

文章编号: 0253-240X(2005)05-0576-06

# 裂解汽油中噻吩硫在 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的催化加氢宏观动力学

李建伟<sup>1</sup>, 李英霞<sup>1</sup>, 陈标华<sup>1</sup>, 李成岳<sup>1</sup>, 张小工<sup>2</sup>

(1. 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;

2. 中国石油兰州石化研究院催化所, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:**采用绝热管式固定床积分反应器,在 2.5 MPa ~ 3.9 MPa、513 K ~ 655 K、氢/裂解汽油摩尔比 1.8 ~ 3.5 和裂解汽油中噻吩、单甲基噻吩和双甲基噻吩质量分数为  $838 \times 10^{-6}$ 、 $137 \times 10^{-6}$  ~  $723 \times 10^{-6}$  和  $192 \times 10^{-6}$  ~  $723 \times 10^{-6}$  下,对 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上裂解汽油催化加氢脱硫的宏观动力学进行了研究。以 Powell 优化法和 Merson 迭代法对动力学实验数据进行非线性参数估值,建立了良好吻合实验数据的、裂解汽油催化加氢脱硫的幂函数型宏观动力学模型。噻吩、单甲基噻吩和双甲基噻吩的反应级数分别为 0.721、0.735 和 0.87,对应的加氢反应宏观活化能依次为  $70.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $67.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $59.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。各噻吩基硫的转化率均随反应压力的提高而增加,3.5 MPa 以上时,增加的趋势减缓;反应温度的提高有利于噻吩基硫转化率的增加,593 K 以上时,各硫化物的转化率随温度的增加呈现线性增加的趋势。

**关键词:**加氢脱硫;动力学;裂解汽油;噻吩基硫

**中图分类号:** O643/TQ53 **文献标识码:** A

烃类高温热裂解制取乙烯过程副产的裂解汽油,不仅组成复杂,而且含有较多的单烯烃、C<sub>5</sub> ~ C<sub>8</sub> 双烯烃和一定量的硫化物。为提高从裂解汽油中获取芳烃的分离效率、裂解汽油的稳定性和减少裂解汽油作为燃料的燃烧过程对环境造成的污染(减少 VOCs 和 SO<sub>x</sub> 的排放量),对裂解汽油进行精制处理是极其重要的<sup>[1-6]</sup>。

裂解汽油深度精制选用的技术有催化裂化、催化加氢、水蒸气催化、生物催化和吸附法等,但催化加氢仍是目前最为重要的裂解汽油精制技术<sup>[7-9]</sup>。工业裂解汽油加氢精制普遍采用两段法<sup>[4,10]</sup>。

与国外技术相比,国内开发的二段加氢催化剂无论在活性、选择性和应用方面均具有较强的实力<sup>[10]</sup>,但对加氢反应过程的研究,特别是对加氢脱硫动力学特性的研究还相当薄弱。以往的汽油加氢脱硫动力学报道中,大多以噻吩和/或苯并噻吩加氢为模型反应进行,较少对给定汽油体系中的不同硫化物的脱除动力学进行讨论<sup>[11-13]</sup>。本文基于国产 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 裂解汽油加氢催化剂和裂解汽油中硫化物分布测定,展开裂解汽油中各主要硫化物催化加氢脱硫的宏观反应特性方面的实验研究,并建立相应的动力学模型,为裂解汽油加氢脱硫反应技术

的进一步开发、反应器优化设计和操作最优化奠定重要的基础。

## 1 实验部分

**1.1 催化剂** 所用 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂为三叶草形柱状颗粒,尺寸为  $\varphi 1.64 \times (3 \text{ mm} \sim 9 \text{ mm})$ ,堆密度  $(0.70 \pm 0.05) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,比表面积  $(220 \pm 20) \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,由兰州化学工业公司研究院提供。

**1.2 实验装置** 宏观动力学实验采用内径 6.5 mm、长 1 448 mm 的直流管式固定床积分反应器。将工业粒度催化剂 ( $\varphi 1.64 \times (3 \text{ mm} \sim 9 \text{ mm})$ ) 装填于反应器中,然后再以粒度为 20 目 ~ 40 目的石英砂填充催化剂床层中的缝隙,使反应管直径与床层颗粒平均直径之比大于 10,从而消除沟流和边壁效应(动力学实验时的催化剂装填高度为 165 mm)。预先配置好一定浓度硫化物的裂解汽油经 SZB-2 型双柱塞微量计量泵加压和计量后进入汽化炉汽化,然后与已调至一定压力的氢气混合后进入反应器,藉催化剂作用发生催化加氢脱硫反应。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,液相产物定期收集,供分析和检测用。由于实验过程采用了较低的气体冷凝和气-液分离温度,氢气中的总烃体积分数不超过  $150 \times 10^{-6}$ 。因

收稿日期:2004-12-08;修回日期:2005-09-25。

基金项目:中国石油天然气集团公司资助(990813-19)。

联系作者:李英霞, E-mail: liyx@mail. buct. edu. cn。

作者简介:李建伟(1964-),男,河南禹州人,博士,副教授,化学工程专业。E-mail: lijw@mail. buct. edu. cn。

此,认为氢和烃类实现了完全分离是合理的。

反应前后油相中的硫化物组成均由 GC4000A 型气相色谱仪 DFPD( dual-flame photometric detector )检测器测定,外标法定量。采用 OV-101 弹性石英毛细管分离柱(  $\varphi$  0.32 mm  $\times$  65 m );色谱分析条件为:柱箱温度 60  $^{\circ}$ C,汽化室温度 250  $^{\circ}$ C,DFPD 检测器温度 200  $^{\circ}$ C,进样量 1  $\mu$ L。

**1.3 催化剂的硫化与老化处理** 催化剂的原始态为 CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,用前需升温,硫化为催化活性态-Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>和 MoS<sub>2</sub>。硫化过程在压力 0.5 MPa 下分 5 段进行:阶段 1 为高纯氮保护下的升温过程(氮气流量 100 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,室温  $\sim$  513 K,升温速率 156 K  $\cdot$  h<sup>-1</sup>);阶段 2~5 为程序升温/降温硫化过程,硫化液采用二硫化碳质量分数为  $1.5 \times 10^{-3}$  的环己烷溶液。其他控制条件为: H<sub>2</sub>/环己烷摩尔比 2,操作空速 3 000 h<sup>-1</sup>,阶段 2~5 的升温分别为 513 K、513 K  $\sim$  598 K、598 K 和 598 K  $\sim$  573 K,对应的升温速率分别为 0.988 K  $\cdot$  h<sup>-1</sup>、0 和 -25 K  $\cdot$  h<sup>-1</sup>。硫化结束后,将硫化液转换为噻吩质量分数  $1.5 \times 10^{-3}$  的噻吩-汽油反应液,在 3.0 MPa、620 K 和 5 000 h<sup>-1</sup> 空速下,对催化剂进行预反应式的老化处理。老化过程中每隔 2 h 检测一次反应器出口处噻吩的浓度,直至相邻两次测得的噻吩浓度的相对偏差小于 5% 时,即可认为催化剂已处于相对活性稳定期,老化共 20 h。

**1.4 外扩散影响的消除** 以噻吩加氢为模型反应,采用不同催化剂装填量、变空速实验的方式考察了外扩散过程对脱硫反应的影响,结果见图 1。由图 1

可知,在空速大于 18 000 h<sup>-1</sup>(  $V_{\text{catalyst}}/V_i < 5.56 \times 10^{-5}$  h ),足可以消除外扩散的影响。为更安全起见,动力学实验最低空速控制在 18 500 h<sup>-1</sup> 以上。

## 1.5 动力学实验

**1.5.1 裂解汽油中硫化物组成分布的测定** 为了使加氢脱硫宏观动力学实验尽量覆盖工业范围,对北京燕山石化公司化工一厂和兰州化学工业公司的裂解汽油二段反应器入口原料油进行了硫化物分布测定( AED( atomic emission detector )和 DFPD 测定)。结果表明,裂解汽油中的硫化物主要由噻吩(  $80 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$  )、单甲基噻吩(  $200 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$  )和双甲基噻吩(  $30 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$  )三种噻吩基硫组成(占总硫含量的 99.5% 以上)。

**1.5.2 动力学实验数据** 结合裂解汽油中硫化物分布测定结果、实验所用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范围,并以均匀设计和单因素设计相结合的方式安排实验。对每一实验点,在达到给定条件后进一步稳定 2 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反复检测催化剂的活性,结果表明,反应器出口液中噻吩浓度的相对偏差均不大于 5%,可以认为动力学实验是在催化剂的相对活性稳定期内进行的。获得的动力学实验数据见表 1。

## 2 动力学模型的建立

**2.1 动力学模型与模型参数估计** 对动力学实验条件覆盖范围内、反应体系的热力学特性分析结果表明<sup>[11]</sup>,实验考察的三种硫化物的平衡转化率均大于 99.7%。因此,对应的加氢反应均可按不可逆反应处理。为便于工程应用,宏观动力学模型采用如式(1)所示的幂函数型方程。

$$R_s = k_{o,s} \exp(-E_s/R_g T) p_j^{a_j} p_{\text{H}_2}^{b_{\text{H}_2,s}} \quad (1)$$

式中  $j=1 \sim 3$ ,依次表示噻吩、单甲基噻吩和双甲基噻吩; $s=1 \sim 3$  分别表示  $j=1 \sim 3$  三种组分对应的催化加氢化学反应。

由于动力学实验在消除了外扩散影响和高管径/粒径比的条件下进行(催化剂床层高度/催化剂颗粒直径 = 165 mm/1.64 mm = 100.6  $\gg$  50),同时较小的脱硫反应热和良好的绝热效果,使得催化剂床层轴向温度趋于均一(部分测定结果见表 2)。实验用积分反应器可用一维等温拟均相反应器数学模型描述。加之总硫化物的浓度较低(体积浓度小于 0.2%),加氢过程引起的反应物系的体积变化可忽

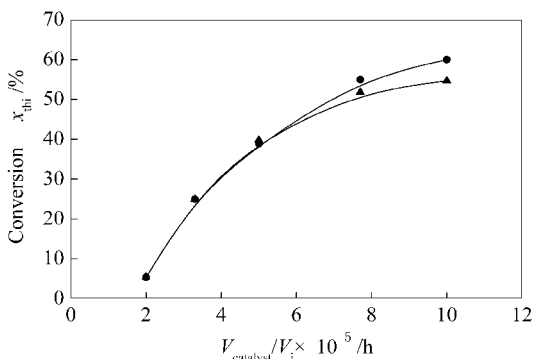


图 1 外扩散检验

Figure 1 External diffusion test of catalyst particles :  
644 K, 3 MPa, H<sub>2</sub>/pyrolysis-gasoline molar ratio 3.4,  
thiophene mass concentration in pyrolysis-gasoline  
 $840 \times 10^{-6}$

●  $m_{\text{catalyst}} = 13.2 \text{ g}$ ; ▲  $m_{\text{catalyst}} = 10.9 \text{ g}$

表1 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上裂解汽油催化加氢脱硫宏观动力学实验数据Table 1 Experimental kinetics-data of catalytic hydrodesulfurization of pyrolysis-gasoline over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

No	<i>T</i> /K	<i>p<sub>T</sub></i> /MPa	<i>A<sub>n</sub></i>	<i>p<sub>i,thi</sub></i> /Pa	<i>p<sub>i,met</sub></i> /Pa	<i>p<sub>i,dio</sub></i> /Pa	<i>p<sub>o,thi</sub></i> /Pa	<i>p<sub>o,met</sub></i> /Pa	<i>p<sub>o,dio</sub></i> /Pa
1	513.7	3.0	3.5	597.9	143.6	267.4	586.4	133.8	249.7
2	523.7	3.0	2.5	768.7	184.6	343.8	767.8	164.2	328.0
3	533.8	3.0	2.5	768.7	184.6	343.8	728.3	152.4	268.1
4	543.8	3.0	1.8	960.8	134.5	165.0	933.3	100.2	136.7
5	554.0	3.0	2.0	896.8	125.6	154.0	878.6	91.6	115.5
6	564.3	3.0	3.0	672.6	94.2	115.5	654.1	61.2	78.2
7	574.2	3.0	2.0	896.8	197.0	223.8	843.6	121.9	130.7
8	583.8	3.0	2.0	896.8	197.0	223.8	822.9	104.5	111.5
9	594.1	3.0	3.5	597.9	131.4	149.2	518.0	55.6	59.9
10	605.7	3.0	3.5	597.9	234.6	248.1	557.9	84.9	77.5
11	614.9	3.0	2.5	768.7	301.7	319.0	608.2	94.3	92.8
12	625.9	3.0	1.8	960.8	377.1	398.8	756.8	122.7	118.6
13	594.5	3.0	3.5	597.9	414.9	386.6	548.6	99.0	89.8
14	634.4	3.0	1.8	960.8	666.8	621.4	413.9	163.0	223.5
15	625.6	3.0	3.0	672.6	466.7	435.0	392.5	79.0	69.8
16	655.0	3.0	3.0	672.6	466.7	435.0	242.4	54.3	45.7
17	584.2	2.5	3.0	560.5	134.6	250.7	524.4	85.9	160.4
18	584.3	2.8	3.0	627.8	150.8	280.7	593.3	90.5	167.9
19	584.0	3.1	3.0	695.0	166.9	310.8	623.7	96.6	164.7
20	583.8	3.5	3.0	784.7	188.5	350.9	651.7	101.0	179.7
21	584.8	3.9	3.0	874.4	210.0	391.0	719.9	110.8	212.7
22	523.6	3.0	3.0	672.6	161.5	300.8	658.1	157.4	297.8
23	544.0	3.0	3.0	672.6	161.5	300.8	670.2	143.7	260.5
24	566.7	3.0	3.0	672.6	161.5	300.8	646.9	137.5	263.5
25	594.5	3.0	3.0	672.6	161.5	300.8	558.6	86.6	158.8
26	624.7	3.0	3.0	672.6	161.5	300.8	351.5	51.6	80.6
27	644.7	3.0	3.0	672.6	161.5	300.8	249.6	37.1	56.6
28	594.5	3.0	1.8	960.8	230.8	429.7	706.3	110.0	200.2
29	594.0	3.0	2.0	896.8	215.4	401.1	710.6	110.0	185.3
30	594.4	3.0	2.5	768.7	184.6	343.8	647.6	101.3	180.1
31	594.1	3.0	3.0	672.6	161.5	300.8	524.1	86.6	170.3
32	594.0	3.0	3.5	597.9	143.6	267.4	418.8	65.4	118.7

notes : catalyst mass loading 15.5 g

表2 反应器轴向温度分布

Table 2 Axial temperature distribution of the reactor

No	<i>T</i> /K												$\Delta T_{\max}$ /K
	<i>Z</i> <sub>0</sub>	<i>Z</i> <sub>20</sub>	<i>Z</i> <sub>40</sub>	<i>Z</i> <sub>60</sub>	<i>Z</i> <sub>80</sub>	<i>Z</i> <sub>100</sub>	<i>Z</i> <sub>110</sub>	<i>Z</i> <sub>120</sub>	<i>Z</i> <sub>130</sub>	<i>Z</i> <sub>140</sub>	<i>Z</i> <sub>150</sub>	<i>Z</i> <sub>165</sub>	
1	512	512	512	513	513	513	513	514	513	513	515	515	3
2	524	524	523	523	523	523	523	524	524	524	524	524	1
7	574	573	573	573	573	573	574	574	575	576	576	576	3
16	653	653	654	655	654	653	654	654	656	657	658	658	5

notes : *Z*—axial coordinate in catalyst bed ;  $\Delta T_{\max}$ —maximal axial temperature difference ; sample—the same label as in Table 1

略不计,因此,该反应体系可按恒容过程处理。根据反应速率的定义和裂解汽油催化加氢物系的基本物料衡算关系,对任一噻吩基硫 *j* 进行微分质量衡算可得:

$$dp_j/dm = -P_T/n_i \cdot R_s = -P_T/n_i \cdot k_{o,s} \exp(-E_s/R_g T) p_j^{a_j} p_{H_2}^{b_{H_2} s} \quad (2)$$

式(2)和反应器的入口条件组成了一阶常微分方程组的初值问题,只要给定动力学模型参数的初

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 利用反应器出口各组分浓度(分压)实验值与计算值之间的偏差信息,以适当的方法对模型参数进行修正和优化,就可获得满足一定精度要求的动力学模型参数的估计值。本文选用逐步长 Merson 法积分式(2),参数优化过程采用 Powell 优化法进行,估值所用的目标函数见式(3)。最终建立的噻吩、单甲基噻吩和双甲基噻吩催化加氢宏观动力学模型分别如式(4)~式(6)所示。

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^3 (p_{o,j} - p_{c,j})^2, \quad (3)$$

噻吩加氢：

$$R_{thi} = 5.189 \times 10^{-7} \exp(-69985/R_g T) p_{thi}^{0.721} p_{H_2}^{0.84}, \quad (4)$$

单甲基噻吩加氢：

$$R_{met} = 8.279 \times 10^{-7} \exp(-67929/R_g T) p_{met}^{0.735} p_{H_2}^{0.84}, \quad (5)$$

双甲基噻吩加氢：

$$R_{dio} = 9.995 \times 10^{-8} \exp(-59855/R_g T) p_{dio}^{0.87} p_{H_2}^{0.832}. \quad (6)$$

2.2 动力学模型的统计检验 利用 *F* 统计、复相关指数,以及反应器出口噻吩、单甲基噻吩和双甲基噻吩分压的模型预测值和实测值相对偏差相结合的方式,对估值模型(4)~(6)的适定性进行了检验,结果分别示于表 3、图 2~图 4 中。

表 3 动力学模型的统计检验

Table 3 Statistical test of kinetic model

Model	L	M-L-1	$\rho^2$	<i>F</i>	$10 \times F_{0.05}$	$10 \times F_{0.001}$
(4)	4	25	0.988 0	516.6	27.6	64.9
(5)	4	25	0.986 0	440.6	27.6	64.9
(6)	4	25	0.976 3	256.9	27.6	64.9

L—number of parameters; M—number of experiments;

$\rho^2$ —complex correlative index; *F*—fisher's value

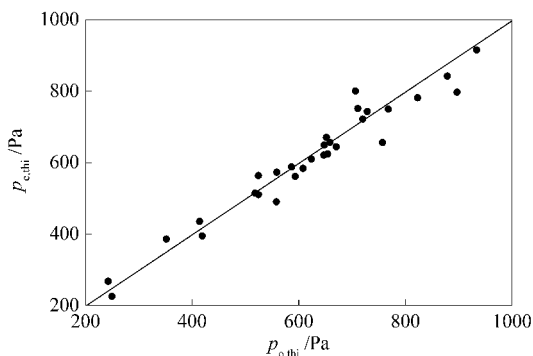


图 2 反应器出口噻吩分压模型预测值与实验值的比较

Figure 2 Comparison between experimental thiophene partial pressure and that calculated at reactor outlet

由表 3 可见,估值模型(4)~(6)的复相关指数均大于 0.9; *F* 统计量均大于置信域为 99.9% 的临界 *F* 统计量的 10 倍。图 2~图 4 则显示,估值模型预测的各噻吩基硫在反应器出口处的组分分压均与实验值相吻合,且相对偏差大部分在 10% 以内。因此,估值模型(4)~(6)无论从局部还是从整体上来看都是显著和可信的,将其作为实验所用 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上裂解汽油催化加氢脱硫的动力学行为的描述基础是适宜的。

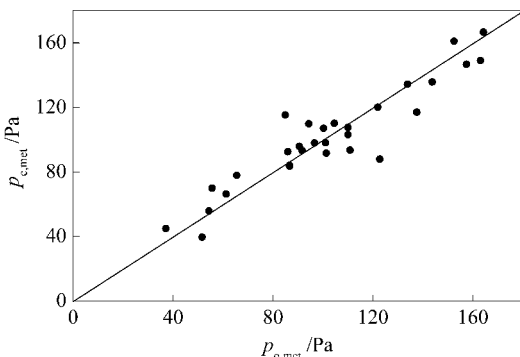


图 3 反应器出口单甲基噻吩分压模型预测值与实验值的比较

Figure 3 Comparison between experimental methylthiophene partial pressure and that calculated at reactor outlet

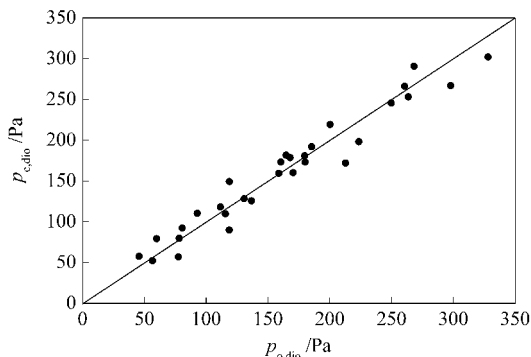


图 4 反应器出口双甲基噻吩分压模型预测值与实验值的比较

Figure 4 Comparison between experimental dimethylthiophene partial pressure and that calculated at reactor outlet

### 3 操作条件对脱硫效率的影响

以单因素实验法考察了温度和压力对脱硫效率的影响,结果分别见图 5 和图 6。由图 5 可见,噻吩、单甲基噻吩和双甲基噻吩的转化率均随反应温度的升高而增加,特别是 563 K 以后,所有硫化物的转化率随温度的升高而迅速增加;当超过 593 K 后,

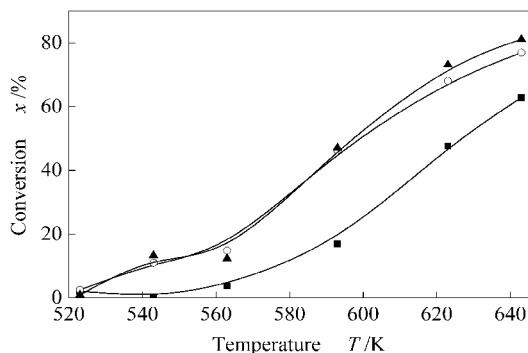


图5 温度对噻吩基硫转化率的影

Figure 5 Effect of temperature on conversion of thiophenic sulfide compounds

test conditions : 3.0 MPa ;  $A_n = 3.0$  ; the mass concentration of thiophene , methylthiophene and dimethylthiophene in feed pyrolysis-gasoline ,  $838 \times 10^{-6}$  ,  $260 \times 10^{-6}$  and  $500 \times 10^{-6}$

■ thiophene ; ○ methylthiophene ; ▲ dimethylthiophene

各硫化物的转化率随温度的增加呈现线性增加的趋势。因此,实验所用催化剂的工业使用温度控制在593 K以上比较适宜。

对图6的分析可见,各噻吩基硫的转化率均随操作压力的提高而增加,当增加到3.5 MPa以上时,压力的提高对噻吩基硫转化率提高的影响程度明显减缓。操作压力的进一步提高对噻吩基硫的脱除效率影响不大,但却会引起设备投资和操作费用的增加。因此,实验所用加氢脱硫催化剂的反应压力控制在3.5 MPa左右更为适宜。

#### 符号说明:

$a_{j,s}$  —物种j在第s个反应中的反应级数;  
 $a_{H_2,s}$  —氢在第s个反应中的反应级数;  
 $A_n$  —氢/裂解汽油摩尔比;  
 $E$  —活化能  $J \cdot mol^{-1}$ ;

#### 参考文献:

- [1] HATANAKA S, YAMADA M, SADAKANE O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline :1 Inhibiting effects of olefins on HDS of Alky(Benzo)thiophenes contained in catalytic cracked gasoline[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(5): 1519-1523.
- [2] 李涛. 从裂解汽油中分离回收苯乙烯技术评述[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 492-495. (LI Tao. Progress on technology of recovering styrene from pyrolysis gasoline[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(5): 492-495.)
- [3] 李翠清, 王洪学, 李成岳, 孙桂大, 李凤艳. WP/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  催化剂负载方式对噻吩加氢脱硫性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 439-443. (LI Cui-qing, WANG Hong-xue, LI Cheng-yue, SUN Gui-da, LI Feng-yan. Effect of loading methods of WP/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalyst on thiophene HDS activity[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(5): 439-443.)
- [4] 孙连霞, 孙明永, 戚杰, 胡延秀, 朱义勤. 裂解汽油选择性加氢催化剂的研究[J]. 石油炼制与化工, 1998, 29(11): 6-9. (SUN Lian-xia, SUN Ming-yong, QI Jie, HU Yan-xiu, ZHU Yi-qin. Preparation of a selective hydrogenation catalyst for steam cracking naphtha[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1998, 29(11): 6-9.)
- [5] ANDERSSON P-O F, PIRJAMALI M, JÄRÅS S G, BOUTONNET-KIZLING M. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline[J]. Catal Today, 1999, 53(4): 565-573.
- [6] GIRGIS M J, GATES B C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing[J]. Ind Eng Chem Res,

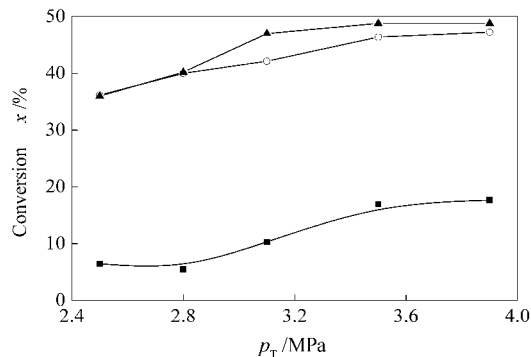


图6 压力对噻吩基硫转化率的影

Figure 6 Effect of pressure on conversion of thiophenic sulfide compounds

test conditions : 583 K ;  $A_n = 3.0$  ; the mass concentration of thiophene , methylthiophene and dimethylthiophene in feed pyrolysis-gasoline ,  $838 \times 10^{-6}$  ,  $225 \times 10^{-6}$  and  $450 \times 10^{-6}$

legends : see Figure 5

$k_o$  —前指因子,  $mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-(a_{j,s} + b_{H_2,s})}$ ;

$m$  —催化剂质量  $g$ ;

$M$  —实验次数;

$n$  —反应器入口总摩尔流量  $mol \cdot h^{-1}$ ;

$p_T$  —系统总压  $Pa$ ;

$p$  —组分分压  $Pa$ ;

$R$  —反应速率  $mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ ;

$R_g$  —气体常数  $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;

$T$  —反应温度  $K$ ;

$v$  —催化剂体积  $ml$ ;

$x$  —转化率;

下标

thi—噻吩;

met—单甲基噻吩;

dio—双甲基噻吩;

i—反应器入口, 实验值;

o—反应器出口, 实验值;

c—反应器出口, 计算值;

s—第s个反应

- 1991, **30**(9):2021-2058.
- [7] 袁裕霞,杨朝合,山红红,张建芳,韩忠祥. 烯烃在催化裂化催化剂上反应机理的初步研究[J]. 燃料化学学报,2005, **33**(4):435-439. (YUAN Yu-xia, YANG Chao-he, SHAN Hong-hong, ZHANG Jian-fang, HAN Zhong-xiang. Study on the reaction mechanism of olefins on FCC catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(4):435-439.)
- [8] SHAFI R, HUTCHINGS G J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: An overview[J]. Catal Today, 2000, **59**(3-4):423-442.
- [9] OROZCO E O, VRINAT M. Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> supported catalysts: modelization of the H<sub>2</sub>S partial pressure effect[J]. Appl Catal A, 1998, **170**(2):195-206.
- [10] 印立峰. 200kt/a裂解汽油加氢装置设计技术[J]. 化工设计, 2004, **14**(1):11-13. (YIN Li-feng. Design technology of 200kt/a pyrolysis gasoline hydrotreating[J]. Chemical Engineering Design, 2004, **14**(1):11-13.)
- [11] 屈锦华. 裂解汽油加氢脱硫本征动力学[D]. 北京:北京化工大学, 2001. (QU Jin-hua. Intrinsic kinetics of hydrodesulfurization of pyrolysis gasoline[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2001.)
- [12] BIANCHINI C, MELI A, VIZZA F. Role of single-site catalysts in the hydrogenation of thiophenes: from model systems to effective HDS catalysts[J]. J Organomet Chem, 2004, **689**(24):4277-4290.
- [13] BORGNA A, HENSEN E J M, VAN VEEN J A R, NIEMANTSVERDIET J W. Intrinsic kinetics of thiophene hydrodesulfurization on a sulfided NiMo/SiO<sub>2</sub> planar model catalysts[J]. J Catal, 2004, **221**(2):541-548.

## Macrokinetics for catalytic hydrogenation of thiophenic sulfides in pyrolysis gasoline over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

LI Jian-wei<sup>1</sup>, LI Ying-xia<sup>1</sup>, CHEN Biao-hua<sup>1</sup>, LI Cheng-yue<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-gong<sup>2</sup>

(1. *The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;*

2. *Catalyst Division of Lanzhou Petrochemical Institute, Petrochemical Company Limited, Lanzhou 730060, China*)

**Abstract:** The macro-kinetic investigations for catalytic hydrodesulfurization of pyrolysis gasoline over an industrial Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were carried out in an adiabatic tubular fixed-bed reactor under the conditions: 2.5 MPa ~ 3.9 MPa, 513 K ~ 655 K, H<sub>2</sub>/pyrolysis-gasoline molar ratio 1.8 ~ 3.5, and the mass concentration of thiophene, methylthiophene and dimethylthiophene in the feed pyrolysis-gasoline, 838 × 10<sup>-6</sup>, 137 × 10<sup>-6</sup> ~ 723 × 10<sup>-6</sup> and 192 × 10<sup>-6</sup> ~ 723 × 10<sup>-6</sup>, respectively. By means of Powell optimal method and Merson integral method, the power-law type macro-kinetic models for the catalytic hydrodesulfurization of pyrolysis gasoline were developed. The reaction orders of thiophene, methylthiophene and dimethylthiophene are 0.721, 0.735 and 0.870, respectively, and the activation energies are 70.0 kJ·mol<sup>-1</sup>, 67.9 kJ·mol<sup>-1</sup> and 59.9 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. The conversion of thiophenic sulfides increases with the reaction pressure, but this increase is obviously slowed down at the reaction pressure above 3.5 MPa. The increase of reaction temperature is beneficial to the conversion enhancement of thiophenic sulfides, especially above 563 K. When the reaction temperature increases above 593 K, the correlation between the conversion of thiophenic sulfides and temperature is almost linear. Therefore, for the Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used, the favorable operating pressure is about 3.5 MPa, and the reaction temperature should be higher than 593 K.

**Key words:** hydrodesulfurization; kinetics; pyrolysis gasoline; thiophenic sulfide compounds

**Foundation item:** Supported by the China National Petroleum Corporation(990813-19).

**Corresponding author:** Li Ying-xia, E-mail: liyx@mail.buct.edu.cn.

**Author introduction:** LI Jian-wei(1964-), male, Ph. D., Associate Professor, specialty of chemical engineering. E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn.