

研究论文

用于甲苯歧化与 C₉ 芳烃烷基转移过程 先进控制的反应动力学模型

徐欧官, 苏宏业, 金晓明, 褚 健

(工业控制技术国家重点实验室, 浙江大学先进控制研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 针对某实际工业装置, 建立了甲苯歧化和 C₉ 芳烃烷基转移反应简化机理模型, 用于反应过程的监控、优化及大型轴向流反应器内各物料组成分布的预测; 采用四-五阶 Runge-Kutta 法对模型方程进行了数值求解, 并基于多套稳态平衡数据, 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 优化算法对动力学模型参数进行了估计; 针对不同的进料组成和操作条件, 对工业装置进行模拟仿真。结果表明, 模型估计值与工业标定值相当吻合, 达到了工业应用的模拟精度要求。所建立的模型形式简单、参数估计方便, 适用于工业装置的离线仿真和在线软测量。

关键词: 甲苯; C₉ 芳烃; 歧化; 烷基转移; 机理模型; 离线拟合; 在线软测量

中图分类号: TQ 018; TP 391.9; TE 624.47 **文献标识码:** A **文章编号:** 0438-1157 (2007) 03-0630-08

A kinetic model for advanced process control of toluene disproportionation and transalkylation with C₉-aromatics

XU Ouguan, SU Hongye, JIN Xiaoming, CHU Jian

(National Key Laboratory of Industrial Control Technology, Institute of Advanced Process Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: To monitor and optimize the operation and to predict the concentration profiles of the components in commercial units for toluene disproportionation and transalkylation with C₉-aromatics, a kinetics-based mathematical model was developed and solved by the widely used Runge-Kutta algorithm. Based on several sets of operation data obtained from a commercial unit at steady state, the reaction kinetic parameters involved were estimated by the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) method. The kinetic model was also validated by the data from the commercial-scale unit operated with different feedstock compositions and operation variables. The results showed good agreement between the model predictions and plant observations, signifying that the proposed model could be applied to both offline simulation and online soft sensors.

Key words: toluene; C₉-aromatics; disproportionation; transalkylation; kinetic model; offline simulation; online soft sensors

2006-04-17 收到初稿, 2006-06-30 收到修改稿。

联系人: 苏宏业。第一作者: 徐欧官 (1978—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家创新研究群体科学基金项目 (60421002); 浙江省新世纪 151 人才工程重点资助项目。

Received date: 2006-04-17.

Corresponding author: Prof. SU Hongye. **E-mail:** hysu@iipc.zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Creative Research Groups Science Foundation of China (60421002) and the Priority Supported Financially by "the New Century 151 Talent Project" of Zhejiang Province.

引言

甲苯歧化与 C₉ 芳烃烷基转移反应是大型芳烃联合装置中最重要的工艺过程之一，其目的是将直接用途较少、相对过剩的甲苯和 C₉ 芳烃转化成用途广泛但供应不足的苯和二甲苯，以满足市场需求。苯和二甲苯需求的不断增长，促进了甲苯歧化和烷基化工艺的发展，已有多种甲苯歧化与烷基转移工艺实现了工业化^[1-2]。

计算机流程模拟技术已成为当今石油化工技术开发、设计和生产控制的有效手段，其基础是数学模型，因此数学模型的开发对复杂工业系统至关重要。国内外已开发了针对多种催化剂的甲苯歧化反应动力学模型^[3-6]，但有关甲苯歧化和 C₉ 芳烃烷基转移反应的研究却较少。Wang 等^[7]研究了纯甲苯和 3 种三甲苯异构体在 β 沸石催化剂上的反应特性；Das 等^[8]研究了工业甲苯和 C₉ 芳烃的反应特性，并提出了相应的反应网络模型；刘红星^[9]同时研究了 β 沸石催化剂上甲苯歧化和 C₉ 芳烃烷基转移反应的特性和反应动力学。HAT-096 型催化剂上的甲苯歧化和 C₉ 芳烃烷基转移反应已获得工业应用，其反应特性已有研究报道^[10]，但相关的动力学模型尚未有文献报道。本文旨在开发适用于工业生产应用的 HAT-096 催化甲苯歧化和烷基转移反应的动力学模型，以指导生产设计和优化操作条件。

1 工业甲苯歧化与 C₉ 芳烃烷基转移反应器建模

1.1 歧化与芳烃烷基转移单元工艺流程描述

甲苯歧化和 C₉ 芳烃烷基转移单元工艺流程如

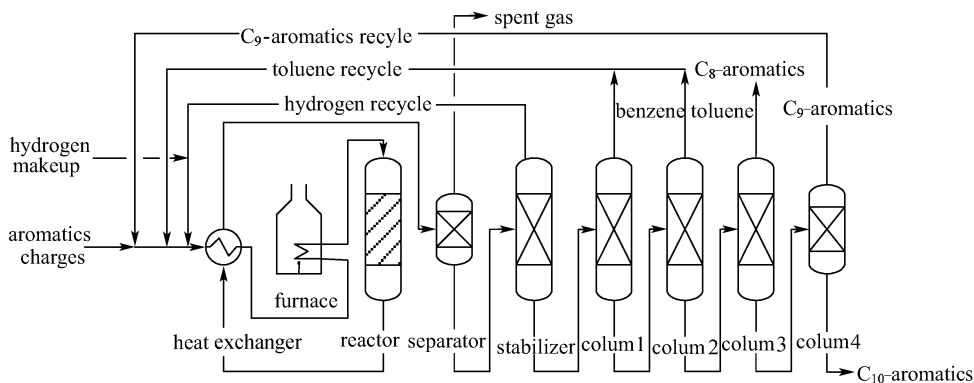


图 1 甲苯歧化与 C₉ 芳烃烷基转移工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of toluene disproportionation and C₉-aromatics transalkylation process

图 1 所示。C₉ 芳烃 (C₉A) 与来自芳烃抽提装置及对二甲苯 (PX) 联合装置吸附分离部分的新鲜甲苯和本装置的循环甲苯混合，与循环氢和补充氢一起经加热炉加热至给定温度后，进入反应器进行歧化和烷基化等复杂反应。反应产物经分离器分离出富氢气体，大部分富氢气体经压缩机回反应器循环使用，而液体物料则送入精馏塔脱除轻烃组分，塔底物料被送至白土塔处理，然后进入苯、甲苯、二甲苯和重芳烃塔精馏。本研究仅考虑反应器中的歧化和烷基化反应。

1.2 反应网络及其动力学方程

研究表明^[8,11-12]，甲苯歧化和 C₉ 芳烃烷基转移反应体系主要包括歧化、烷基转移、异构化和加氢脱烷基等反应。对于本文研究的工业反应体系，进料中的 C₉ 芳烃有三甲苯、甲乙苯、正丙苯等几种同分异构体，还有少量 C₁₀ 及以上芳烃。尽管这一反应体系组分较多，反应过程比较复杂，但其主反应是甲苯歧化反应与甲苯和 C₉ 芳烃烷基转移反应，主产物为混合二甲苯和苯；副反应主要有烷基转移、歧化和加氢脱烷基反应，产物为 C₆~C₁₁ 等芳烃和少量的轻烷烃。

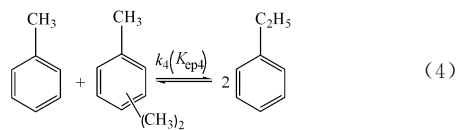
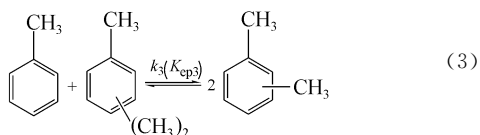
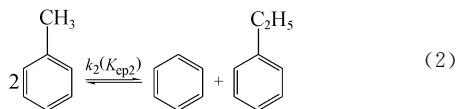
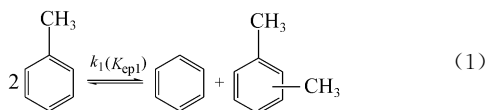
Dumitriu 等^[13]提出了甲苯歧化和烷基化的反应网络，并讨论了相应的反应机理；Das 等^[8]根据反应产物的分布，提出了工业甲苯和三甲苯物料在 β 沸石催化剂上的反应网络；刘红星^[9]详细地分析了反应过程，提出了简化的反应网络模型。本文研究 HAT-096 型催化剂在工业装置中的甲苯歧化和烷基转移反应，因装置进料中含有一定数量的 C₁₀ 芳烃，抑制了三甲苯歧化反应生成 C₁₀ 芳烃，从而可减少 C₉ 芳烃的损失，提高苯和二甲苯的选择性。

鉴于工业歧化和烷基转移反应器进料和出料中 C₁₀ 芳烃的含量基本相同，且其在进料和产物中的含量均较低，因此可以假定反应体系中不发生三甲苯和 C₁₀ 芳烃的相互转化反应，这就使反应网络的分析得到简化。

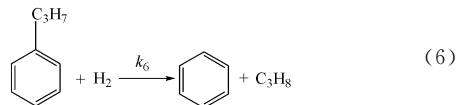
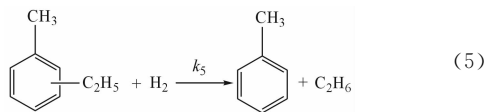
Dumitriu 等^[13] 在研究 USY (ultra-stable Y) 催化剂上烷基转移反应的特性时指出，产物中几个异构体特别是二甲苯异构体的含量接近平衡值；在其他催化剂上亦可得到类似的结果。刘红星^[9] 对工业粒度的 HAT-098β 沸石催化剂进行了类似实验，指出在一定的温度范围内，产物中异构体的含量与理论计算值相符。基于异构体的组成稳定，他采用“集总”方法将同分异构体集总成一种有效物质，简化了反应模型。对工业装置中的甲苯歧化和烷基转移反应，亦可采用类似的集总方法，即将异构体作为单一组分进行其反应动力学的研究，但是从指导下游装置（二甲苯的吸附分离装置）生产的角度来看，应特别关注反应物中苯和对二甲苯的含量。因此，很有必要将 C₈ 芳烃进一步细分为邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙苯 4 个同分异构体。有研究认为^[14]，乙苯与二甲苯 3 个异构体之间不能直接转化，必须借助 N₆ 桥的作用，因此反应较为困难。同时有研究表明^[15]，3 个二甲苯异构体之间的异构化反应非常迅速，可以瞬间达到化学平衡；而乙苯和 3 个异构体间的反应却非常缓慢，可以不予考虑。

根据以上分析，本研究在反应网络中将乙苯和 3 个二甲苯异构体分开，考虑了 3 个二甲苯之间的异构化反应，而忽略了乙苯和二甲苯间的反应，这是本研究明显区别于现已提出的其他反应网络的不同之处。根据反应器进料组成和反应物组成的分析结果，结合以上讨论，提出了如下的简化反应网络模型。

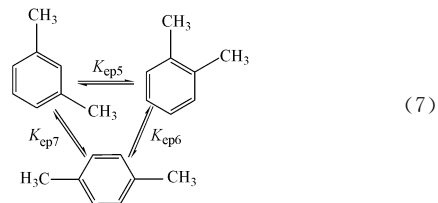
主反应



副反应



异构化反应



事实上，在工业甲苯歧化和烷基转移反应体系中，还同时发生芳环损失和芳环缩合成焦炭的反应，但由于反应物总量较少，故在建立反应动力学模型的过程中忽略了此类反应。

严格而言，甲苯歧化和烷基转移反应是复杂的非均相催化反应，其动力学描述十分复杂。为便于反应动力学模型的工业应用，借鉴文献对催化重整反应^[16]和 C₈ 芳烃临氢异构化反应的处理方法，将系统看成拟均相反应体系，建立了简化反应动力学数学模型和反应器模型。伍登熙等^[17] 认为：在氢分压恒定和氢烃分子比较大的情况下，可将加氢、脱氢、临氢开环和脱烷基等反应视为一级不可逆反应，因此本研究所涉及的系统中的芳烃加氢脱烷基反应可视为一级不可逆反应；对于歧化和烷基转移反应，则认为带正碳离子的芳烃上的烷基转移到另一个芳烃分子上的过程为反应的控制步骤，且对每个芳烃均为一级反应，总表观反应级数为 2。根据以上反应网络，采用 Hougen-Watson 速率方程描述整个反应过程，可得到以下反应动力学方程。

甲苯歧化（可逆）

$$r_1 = -\frac{da_{\text{Tol}}}{dt} = k_1 \left(a_{\text{Tol}}^2 - \frac{a_{\text{B}} a_{\text{X}}}{K_1} \right) \quad (8)$$

$$r_2 = -\frac{da_{\text{Tol}}}{dt} = k_2 \left(a_{\text{Tol}}^2 - \frac{a_{\text{B}} a_{\text{EB}}}{K_2} \right) \quad (9)$$

甲苯和三甲苯烷基转移（可逆）

$$r_3 = -\frac{da_{\text{TMB}}}{dt} = k_3 \left(a_{\text{Tol}} a_{\text{TMB}} - \frac{a_{\text{X}} a_{\text{X}}}{K_3} \right) \quad (10)$$

$$r_4 = -\frac{da_{\text{TMB}}}{dt} = k_4 \left(a_{\text{Tol}} a_{\text{TMB}} - \frac{a_{\text{EB}} a_{\text{EB}}}{K_4} \right) \quad (11)$$

甲乙苯加氢脱烷基（不可逆）

$$r_5 = -\frac{da_{\text{MEB}}}{dt} = k_5 a_{\text{MEB}} \quad (12)$$

丙苯加氢脱烷基（不可逆）

$$r_6 = -\frac{da_{\text{PB}}}{dt} = k_6 a_{\text{PB}} \quad (13)$$

对于关键组分苯（B）、甲苯（Tol）、丙苯（PB）、甲乙苯（MEB）、三甲苯（TMB）、乙苯（EB）和二甲苯（X），其反应动力学速率方程为

$$r_{\text{B}} = \frac{da_{\text{B}}}{dt} = 0.5r_1 + 0.5r_2 + r_6 \quad (14)$$

$$r_{\text{Tol}} = -\frac{da_{\text{Tol}}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 - r_5 \quad (15)$$

$$r_{\text{PB}} = -\frac{da_{\text{PB}}}{dt} = r_6 \quad (16)$$

$$r_{\text{MEB}} = -\frac{da_{\text{MEB}}}{dt} = r_5 \quad (17)$$

$$r_{\text{TMB}} = -\frac{da_{\text{TMB}}}{dt} = r_3 + r_4 \quad (18)$$

$$r_{\text{EB}} = \frac{da_{\text{EB}}}{dt} = 0.5r_2 + 2r_4 \quad (19)$$

$$r_{\text{X}} = \frac{da_{\text{X}}}{dt} = 0.5r_1 + 2r_3 \quad (20)$$

对于反应速率常数，由 Arrhenius 方程可得

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \rho_{\text{H}}^{\theta} \phi \quad (21)$$

由于反应体系中氢烃比较大，且反应过程中氢耗较少，因此假定氢分压不变，这样就可将氢分压纳入指前因子。式（21）中， ϕ 为催化剂失活函数，由于催化剂使用寿命较长，一般在4年以上，因此可假定在较长的一段时间内催化剂的活性恒定。

催化剂 HAT-096 在某一工业装置上的反应性能指标如图2所示。由图可知，该催化剂的活性比较稳定，所以反应速率常数的表达式可简化为

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (22)$$

K_i ($i=1\sim4$) 是以质量分数为基准的化学平衡常数。由式（1）确定 $K_1 = \frac{a_{\text{B}} a_{\text{X}}}{a_{\text{Tol}}^2}$ ，而热力学平衡常数 $K_{\text{ep}1}$ 为

$$K_{\text{ep}1} = \frac{y_{\text{B}} y_{\text{X}}}{y_{\text{Tol}}^2} = \frac{(a_{\text{B}}/M_{\text{B}})(a_{\text{X}}/M_{\text{X}})}{(a_{\text{Tol}}/M_{\text{Tol}})^2} \quad (23)$$

因此

$$K_1 = K_{\text{ep}1} \frac{M_{\text{B}} M_{\text{X}}}{M_{\text{Tol}}^2} \quad (24)$$

同理

$$K_2 = K_{\text{ep}2} \frac{M_{\text{B}} M_{\text{EB}}}{M_{\text{Tol}}^2} \quad (25)$$

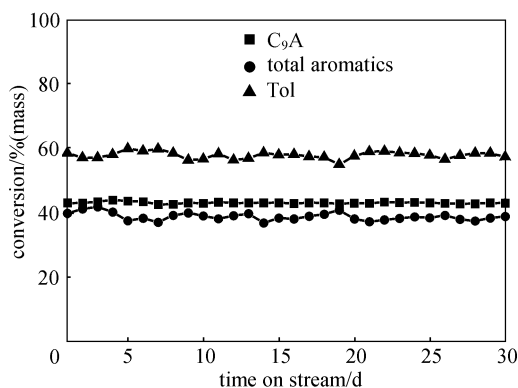


图2 HAT-096 催化剂稳定性实验结果

Fig. 2 Result of catalytic stability performance for HAT-096 catalyst (Operating conditions: $w_{\text{Tol}}/w_{\text{C}_9\text{A}} = 1.23\text{--}1.28$,

WHSV = $1.14\text{--}1.27 \text{ h}^{-1}$, $T = 352.3\text{--}354.25^\circ\text{C}$, $p = 3.00 \text{ MPa}$, $m_{\text{H}}/m_{\text{HC}} = 7.69\text{--}8.11$)

$$K_3 = K_{\text{ep}3} \frac{M_{\text{X}}^2}{M_{\text{Tol}} M_{\text{TMB}}} \quad (26)$$

$$K_4 = K_{\text{ep}4} \frac{M_{\text{EB}}^2}{M_{\text{Tol}} M_{\text{TMB}}} \quad (27)$$

热力学平衡常数 $K_{\text{ep}i}$ ($i=1\sim7$) 可由式（28）确定

$$K_{\text{ep}i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \quad (28)$$

对于异构体间的反应，有

$$K_{\text{ep}5} = \frac{y_{\text{OX}}}{y_{\text{MX}}} \quad (29)$$

$$K_{\text{ep}6} = \frac{y_{\text{PX}}}{y_{\text{MX}}} \quad (30)$$

$$y_{\text{PX}} + y_{\text{OX}} + y_{\text{MX}} = 1 \quad (31)$$

联立求解式（29）~式（31）可以求得 y_{PX} 、 y_{OX} 、 y_{MX} ，进而得到

$$a_{\text{PX}} = y_{\text{PX}} a_{\text{X}} \quad (32)$$

$$a_{\text{OX}} = y_{\text{OX}} a_{\text{X}} \quad (33)$$

$$a_{\text{MX}} = y_{\text{MX}} a_{\text{X}} \quad (34)$$

从而求得对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯各自在反应物中的质量分数。

1.3 反应器模型

工业甲苯歧化和烷基转移单元采用当今应用广泛、技术较为成熟、相对经济合理的临氢固定床气固反应工艺。本文研究的气固临氢催化装置采用中国石化上海石油化工研究院自行开发的大型轴向流固定床反应器^[18]。严格而言，工业大型轴向流固定床反应器内的流动行为相当复杂。钟思青等^[19]

采用计算流体力学 (CFD) 的方法建立反应器内流体流动的数学模型, 研究了轴向流固定床反应器内流体的流动特性, 结果表明, 采用气体分布器的轴向流固定床截面上气体分布和压力分布比较均匀, 这为简化模型方程提供了依据。根据轴向反应器的结构特点和操作条件, 假设在同一个轴向平面上, 各组分径向浓度分布均匀, 且径向温度均一, 由物料守恒原理, 推导得到了如下简化形式的轴向反应器数学模型

$$\frac{da_j}{dL} = \frac{\pi R_o^2}{LHSV \times V_c} \frac{da_j}{dt}$$

$$a_j(0) = a_{j0} \quad (j \text{ 为关键组分}) \quad (35)$$

令 $l=L/L_0$, 则式 (35) 可化为

$$\frac{da_j}{dl} = \frac{\pi R_o^2}{WHSV \times V_c L_0} \frac{\rho}{\rho_c} \frac{da_j}{dt}$$

$$a_j(0) = a_{j0} \quad (j \text{ 为关键组分}) \quad (36)$$

式 (36) 是初值问题的常微分方程组, 采用四-五阶 Runge-Kutta 法^[20]求解该常微分方程组。

2 动力学参数估计

催化剂本征动力学参数 (包括频率因子 k_{oi} 和活化能 E_i) 的求取一般需进行微反应实验, 在取得大量反应数据后, 采用适当的优化方法确定。由于缺少微反实验结果, 本研究采用工业标定数据对动力学参数进行估计, 但对于平稳操作的工业装置, 操作条件 (包括温度、压力、进料量、质量空速等) 变化不大, 很难由其标定数据同时估计反应动力学方程的频率因子和活化能。从催化反应动力学的角度看, 可以认为同类金属催化剂对不同反应的活化能变化不大^[21], 因此对于式 (1)、式 (3)、式 (5), 其活化能参数可以采用同类催化剂的文献报道值^[9]。由反应产物的组成分布情况可以判断, 歧化和烷基转移反应生成二甲苯要比生成乙苯容易, 因此式 (2) 和式 (4) 的活化能应比式 (1) 和式 (3) 的高, 可取为 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 由于丙苯比甲乙苯更容易发生加氢裂化反应, 因此式 (6) 的活化能比式 (5) 的稍低, 取为 $95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以上 3 个活化能参数的取值具有一定的经验性, 但对于甲苯歧化和烷基转移反应过程, 由于涉及式 (2)、式 (4)、式 (6) 这 3 个反应的乙苯和丙苯在进料和反应产物中的含量很低, 因此这样的近似处理方法可能不会引入较大的计算误差, 但却显著地降低了参数估计的难度。本文选取 5 套稳态操作平衡数据, 其操作条件和反应器入口物料组成分别见

表 1 和表 2, 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 差分变尺度优化算法估计频率因子, 估计结果见表 3。

3 模型验证

得到动力学参数后, 利用仿真模型, 在不同操作条件和物料组成 (分别见表 4 和表 5) 的情况下, 对歧化和烷基转移装置进行模拟计算, 并将计算结果和装置的实际数据进行了比较, 结果见表 6。由表 6 可知, 各组分的估计值与工业标定值

表 1 用于参数估计的工业装置操作条件

Table 1 Operating conditions of commercial unit for parameters estimation

No.	Reaction temperature /°C	Reaction pressure /MPa	Mole ratio of H/HC	WHSV /h ⁻¹	Feed /t · h ⁻¹
20050402	347.19	3.12	7.62	1.11	90.05
20040405	349.11	3.12	7.47	1.12	91.04
20050416	350.39	3.13	7.19	1.20	96.95
20050422	351.03	3.13	7.03	1.23	99.75
20050430	352.07	3.13	7.66	1.18	96.04

表 2 用于参数估计的物料组分质量分数

Table 2 Mass fraction of components in feedstock for parameters estimation /%

Component in feedstock	20050402	20040405	20050416	20050422	20050430
benzene	0	0	0.03	0.01	0
toluene	59.13	58.26	59.64	58.82	60.12
propylbenzene	1.95	2.22	1.97	1.92	1.84
methylethylbenzene	12.89	13.44	12.58	13.08	12.87
trimethylbenzene	22.06	22.20	22.48	22.84	22.01
ethylbenzene	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
p-xylene	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01
m-xylene	0.14	0.02	0.01	0.02	0.02
o-xylene	0.87	0.32	0.21	0.26	0.25
C ₁₀ -aromatics	2.50	3.11	2.54	2.68	2.50
non-aromatics	0.35	0.41	0.51	0.36	0.36
in total	100	100	100	100	100

表 3 动力学模型参数

Table 3 Parameters of kinetic models

Reaction	k_{oi}/h^{-1}	$E_i/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	6.175×10^{10}	102
2	7.163×10^{13}	150
3	4.721×10^{10}	96.77
4	4.736×10^{13}	150
5	4.697×10^{10}	101.8
6	2.995×10^{10}	95.8

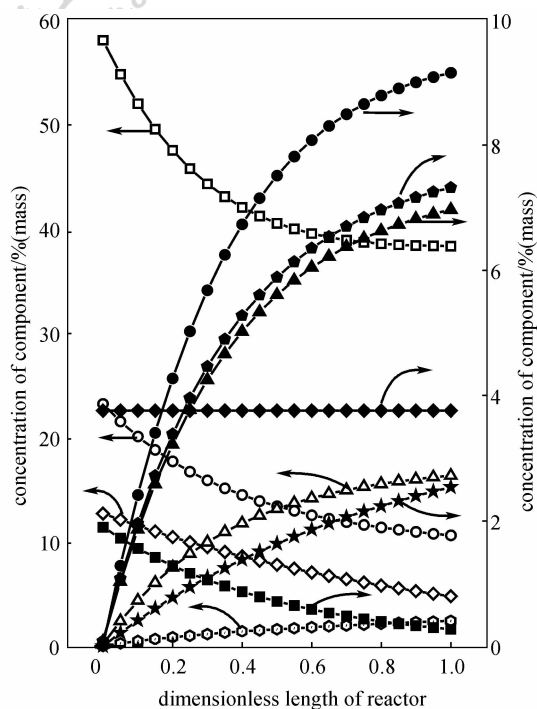


图3 反应器内部组分浓度轴向分布

Fig. 3 Component concentration profiles along reactor axis

□ Tol; ◇ MEB; ○ TMB; ● EB; △ MX;
● B; ■ PB; ● PX; ▲ OX; ◆ C₁₀A; ★ non-A

能很好地吻合，即使在不同的物料组成和操作条件下，最大偏差为 2.51%，达到了工业应用模拟精度的要求，也符合软测量仪表对模型预测精度的要求，这说明所建立的动力学模型具有较好的实用性。因此，本文所建立的反应网络模型是合理的，所求得的动力学参数是可靠的。

由于多种产物的产率在 10% 以下，即使是偏

表4 用于模型验证的工业装置操作条件

Table 4 Operation data of commercial unit for model validation

No.	Reaction temperature /°C	Reaction pressure /MPa	Mole ratio of H/HC	WHSV /h ⁻¹	Feed /t · h ⁻¹
20050122	341.38	3.00	7.90	1.04	84.45
20050701	353.80	3.13	8.05	1.15	93.42
20051001	358.03	3.00	7.10	1.29	104.28

表5 用于模型验证的物料组分质量分数

Table 5 Mass fraction of components in feedstock for model validation/%

Components in feedstock	20050122	20050701	20051001
benzene	0	0	0.01
toluene	65.81	59.76	58.04
propylbenzene	1.57	1.89	1.90
methylethylbenzene	11.64	12.71	12.71
trimethylbenzene	19.02	22.10	23.21
ethylbenzene	0	0.01	0.02
<i>p</i> -xylene	0.01	0.01	0.02
<i>m</i> -xylene	0.01	0.02	0.02
<i>o</i> -xylene	0.28	0.24	0.28
C ₁₀ -aromatics	1.64	3.20	3.76
non-aromatics	0.01	0.03	0.04
in total	100	100	100

差较小，也会产生比较大的相对误差，像丙苯等。但对于主产物苯和二甲苯，偏差不大，相对误差也比较小。

该动力学模型可以模拟各组分在轴向反应器内的分布。图3是典型的各组分沿反应器轴向长度的分布曲线。图中的轴向长度为量纲1长度，0为反应器入口，1为反应器出口。模型预测的各组分变化趋势符合实际状况。

表6 模型估计值与实际观测值的比较

Table 6 Comparison of mass fraction between model predictions and plant observations/%

Components in reactant	20050122		20050701		20051001	
	Model prediction	Plant observation	Model prediction	Plant observation	Model prediction	Plant observation
benzene	10.14	10.76	9.39	9.36	8.93	7.72
toluene	42.66	40.15	38.53	38.38	37.40	35.96
propylbenzene	0.35	0.02	0.27	0.02	0.26	0.02
methylethylbenzene	5.58	4.60	4.74	4.52	4.67	4.54
trimethylbenzene	8.79	8.72	9.73	10.72	10.35	12.16
ethylbenzene	1.69	2.35	2.25	2.12	2.37	2.06
<i>p</i> -xylene	6.53	6.76	7.06	7.20	7.14	7.68
<i>m</i> -xylene	14.57	15.50	15.75	16.00	15.94	17.12
<i>o</i> -xylene	6.21	6.56	6.72	6.75	6.80	7.38
C ₁₀ -aromatics	1.61	2.70	3.12	3.00	3.67	3.90
non-aromatics	1.87	1.90	2.45	1.92	2.48	1.46
in total	100	100	100	100	100	100

4 结 论

从反应机理和工业应用需求出发,建立了简化的甲苯歧化和 C₉ 芳烃烷基转移数字模型。基于大量工业生产数据对动力学参数进行估计,并对不同操作条件下的异构化装置进行仿真计算,验证结果表明模型具有很好的产率趋势预测性能。该模型形式简单,参数估计和模型计算简洁,预测精度满足要求,适用于离线拟合或在线估计。虽然通过工业数据估计所得的表观动力学参数具有经验性,但是模型可满足工业应用的要求,可为装置先进控制、优化等提供技术支持,具有很好的推广应用价值。

符 号 说 明

- a ——组分质量分数, %
 E ——活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 ΔG ——Gibbs 自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 H ——催化剂床层高度, m
 K ——平衡常数
 K_{ep} ——热力学平衡常数
 k ——反应速率常数, h^{-1}
 k_{0i} ——频率因子, h^{-1}
LHSV——体积液时空速, h^{-1}
 l ——量纲 1 轴向长度
 M ——分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 m ——物质的量, mol
 p_{H} ——氢分压, kPa
 R_0 ——反应器床层半径, m
 r ——反应速率, h^{-1}
 T ——反应器床层温度, K
 t ——反应时间, s
 V_c ——催化剂装填体积, m^3
WHSV——质量液时空速, h^{-1}
 w ——质量, kg
 y ——二甲苯各异构体含量, %
 ρ ——液体物料密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 ρ_c ——催化剂装填密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

上角标

θ ——压力指数

下角标

i ——反应速率常数和平衡常数编号
 j ——反应物

References

- [1] Gorra F, Breckenridge L L, Guy W M, Sailor R A. Selective toluene disproportionation process proven at Italian refinery. *Oil & Gas Journal*, 1992, **90** (41): 60-67
- [2] Wei Jinsong (魏劲松). Industrial application of HAT-095 catalyst for toluene disproportionation and transalkylation. *Petrochemical Technology* (石油化工), 1998, **27** (10): 748-751
- [3] Shashldhar S B, Suresh R P. Toluene disproportionation over nickel-loaded aluminum-deficient mordenite (II): Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, **20**: 106-109
- [4] Cai Zhonghe (蔡仲铄), Zhang Fuzhi (张福芝). Study on mordenite catalyst for disproportionation of toluene by pulse technique (I): Kinetic study of disproportionation of toluene on mordenite catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 1982, **9** (4): 340-347
- [5] Kerry M D, Stephen D B, Geoffrey L P. Kinetics of zeolite-catalyzed toluene disproportionation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, **29**: 789-795
- [6] Bhaskar G V, Do D D. Toluene disproportionation reaction over HZSM-5 zeolites: kinetics and mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, **29**: 355-361
- [7] Wang I, Tsai T C, Huang S T. Disproportionation of toluene and of trimethylbenzene and their transalkylation over zeolite beta. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, **29**: 2005-2012
- [8] Das J, Bhat Y S, Bhardwaj A I, Halgeri A B. Zeolite beta catalyzed C₇ and C₉ aromatics transformation. *Applied Catalysis A: General*, 1994, **116**: 71-79
- [9] Liu Hongxing (刘红星). Study on characteristics and kinetics of toluene disproportionation and C₉ aromatics transalkylation over β zeolites [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 1999
- [10] Li Jianli (李建立), Song Xiping (宋夕平), Li Yutao (李玉涛), Cheng Wencai (程文才). Commercial use of HAT-096 catalyst on toluene disproportionation and transalkylation. *Qilu Petrochemical Technology* (齐鲁石油化工), 2000, **28** (4): 284-286
- [11] Das J, Bhat Y S, Bhardwaj A I, Halgeri A B. Transalkylation and disproportionation of toluene and C₉ aromatics over zeolite beta. *Catal. Letters*, 1994, **23**: 161-168
- [12] Zhao Rendian (赵仁殿), Jin Zhangli (金彰礼), Tao Zhihua (陶志华), Huang Zhongjiu (黄仲九). Aromatics Industry (芳烃工学). Beijing: Chemical Industry Press, 2001
- [13] Dumitriu D, Hulea V, Kaliaguine S, Huang M M. Transalkylation of the alkylaromatic hydrocarbons in the presence of ultrastable Y zeolites: transalkylation of toluene with trimethylbenzenes. *Applied Catalysis A: General*, 1996, **135**: 57-81
- [14] Robschlagel K H, Christoffel E G. Reaction mechanism of ethylbenzene isomerization. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1979, **18** (4): 347-352
- [15] Jenkins J H, Stephens T W. Kinetics of catalytic

- reforming. *Hydrocarbon Processing*, 1980 (11): 163-167
- [16] Hou Weifeng (侯卫锋), Su Hongye (苏宏业), Hu Yongyou (胡永有), Chu Jian (褚健). Establishment and on-line application of kinetics model for commercial catalytic reforming process. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (7): 1605-1611
- [17] Wu Dengxi (伍登熙), Lin Zhengxian (林正仙). Kinetic modeling of hydroisomerization of C₈-aromatics (I): Modeling and estimation of relative rate constants by the Wei-Prater method. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 1985, **3** (3): 257-267
- [18] Cui Shichun (崔世纯), Zhu Dongmao (朱冬茂), Li Xiangyong (李向勇). Axial-flow fixed-bed reactor: CN, 1351900A. 2002
- [19] Zhong Siqing (钟思青), Chen Qingling (陈庆龄), Chen Zhiqiang (陈智强), Tong Haiying (童海颖), Chen Yihua (陈祎华), Xu Yihan (徐依菡). Numerical simulation and experimental study of flow field in axial flow fixed bed. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (4): 63-636
- [20] Huang Huajiang (黄华江). Practical Computer Simulation of Chemical Process—MATLAB's Application in Chemical Engineering (实用化工计算机模拟——MATLAB 在化学工程中的应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2001
- [21] Hu Yongyou (胡永有). A study on simulation and optimization of naphtha catalytic reforming process [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004