可達30℃，顯現媒床流態並非理想的柱狀流，例如圖4的操作數據相隔27天，上媒床的 $T_4$ 、 $T_5$ 記錄值即由柱狀流的溫度模擬曲線下方移動至上方，這也是目標函數式(5)、式(6)不計入媒床溫度之原因。

總反應量造成的升溫顯示，5天的反應器出口溫度標準偏差6.6℃，與平均進出口溫差74.4℃比較，標準偏差8.9%。五碳數雙烯個別組成相對濃度的標準偏差較大，最大可達數十百分比；單烯個別組成相對濃度的標準偏差較小，在15%以下。這些偏差來源與質量平衡、個別組成標定、組成數簡化，以及反應器模式有關。

圖3是符合串聯式反應式(1)的總雙烯、總單烯、總飽和烴以及苯乙烯等組成，沿著媒床的莫耳濃度變化曲線。結果顯示，雙烯濃度變化率高於苯乙烯濃度變化率，這是反應速率式中高反應活化能的必然計算結果；隨著上媒床雙烯濃度下降，單烯濃度也快速上升，之後下媒床加入驟冷油，單烯濃度緩慢達到最高值後也開始減少；飽和烴濃度則是沿著媒床緩步增加。這結果符合串聯式反應的中間產物有一最佳值之原理，並與Authayanun *et al.*得到的結果一致[6]。

### 4.3 流力參數及物性數據

流力參數計算結果如表2所示，事實上這些參數是隨媒床位置的溫度一直變動，並由副程式回叫軟體平台的物性數據計算而得，因此表中僅列出上下媒床末端的計算

值，溫度約110℃上下。

因注入驟冷油及擾動增加，下煤床的持液量及液-固相質傳係數都比上煤床高。上下煤床壓降比約1:3與煤床高度比相當。觸媒溼潤效率計算值達1.12-1.43，達到充分濕潤的效果，因此式(2)計算總反應量時，由程式邏輯判斷後將濕潤效率設為1.0以表示完全濕潤，與Mostoufi *et al.*在類似的選擇性氫化反應器得到的結果相當[2]。這些流力參數是由基本物性-擴散速率、表面張力、黏度等計算而得，物性數據一併列於表2。

圖5是第71天的煤床溫度。以室溫下油料密度800 kg/m<sup>3</sup>、擴散速率3.297×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s、表面張力2.482×10<sup>-2</sup> N/m、黏度4.204×10<sup>-4</sup> Pa s，及氫氣密度3.548 kg/m<sup>3</sup>等，在反應器模式副程式中以定值執行程序模擬，結果煤床溫度梯度比原來模擬值低，總反應量減少；比較下煤床的入口與出口溫度，新模擬值是79.4℃、124.5℃，原來模擬值82.1℃、125.6℃，實際值為84.7℃、122.0℃，二組模擬溫度雖然互有高低，但是新模擬值在下煤床入口溫度比實際值偏低更多。比較其它四天的操作數據，物性數據在定值下的模擬溫度也是偏低，總反應量減少。所以考量流力計算的反應器模式，當中的物性數據及其計算方法是會影響模擬結果，也影響所要估算之模式參數。

## 5 結論

本研究試圖建立一套估算工場觸媒活性之方法，並以裂解汽油選擇性氫化反應器為探討對象，結論如下。

裂解汽油經組成分析與分類簡化後，共有30個氫化反應式，主要是雙烯、單烯、飽和烴的串聯反應。Mostoufi *et al.*的氫化反應器模式搭配反應速率副程式，能在商用軟體平台模擬裂解汽油選擇性氫化製程，副程式利用軟體平台回叫物性數據之功能，大幅簡化模式中相關參數的計算工作。

在軟體平台執行裂解汽油選擇性氫化程序模式，並模擬工場操作狀況後，以相對組成濃度誤差平方最小化試誤得30個反應式的速率常數，這些速率常數的關係大致符合選擇性氫化反應特性，如部份氫化速率高於加氫飽和速率，高碳數碳氫物的反應性較差，也符合雙烯的競爭性氫化反應行為。此外，煤床溫度、反應物濃度沿著煤床的模擬值與變化趨勢都說明這是一組可靠的速率常數，也是評估觸媒活性的重要依據。

物性數據計算結果指出，反應器模式的流力參數和物性數據的計算值隨煤床溫度變化而改變，並影響氫化反應

的模擬結果。所以高度放熱反應及隨時間逐步升高反應溫度的氫化反應器模式，應該在物性數據的計算中將溫度效應列入，以符合反應器在操作初期與末期的情況，避免得到失真的模式參數與模擬。

## 誌謝

本研究得以順利進行，承蒙林園廠及煉研所分析人員之幫忙，特此誌謝。

## 參考文獻

- [1] F. S. Mederos, J. Ancheyta, J. Chen, "Review on Criteria to Ensure Ideal Behaviors in Trickle-bed Reactors", *Appl. Catal. A*, **355**, pp. 1-19, 2009.
- [2] N. Mostoufi, R. Sotudeh-Gharebagh, M. Ahmadpour, J. Eyvani, "Simulation of an Industrial Pyrolysis Gasoline Hydrogenation Unit", *Chem. Eng. Technol.*, **28** (2), pp. 174-181, 2005.
- [3] Y.-M. Cheng, J.-R. Chang, J.-C. Wu, "Kinetic Study of Pyrolysis Gasoline Hydrogenation over Supported Palladium Catalyst", *Appl. Catal.*, **24**, pp. 273-285, 1986.
- [4] *User Models*, Chap. 3, Calling Physical Property Monitors, Aspen Technology Inc., Cambridge, MA., 2000.
- [5] P.-S. Jong, C.-Y. Wang, S.-H. Leu, *The Operation Manual of Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline on No. 4 Naphtha Cracker Plant*; Chinese Petroleum Corp.: Taiwan, 1984, Vol. 134.
- [6] S. Authayanun, W. Pothong, D. Saebea, Y. Patcharavorachot, A. Arpornwicheanop, "Modeling of an Industrial Fixed Bed Reactor Based on Lumped Kinetic Models for Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline", *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, pp. 771-778, 2008.
- [7] G. F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
- [8] M. H. Al-Dahhan, M. P. Duduković, "Catalyst Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors at High Pressure", *Chem. Eng. Sci.*, **50** (15), pp. 2377-2389, 1995.
- [9] A. Lakota, J. Levec, "Solid-Liquid Mass Transfer in

[10] F. Larachi, A. Laurent, N. Midoux, G. Wild, "Experimental Study of a Trickle-Bed Reactor Operating at High Pressure: Two-Phase Pressure Drop and Liquid Saturation", *Chem. Eng. Sci.*, **46** (5-6), 1233-1246, 1991.

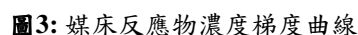
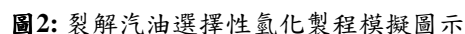
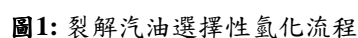
[11] R. A. Holub, M. P. Duduković, P. A. Ramachandran, "A Phenomenological Model for Pressure Drop, Liquid Holdup, and Flow Regime Transition in Gas-Liquid Trickle Flow", *Chem. Eng. Sci.*, **47** (9-11), pp. 2343-2348, 1992.

[12] J. Hanika, J. Lederer, "Model Hydrogenace Dienů V Pyrolyzním Benzinu", *Chem. Listy*, **93**, pp. 428-431, 1999.

[13] J. Krupka, Z. Severa, J. Pasek, "Competitive Hydrogenation in Binary Diene Systems on a Palladium Catalyst", *React. Kinet. Catal. Lett.*, **89** (2), pp. 359-368, 2006.

	$k_{\text{I}}^{n,m}/k_{\text{I}}^{5,\text{I}} @ 100^{\circ}\text{C}$			$k_{\text{II}}^{n,m}/k_{\text{I}}^{5,\text{I}} @ 100^{\circ}\text{C}$		
	Dienes			Olefins		
	N	I	CYC	N	I	CYC
C <sub>4</sub>	1.783	X	X	0.101	0.019	X
C <sub>5</sub>	0.890	1.0	0.827	0.082	0.009	0.247
C <sub>6</sub>	0.182	0.714	0.764	0.033	0.018	0.052
C <sub>7</sub>	1.080	0.449	0.608	0.031	0.043	0.005
C <sub>8</sub>	X	0.210	0.157	0.142	0.0001	0.001
C <sub>10</sub>	X	X	1.208	X	X	0.112
Styrene					64.2	
Cyclohexene					125.7	

day	29 <sup>th</sup>		56 <sup>th</sup>		71 <sup>th</sup>	
R-1	top	btm	top	btm	top	btm
$h_d$	0.525	0.562	0.527	0.566	0.526	0.564
$\Delta P$ , kg/cm <sup>2</sup>	0.115	0.390	0.118	0.322	0.117	0.318
$f_w$	1.186	1.432	1.152	1.394	1.15	1.396
$k_{LS} \times 10^4$ , m/s	1.523	2.55	1.331	2.08	1.431	2.203
$D \times 10^8$ , m <sup>2</sup> /s	1.695	2.795	1.462	2.173	1.619	2.349
$\sigma \times 10^2$ , N/m	1.634	1.213	1.749	1.384	1.656	1.329
$\mu \times 10^4$ , Pa s	1.791	1.256	2.003	1.493	1.849	1.411



--- Dienes, — Olefins, - - - Saturates, — Styrene

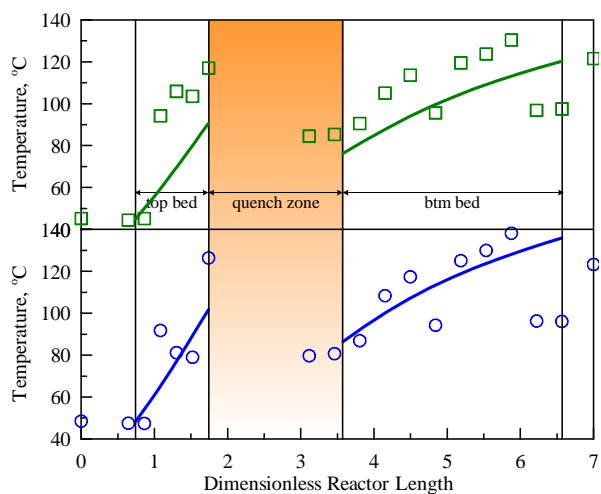


圖4: 煤床溫度梯度紀錄值與計算值

○ 29<sup>th</sup> day,    □ 56<sup>th</sup> day

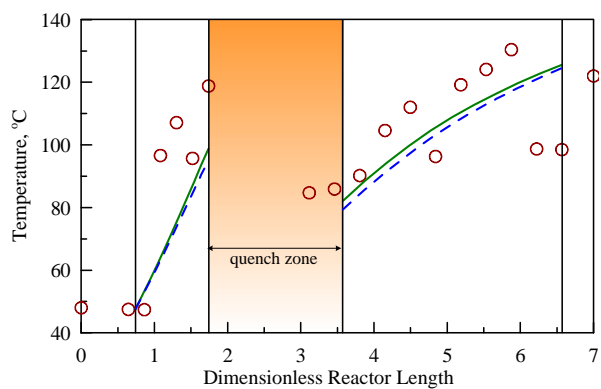


圖5: 物性數據對反應器模式之影響(71<sup>th</sup> day)

○ real temp.@71<sup>th</sup> day    ,    — properties= $f(T, \dots)$  ,  
 - - - const. properties