



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113035285 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(21) 申请号 202110354325.X

(22) 申请日 2021.04.01

(71) 申请人 南京延长反应技术研究院有限公司  
地址 210047 江苏省南京市江北新区罐区  
南路88号

(72) 发明人 张志炳 周政 李磊 张锋  
孟为民 王宝荣 杨高东 罗华勋  
田洪舟 杨国强 曹宇 刘甲

(51) Int. Cl.

G16C 20/00 (2019.01)

C10G 45/02 (2006.01)

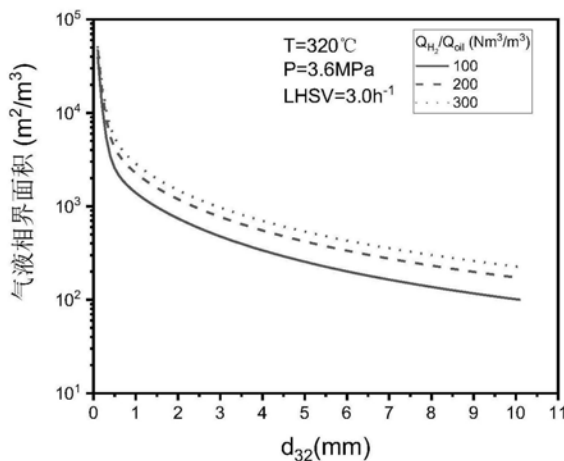
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

微气泡尺寸对油品加氢脱硫效果影响的计算方法

(57) 摘要

本发明提供了一种微气泡尺寸对油品加氢脱硫效果影响的计算方法,该计算方法包括如下步骤:(A)构建加氢脱硫宏观反应动力学方程,(B)当不考虑氢气参与的其它反应时,依据氧气传质速率和反应消耗速率相等的关系,建立传质平衡方程,(C)构建液相反应物浓度数学模型,(D)建立所述方程式(2)中的 $P_A$ 与 $F_A$ 之间的关系式,通过联立上述方程式,在已知反应器入口处浓度 $C_{A0}$ 、 $C_{B0}$ ,计算得到微气泡大小一定时体系实际 $C_A$ 以及 $C_B$ 的大小以体现微气泡大小对加氢脱硫反应效果的影响。本发明的计算方法确定微界面强化固定床油品加氢脱硫效果的计算方法,以优化固定床油品加氢脱硫微界面强化反应器的设计和操作。



1. 一种微气泡尺寸对油品加氢脱硫效果影响的计算方法,其特征在于,包括如下步骤:

(A) 构建加氢脱硫宏观反应动力学方程:  $-r_B = -\frac{dC_S}{dt} = k_S C_S^n C_{H_2}^m$  (1),  $k_S$  为反应速率常数,  $C_S$  为硫化物浓度,  $C_{H_2}$  为氢气浓度;

(B) 当不考虑氢气参与的其它反应时,依据氧气传质速率和反应消耗速率相等的关系,可得如下传质平衡方程式:

$k_G a (P_A/H_A - C_{A_i}) = k_L a (C_{A_i} - C_A) = k_s a_s (C_A - C_{A_s}) = (1 - \phi_G) (-r_A)$  (2), A~D 分别代表  $H_2$ 、硫化物、相应的脱硫产物烷烃和  $H_2S$ , 它们在液相中的浓度分别以  $C_A$ 、 $C_B$ 、 $C_C$ 、 $C_D$  来表示;

(C) 构建液相反应物浓度数学模型: 假定反应器可近似为平推流反应器, 反应物 A、B 在固体催化剂表面进行反应, A 和 B 的进料量分别为  $F_{B0}$  和  $F_{A0}$ , 单位为 mol/s, 反应器内有效体积为  $V$ , 单位为  $m^3$ , 催化剂床层高度为  $L_b$ , 单位为 m;

依据平推流反应器数学模型, 根据硫化物 B 的物料平衡关系可以推导出下式:

$$F_{B0} dX_B = -r_B dV \quad (3)$$

$X_B$  为脱硫率, 及  $dV = A dx = S_0 \varepsilon dx$ ,  $F_B = F_{B0} (1 - X_B)$ , 可推导得到  $F_A \sim F_D$  在催化剂床层不同高度处变化情况的数学表达式分别为:

$$\frac{dF_A}{dx} = S_0 \varepsilon \cdot r_A \quad (4)$$

$$\frac{dF_B}{dx} = S_0 \varepsilon \cdot r_B \quad (5)$$

$$\frac{dF_C}{dx} = -\frac{dF_B}{dx} \quad (6)$$

$$\frac{dF_D}{dx} = -\frac{dF_B}{dx} \quad (7)$$

其中,  $r_A = -k_A C_{AS}^m C_{BS}^n$ ,  $r_B = -k_B C_{AS}^m C_{BS}^n$ ,  $r_A = 2r_B$ , 且  $F_B = Q_B C_B$ , 则可推导得到  $C_B$  的数学表达式为:

$$\frac{dC_B}{dx} = \frac{S_0 \varepsilon}{Q} \cdot r_B \quad (8)$$

边界条件:

当  $x=0$  时,  $C_A = C_{A0}$ ,  $C_B = C_{B0}$ ,  $C_C = 0$ ,  $C_D = 0$

当  $x=L_b$  时,  $C_A = C_{Af}$ ,  $C_B = C_{Bf}$ ,  $C_C = C_{Cf}$ ,  $C_D = C_{Df}$ ;

(D) 建立所述方程式 (2) 中的  $P_A$  与  $F_A$  之间的关系式, 具体公式如下:

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{F_A}{F_A + F_D} \quad (9)$$

其中,  $P_T$  为操作压力,  $P_A$  为氢气分压,  $F_A$ 、 $F_D$  分别是氢气与气相产物的气体流量;

通过联立上述 (1) - (9) 方程式, 在已知反应器入口处浓度  $C_{A0}$ 、 $C_{B0}$ , 计算得到微气泡大小一定时体系实际  $C_A$  以及  $C_B$  的大小以体现微气泡大小对加氢脱硫反应效果的影响;

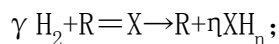
上述公式中,  $H_A$  - 亨利系数,  $MPa \cdot m^3/mol$ ;

P - 操作压力, atm;

$a$ -气-液相界面面积,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ;  
 $a_s$ -液-固相界面面积,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ;  
 $n, m$ -反应级数;  
 $F$ -摩尔流量,  $\text{mol}/\text{s}$ ;  
 $Q$ -体积流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  
 $P$ -压力,  $\text{Pa}$ ;  
 $V$ -反应器体积,  $\text{m}^3$ ;  
 $r$ -反应速率,  $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$ ;  
 $X$ -转化率, %;  
 $C$ -组分浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $k$ -反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $k_G, k_L, k_S$ ——气侧、液侧、固侧传质系数,  $\text{m}/\text{s}$   
 $S_0$ -反应器横截面积,  $\text{m}^2$ ;  
 $\varepsilon$ -床层空隙率;  
 $\phi_G$ -气含率,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ 。

2. 根据权利要求1所述的计算方法, 其特征在于, 当油品中除了硫化物, 含还有其他杂质时, 公式(4)-(7)的数学关系采用以下多组分方程式(10)-(13)代替, 具体计算方式包括如下步骤:

多组分加氢脱除效果方程组的建立;



多组分的加氢脱硫数学关系如下所示:

$$\frac{dF_A}{dx} = S_0 \varepsilon \sum \gamma_i r_{B_i} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{B_i}}{dx} = \frac{S_0 \varepsilon}{Q} \sum r_{B_i} \quad (11)$$

$$\frac{dC_{C_i}}{dx} = - \frac{dC_{B_i}}{dx} \quad (12)$$

$$\frac{dF_{D_i}}{dx} = - S_0 \varepsilon \sum \eta_i r_{B_i} \quad (13)$$

其中,  $B_i$  ( $i=1, 2, 3 \dots, n$ ) 依次分别指硫化物、氮化物与多环芳烃以及其他组分的杂质,  $C_i$  指相应的烷烃产物,  $D_i$  指相应的气体产物。

3. 一种反应器, 采用权利要求1-2任一项所述的计算方法设计得到。

## 微气泡尺寸对油品加氢脱硫效果影响的计算方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及微界面强化领域,具体而言,涉及一种微气泡尺寸对油品加氢脱硫效果影响的计算方法。

### 背景技术

[0002] 目前柴油脱硫使用最为普遍和有效的就是加氢脱硫技术。其中以固定床鼓泡反应器作为反应器的催化加氢技术产品质量高,应用技术成熟,目前应用最为广泛。该工艺以氢气为反应气体原料,Co和Mo等催化剂,操作温度300~420℃,脱硫率86~99.94%,液时空速1~14h<sup>-1</sup>。尽管该工艺持液量大、液固接触效率高、液体分布均匀性好,减少了催化剂的结焦和失活。但仍存在一些不足,为使原料油携带足够反应所需的氢气,常规的加氢技术需要通过加压或物料循环的方式提高氢气溶解度,由此产生了氢耗大,设备费用高昂,工艺要求严苛等问题。

[0003] 微界面强化反应器气液相界面面积构效调控数学模型建模方法(公开号:CN109684769A)量化了反应器气泡气液相界面面积与反应器的结构参数、操作参数以及物性参数之间的关系。当通气量一定时,气泡越小,气液相界面面积越大,传质性能更好。但气泡尺寸如何影响脱硫过程,如何获得最优于反应过程的气泡大小,还未有具体的研究。当脱硫要求一定时,如何优化反应器内气泡尺度以最大程度实现微界面强化技术的经济性是一个重要的现实问题。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供一种微气泡尺寸对油品加氢脱硫效果影响的计算方法,该计算方法依据实际加氢脱硫反应情况为出发点,确定微界面强化固定床油品加氢脱硫效果的计算方法,以优化固定床油品加氢脱硫微界面强化反应器的设计和操作。

[0006] 决定微界面强化固定床油品加氢脱硫反应体系宏观反应速率的因素包括两类,一类是传质推动力,一般为气泡内反应气体(氢气)的分压;另一类是包括传质阻力和本征反应阻力在内的两类反应阻力。对于多相反应体系,传质阻力一般是决定体系宏观反应速率大小的主因。微界面强化技术的优势在于,通过微界面机组在体系中形成大量的微气泡,使体系中气液相界面面积大幅提升,从而极大减小传质阻力,最终实现反应的充分强化。

[0007] 在油品的加氢脱硫过程中,由于氢气是难溶气体,在传质过程中受液膜阻力的影响,限制了加氢过程的反应速率。气泡尺度减小有利于传质阻力的减小,使得传质速率获得大幅加速或强化,从而全部或部分消除了由于宏界面体系的相间传质速率偏低而造成的传质瓶颈之故,加氢效率能够大大提升。

[0008] 本发明探讨了气泡大小对固定床油品加氢脱硫效果的计算方法,当然对于微界面强化反应器气泡尺度的相关建模方法,之前的专利也多有涉及,比如专利公开号CN109684769A、CN107346378A、CN107335390A、CN107561938A等等,所以虽然本发明的整个

计算方法中并没有涉及到气泡尺寸 $d_{32}$ 的计算,但是平衡方程式中以及其他诸多计算公式所涉及到的气液相界面面积 $a$ 、液侧传质系数 $k_L$ 、气侧传质系数 $k_G$ 、气含率 $Q_G$ 、宏观反应速率 $r_B$ 等参数均与 $d_{32}$ 有一定的关联性,只不过相关公式属于现有技术已经在之前专利涉及到,所以通过本发明的计算方法仍然脱离不开与气泡尺寸 $d_{32}$ 的关联性,本发明是在之前诸多专利的基础之上进行再创新,以探讨微气泡尺寸对加氢脱硫效果的影响,比如 $X_B$ 、 $r_B$ 、 $C_B$ 、气体利用率 $F_A$ 的计算方法,这些参数可以很好的反应出微气泡尺寸对脱硫效果如何影响,并且这些计算方法均是之前专利所没有涉及过的。

[0009] 本发明提供的微气泡尺寸对油品加氢脱硫效果影响的计算方法,具体包括如下步骤:

[0010] (A) 构建加氢脱硫宏观反应动力学方程:
$$-r_B = -\frac{dC_S}{dt} = k_S C_S^n C_{H_2}^m \quad (1)$$
,  $k_S$ 为反应速率常数, $C_S$ 为硫化物浓度, $C_{H_2}$ 为氢气浓度;

[0011] (B) 当不考虑氢气参与的其它反应时,依据氧气传质速率和反应消耗速率相等的关系,可得如下传质平衡方程式:

[0012]  $k_G a (P_A/H_A - C_{Ai}) = k_L a (C_{Ai} - C_A) = k_S a_S (C_A - C_{AS}) = (1 - \phi_G) (-r_A) \quad (2)$ , A~D分别代表 $H_2$ 、硫化物、相应的脱硫产物烷烃和 $H_2S$ ,它们在液相中的浓度分别以 $C_A$ 、 $C_B$ 、 $C_C$ 、 $C_D$ 来表示;

[0013] (C) 构建液相反应物浓度数学模型:假定反应器可近似为平推流反应器,反应物A、B在固体催化剂表面进行反应,A和B的进料量分别为 $F_{B0}$ 和 $F_{A0}$ ,单位为mol/s,反应器内有效体积为 $V/m^3$ ,催化剂床层高度为 $L_b/m$ ;

[0014] 依据平推流反应器数学模型,根据硫化物B的物料平衡关系可以推导出下式:

[0015]  $F_{B0} dX_B = -r_B dV \quad (3)$

[0016]  $X_B$ 为脱硫率,及 $dV = Adx = S_0 \varepsilon dx$ ,  $F_B = F_{B0} (1 - X_B)$ ,可推导得到 $F_A \sim F_D$ 在催化剂床层不同高度处变化情况的数学表达式分别为:

[0017] 
$$\frac{dF_A}{dx} = S_0 \varepsilon \cdot r_A \quad (4)$$

[0018] 
$$\frac{dF_B}{dx} = S_0 \varepsilon \cdot r_B \quad (5)$$

[0019] 
$$\frac{dF_C}{dx} = -\frac{dF_B}{dx} \quad (6)$$

[0020] 
$$\frac{dF_D}{dx} = -\frac{dF_B}{dx} \quad (7)$$

[0021] 其中, $r_A = -k_A C_{AS}^m C_{BS}^n$ ,  $r_B = -k_B C_{AS}^m C_{BS}^n$ ,  $r_A = 2r_B$ ,且 $F_B = Q_B C_B$ ,则可推导得到 $C_B$ 的数学表达式为:

[0022] 
$$\frac{dC_B}{dx} = \frac{S_0 \varepsilon}{Q} \cdot r_B \quad (8)$$

[0023] 边界条件:

[0024] 当 $x=0$ 时, $C_A = C_{A0}$ ,  $C_B = C_{B0}$ ,  $C_C = 0$ ,  $C_D = 0$

[0025] 当 $x=L_b$ 时, $C_A = C_{Af}$ ,  $C_B = C_{Bf}$ ,  $C_C = C_{Cf}$ ,  $C_D = C_{Df}$ ;

[0026] (D) 建立所述方程式(2)中的 $P_A$ 与 $F_A$ 之间的关系式,具体公式如下:

$$[0027] \quad \frac{P_A}{P_T} = \frac{F_A}{F_A + F_D} \quad (9)$$

[0028] 其中,  $P_T$  为操作压力,  $P_A$  为氢气分压,  $F_A$ 、 $F_D$  分别是氢气与气相产物的气体流量, 通过联立上述方程式, 在已知反应器入口处浓度  $C_{A0}$ 、 $C_{B0}$ , 计算得到微气泡大小一定时体系实际  $C_A$  以及  $C_B$  的大小以体现微气泡大小对加氢脱硫反应效果的影响;

[0029] 上述公式中,  $H_A$ -亨利系数,  $\text{MPa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ;

[0030]  $P$ -操作压力,  $\text{atm}$ ;

[0031]  $a$ -气-液相界面面积,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ;

[0032]  $a_S$ -液-固相界面面积,  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ;

[0033]  $n, m$ -反应级数;

[0034]  $F$ -摩尔流量,  $\text{mol/s}$ ;

[0035]  $Q$ -体积流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;

[0036]  $P$ -压力,  $\text{Pa}$ ;

[0037]  $V$ -反应器体积,  $\text{m}^3$ ;

[0038]  $r$ -反应速率,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

[0039]  $X$ -转化率, %;

[0040]  $C$ -组分浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;

[0041]  $k$ -反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;

[0042]  $k_G$ 、 $k_L$ 、 $k_S$ ——气侧、液侧、固侧传质系数,  $\text{m/s}$

[0043]  $S_0$ -反应器横截面积,  $\text{m}^2$ ;

[0044]  $\varepsilon$ -床层空隙率;

[0045]  $\phi_G$ -气含率,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ 。

[0046] 在本发明的计算方法中, 先通过步骤 (A) 构建宏观动力学方程, 然后通过后续的步骤 (B) 建立氧气传质速率与反应消耗速率之间的等式关系, 以得到对于整个反应来说最佳的微气泡尺寸, 因为通过大量实践发现, 只有微气泡尺寸大小正好满足氧气传质速率等于氧气在液相的消耗速率时, 其反应状态是最佳的, 然后根据所确定的微气泡尺寸, 来计算  $X_B$ 、 $r_B$ 、 $C_B$ 、气体利用率  $F_A$  等, 如何确定微气泡尺寸的方法之前的专利已有涉及, 属于现有技术, 本发明的关键改进点在于如何利用微气泡尺寸来计算能够表征脱硫效果的  $X_B$ 、 $r_B$ 、 $C_B$ 、气体利用率  $F_A$  等参数。

[0047] 为了计算  $C_B$ , 本发明在步骤 (C) 中构建了液相反应物浓度数学模型, 为了计算气体利用率  $F_A$ , 本发明在步骤 (D) 中构建了  $P_A$  与  $F_A$  之间的关系式。

[0048] 优选地, 作为进一步可实施的方案, 当油品中除了硫化物, 含还有其他杂质时, 公式 (4) - (7) 的数学关系采用以下多组分方程式 (10) - (13) 代替, 具体计算方式如下步骤:

[0049] 多组分加氢脱除效果方程组的建立;

[0050]  $\gamma \text{H}_2 + \text{R} = \text{X} \rightarrow \text{R} + \eta \text{XH}_n$ ;

[0051] 多组分的加氢脱硫数学关系如下所示:

$$[0052] \quad \frac{dF_A}{dx} = S_0 \varepsilon \sum \gamma_i r_{Bi} \quad (10)$$

$$[0053] \quad \frac{dC_{Bi}}{dx} = \frac{S_0 \varepsilon}{Q} \sum r_{Bi} \quad (11)$$

$$[0054] \quad \frac{dC_{Ci}}{dx} = - \frac{dC_{Bi}}{dx} \quad (12)$$

$$[0055] \quad \frac{dF_{Di}}{dx} = - S_0 \varepsilon \sum \eta_i r_{Bi} \quad (13)$$

[0056] 其中,  $B_i$  ( $i=1, 2, 3 \dots$ ) 依次分别指硫化物、氮化物与多环芳烃杂质,  $C_i$  指相应的烷烃产物,  $D_i$  指相应的气体产物。

[0057] 因为在石油中,除了硫化物之外,氮化物、多环芳烃等杂质同样是石油中很重要的一类非烃组分,它既能使某些二次加工过程的催化剂中毒,也影响某些石油产品的安定性。同时也能够被催化加氢脱除,因此为了扩大大发明方案的适用面,本发明的上述公式适用于多组分加氢脱硫的反应情况。

[0058] 本发明还涉及了一种反应器,该反应器采用上述计算方法设计得到。通过上述计算方法设计得到的反应器,更符合实际应用情况,能够将微气泡尺寸控制到最理想的状态,以达到良好的微界面反应效果。

## 附图说明

[0059] 通过阅读下文优选实施方式的详细描述,各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的,而并不认为是对本发明的限制。而且在整个附图中,用相同的参考符号表示相同的部件。在附图中:

[0060] 图1为不同氢油比条件下气泡尺寸  $d_{32}$  对气液相界面积  $a$  的影响;

[0061] 图2为不同氢油比条件下气泡尺寸  $d_{32}$  对液侧传质系数  $k_L$  的影响;

[0062] 图3为不同氢油比条件下气泡尺寸  $d_{32}$  对气侧传质系数  $k_G$  的影响;

[0063] 图4为不同氢油比条件下气泡尺寸  $d_{32}$  对气含率  $Q_G$  的影响;

[0064] 图5为不同氢油比条件下气泡尺寸  $d_{32}$  对宏观反应速率  $r_B$  的影响;

[0065] 图6为不同氢油比条件下气泡尺寸  $d_{32}$  对脱硫率  $X_B$  的影响。

## 具体实施方式

[0066] 这里将详细地对示例性实施例进行说明,其示例表示在附图中。下面的描述涉及附图时,除非另有表示,不同附图中的相同数字表示相同或相似的要素。以下示例性实施中所描述的实施方式并不代表与本公开相一致的所有实施方式。相反,它们仅是与如所附权利要求书中所详述的、本公开的一些方面相一致的装置和方法的例子。

[0067] 在本公开使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本公开。在本公开和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。还应当理解,本文中使用的术语“和/或”是指并包含一个或多个相关联的列出项目的任何或所有可能组合。

[0068] 应当理解,尽管在本公开可能采用术语第一、第二、第三等来描述各种信息,但这些信息不应限于这些术语。这些术语仅用来将同一类型的信息彼此区分开。例如,在不脱离本公开范围的情况下,第一信息也可以被称为第二信息,类似地,第二信息也可以被称为第一信息。取决于语境,如在此所使用的词语“如果”可以被解释成为“在……时”或“当……”

时”或“响应于确定”。

[0069] 下面结合具体的实施例对本发明的技术方案做进一步阐述。

[0070] 本实施例基于本发明的建模方法,针对某企业柴油加氢脱硫的固定床鼓泡反应器及现有的操作工况,研究微界面机组在纯气动条件下反应器内气泡大小对硫化物宏观反应速率的影响。反应器内气泡尺度受反应器结构、物性参数、操作条件影响,其在纯气动操作条件下的调控模型可参考申请人的在先专利CN109684769A。

[0071] 计算条件如下:

[0072] 反应器设计参数:

[0073] 反应器高度 $H_0=8.2\text{m}$ ;反应器横截面积 $S_0=2.0096\text{m}^2$ ;

[0074] 液相密度 $\rho_L=840\text{kg/m}^3$ ;液相的摩尔质量 $M_1=0.1844\text{kg/mol}$ ;

[0075] 操作压力 $P_m=3.6\text{MPa}$ ;

[0076] 柴油流量 $Q_L=17.857\text{t/h}$ ;氢油比 $Q_{\text{oil}}/Q_{\text{H}_2}=260\text{Nm}^3\text{H}_2/\text{m}^3\text{oil}$ 。

[0077] 计算过程包括:

[0078] (A) 构建加氢脱硫宏观反应动力学方程: $-r_B = -\frac{dC_S}{dt} = k_S C_S^n C_{\text{H}_2}^m$  (1),  $k_S$ 为反

应速率常数, $C_S$ 为硫化物浓度, $C_{\text{H}_2}$ 为氢气浓度;

[0079] (B) 当不考虑氢气参与的其它反应时,依据氧气传质速率和反应消耗速率相等的关系,可得如下传质平衡方程式:

[0080]  $k_G a (P_A/H_A - C_{A_i}) = k_L a (C_{A_i} - C_A) = k_S a_S (C_A - C_{AS}) = (1 - \phi_G) (-r_A)$  (2), A~D分别代表 $\text{H}_2$ 、硫化物、相应的脱硫产物烷烃和 $\text{H}_2\text{S}$ ,它们在液相中的浓度分别以 $C_A$ 、 $C_B$ 、 $C_C$ 、 $C_D$ 来表示;

[0081] (C) 构建液相反应物浓度数学模型:假定反应器可近似为平推流反应器,反应物A、B在固体催化剂表面进行反应,A和B的进料量分别为 $F_{B0}$ 和 $F_{A0}$ ,单位为 $\text{mol/s}$ ,反应器内有效体积为 $V/\text{m}^3$ ,催化剂床层高度为 $L_b/\text{m}$ ;

[0082] 依据平推流反应器数学模型,根据硫化物B的物料平衡关系可以推导出下式:

[0083]  $F_{B0} dX_B = -r_B dV$  (3)

[0084]  $X_B$ 为脱硫率,及 $dV = A dx = S_0 \varepsilon dx$ ,  $F_B = F_{B0} (1 - X_B)$ ,可推导得到 $F_A \sim F_D$ 在催化剂床层不同高度处变化情况的数学表达式分别为:

[0085]  $\frac{dF_A}{dx} = S_0 \varepsilon \cdot r_A$  (4)

[0086]  $\frac{dF_B}{dx} = S_0 \varepsilon \cdot r_B$  (5)

[0087]  $\frac{dF_C}{dx} = -\frac{dF_B}{dx}$  (6)

[0088]  $\frac{dF_D}{dx} = -\frac{dF_B}{dx}$  (7)

[0089] 其中, $r_A = -k_A C_{AS}^m C_{BS}^n$ ,  $r_B = -k_B C_{AS}^m C_{BS}^n$ ,  $r_A = 2r_B$ ,且 $F_B = Q_B C_B$ ,则可推导得到 $C_B$ 的数学表达式为:

[0090]  $\frac{dC_B}{dx} = \frac{S_0 \varepsilon}{Q} \cdot r_B$  (8)



[0091] 边界条件:

[0092] 当 $x=0$ 时,  $C_A=C_{A0}, C_B=C_{B0}, C_C=0, C_D=0$

[0093] 当 $x=L_b$ 时,  $C_A=C_{Af}, C_B=C_{Bf}, C_C=C_{Cf}, C_D=C_{Df}$ ;

[0094] (D) 建立所述方程式(2)中的 $P_A$ 与 $F_A$ 之间的关系式,具体公式如下:

$$[0095] \quad \frac{P_A}{P_T} = \frac{F_A}{F_A + F_D} \quad (9)$$

[0096] 其中,  $P_T$ 为操作压力,  $P_A$ 为氢气分压,  $F_A$ 、 $F_D$ 分别是氢气与气相产物的气体流量, 通过联立上述方程式, 在已知反应器入口处浓度 $C_{A0}$ 、 $C_{B0}$ , 计算得到微气泡大小一定时体系实际 $C_A$ 以及 $C_B$ 的大小以体现微气泡大小对加氢脱硫反应效果的影响。

[0097] 另外, 本发明对于油品加氢脱硫工艺具体微气泡尺寸与各个关键脱硫效果参数的影响关系进行了模拟, 具体结果参见图1~6所示。

[0098] 图1为不同氢油比条件下气泡尺寸 $d_{32}$ 对气液相界面面积 $a$ 的影响, 具体关系式为:

$$a = \frac{6\nu_G}{\nu_{32}d_{32}},$$

该公式之前专利已有涉及, 由图1可知, 当氢油比条件一定时, 体系气泡尺寸的减小有利于气液相界面面积的增加。当然, 这也与体系气含率增大有关。

[0099] 图2为不同氢油比条件下气泡尺寸 $d_{32}$ 对液侧传质系数 $k_L$ 的影响, 关系式为

$$k_L = 2\sqrt{\frac{D_L\nu_S}{\pi d_{32}}},$$

该公式之前专利已有涉及, 图3为不同氢油比条件下气泡尺寸 $d_{32}$ 对气侧传质系数 $k_G$ 的影响, 关系式为 $k_G = -\frac{d_{32}}{6t_{32}} \ln \left\{ \frac{6}{\pi^2} \exp \left( -\frac{D_G \pi^2 t_{32}}{(d_{32}/2)^2} \right) \right\}$ , 该公式之前专利已有涉及, 由图2-3可知, 体系气侧和液侧体积传质系数均随气泡直径的减小而增大; 尤其是当气泡尺度由毫米级减小至微米级时, 该变化趋势较为显著。因此, 减小体系气泡大小有利于体系体积传质系数的增加。

[0100] 图4为不同氢油比条件下气泡尺寸 $d_{32}$ 对气含率 $Q_G$ 的影响, 关系式为 $\phi_G = \frac{\nu_G}{\nu_{32}}$ , 该公式之前专利已有涉及, 图4表明, 在其它条件不变时, 当气泡由毫米级减小至微米级时, 体系气含率将大幅增加。在实际生产过程中, 反应器内气含率不应过高。一般情况下, 反应器内气含率不应超过0.5, 由图4可知此时反应器内气泡直径不应小于0.3mm。

[0101] 图5和图6反映了油品加氢脱硫反应体系中气泡大小对加氢反应宏观反应速率和转化率的影响。图5的关系式为:  $r_B = k_B C_{AS} C_{BS}$ , 图6的关系式为:  $X_S = \frac{C_{B0} - C_{Bf}}{C_{B0}}$ , 前面内容有阐述。

[0102] 图5表明, 当体系气泡尺度由毫米级减小至微米级时, 不同氢油比条件下的宏观反应速率增大的趋势均呈先显著后缓慢、宏观反应速率差异逐渐小的特征。因此, 当将气泡尺度减小至微米级时, 反应器内中间产物的累积量减少, 反应选择性提高。

[0103] 由图6可知, 当其它条件不变时, 硫化物转化率随体系中气泡尺度的减小而增大。在给定的条件下, 若要达到国六标准, 即产品硫含量小于10ppm, 氢油比为100、150、200、250、300时 $d_{32}$ 分别不能大于4.7mm、6.3mm、7.6mm、8.7mm、9.8mm。这表明, 在目前的条件下, 单就提高脱硫率而言, 将气泡尺度过度减小无实际意义。

[0104] 虽然在本发明的方案中并没有涉及到 $d_{32}$ ,但是可见方案中出现的诸多重要参数均是和 $d_{32}$ 有一定关联性的,只是因为与 $d_{32}$ 的计算关系之前专利均涉及过,因此该专利方案中并没有过多涉及,本发明的方案重点在于如何利用 $d_{32}$ 来对加氢脱硫效果的关键参数进行计算,以达到对反应器优化设计的目的,尤其是如何针对特定的油品加氢脱硫工艺的效果进行评价的方法,是现有技术中所未涉及过的。

[0105] 由图1~6的结果可知,当给定生产指标(如脱硫率、氢气利用率等)时,采用本方案所采用的计算方法可以确定固定床油品加氢脱硫微界面反应体系中最经济的气泡大小。理论计算结果表明,当其它条件一定时,减小体系气泡大小有利宏观反应速率及脱硫率、氢气利用率的提升。当气泡减小至一定数值后,继续减小气泡尺度对于指标的进一步改善作用有限。

[0106] 以上所述仅为本公开的较佳实施例而已,并不用以限制本公开,凡在本公开的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本公开保护的范围之内。

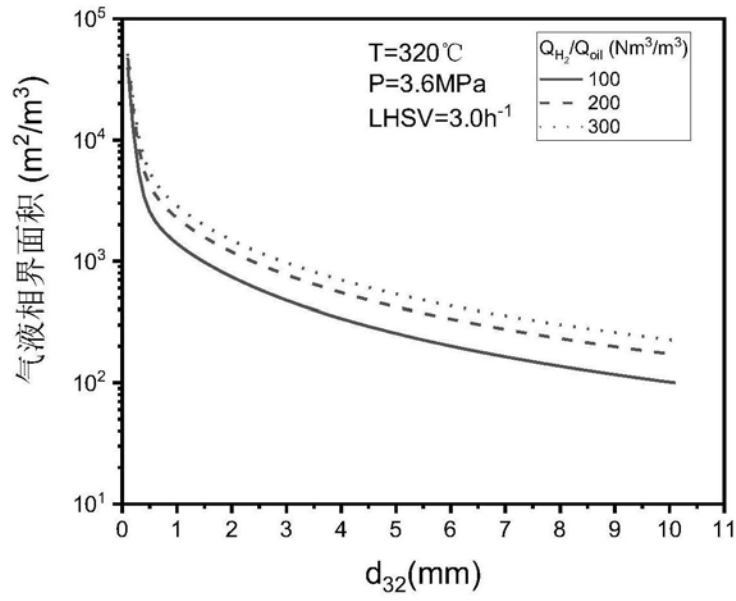


图1

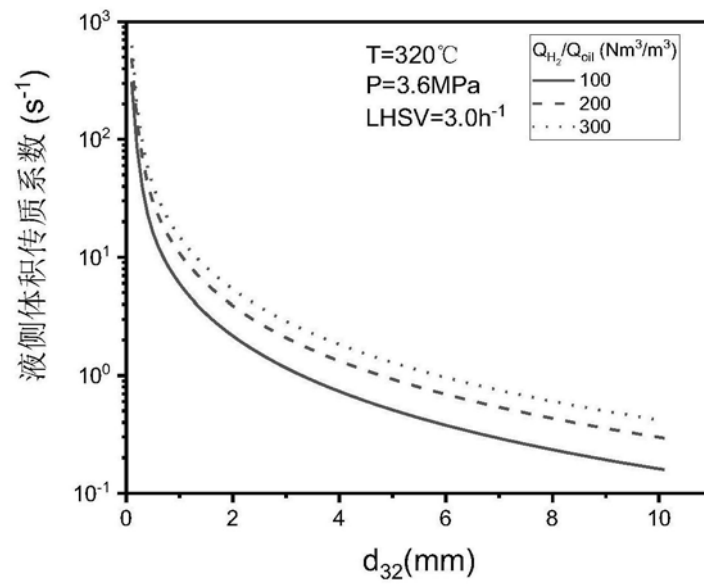


图2

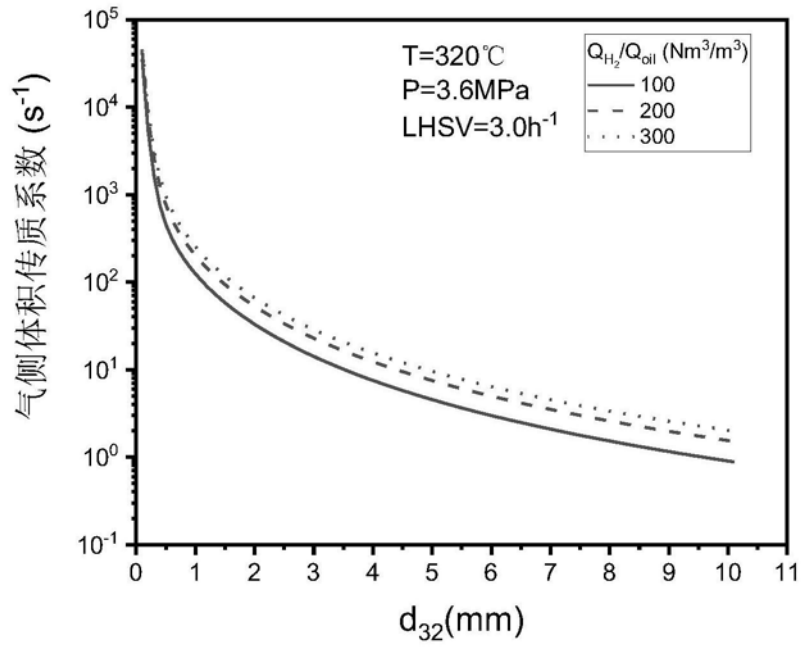


图3

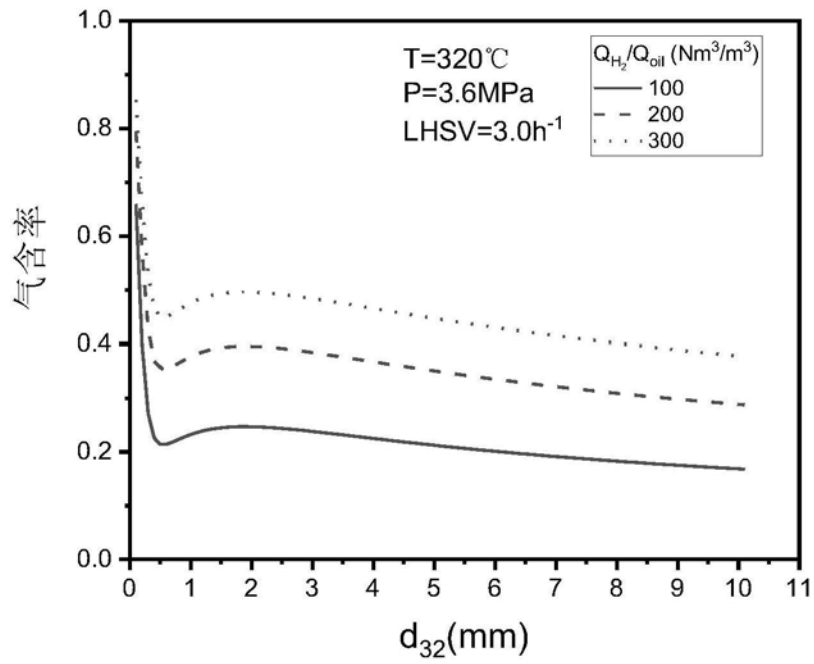


图4

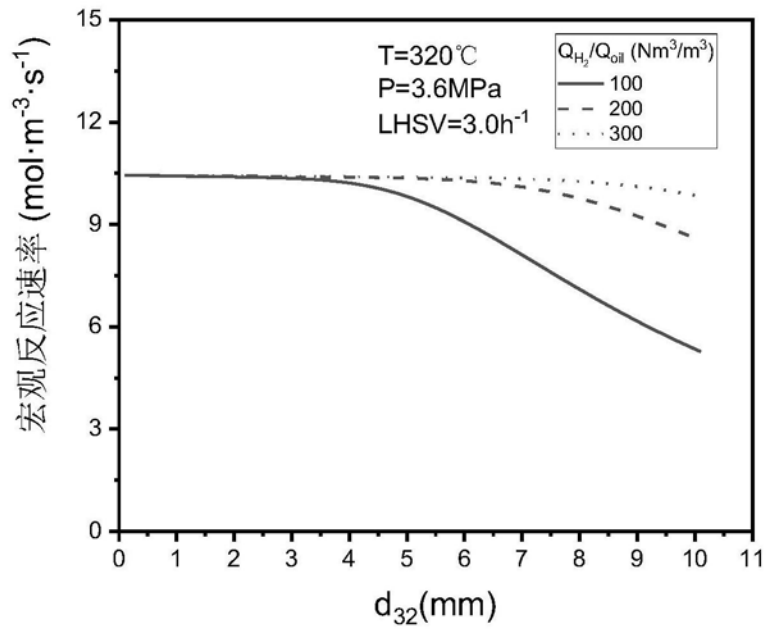


图5

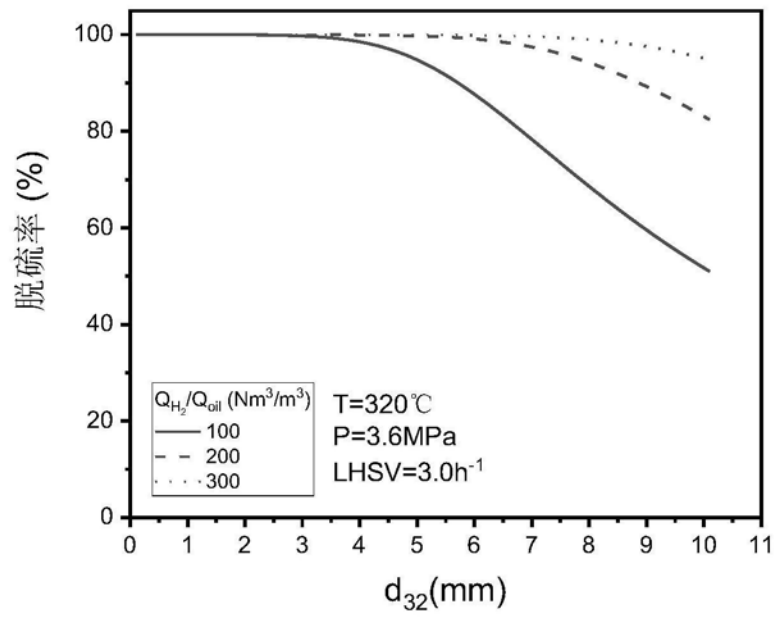


图6