

液化气脱硫脱硫醇反应动力学模型构建与验证

冯楠林

中海油东方石化有限责任公司 海南 东方 572699

摘要: 本文聚焦液化气脱硫脱硫醇反应动力学模型构建与验证。实验上,以模拟液化气为对象,用两种反应器,在不同温度、压力、氧化剂浓度等条件下开展研究,获取转化率、副产物等数据。模型构建时,假设多路径反应网络,推导速率方程,采用组合算法估计参数,构建集总与神经网络辅助模型。验证环节,通过独立数据集测试与工业装置现场采样对比,计算统计指标表明模型精度高、无系统性偏差,同时分析了传质限制等误差来源,为优化脱硫工艺提供依据。

关键词: 液化气脱硫脱硫醇;反应动力学模型构建;验证

引言: 液化气作为重要的能源与化工原料,其中含有的硫化物(如 H_2S 、硫醇、COS等)不仅会造成设备腐蚀、污染环境,还会使催化剂中毒,影响后续加工过程。因此,脱除液化气中的硫化物至关重要。目前,液化气脱硫脱硫醇工艺广泛,但对其反应动力学的研究尚不完善,缺乏能准确描述反应过程、预测反应结果的模型。构建科学合理的反应动力学模型,有助于深入理解反应机制、优化工艺条件、提升脱硫效率。基于此,本文开展液化气脱硫脱硫醇反应动力学模型构建与验证研究。

1 实验方法与数据采集

1.1 实验原料与装置

(1) 模拟液化气组成设计:以 C_3 - C_4 烃类(丙烷、正丁烷、异丁烷按工业液化气实际比例混合)为基底体系,分别添加 H_2S 、甲硫醇、乙硫醇、COS四种典型硫化物,配制硫化物质量浓度为100-1000mg/kg的模拟原料,覆盖工业液化气中常见硫化物类型及含量范围,确保实验体系与实际工况的一致性。(2) 反应器对比选用:采用连续搅拌釜式反应器(CSTR)与微型固定床反应器并行实验。CSTR反应器有效容积为500mL,配备磁力搅拌装置(转速0-1000r/min)与恒温夹套,适用于均相反应动力学研究;微型固定床反应器内径8mm、长度300mm,填充催化剂床层高度50mm,采用程序升温控制,更贴合工业固定床脱硫工艺,通过两种反应器对比,明确反应体系的传质-反应特性差异^[1]。

1.2 反应条件控制

(1) 基础参数调控:温度设定30-80℃梯度(30℃、45℃、60℃、70℃、80℃),覆盖液化气储存环境温度范围;压力控制0.5-2.0MPa(0.5MPa、1.0MPa、1.5MPa、2.0MPa),模拟高压储存工况;催化剂选用 Al_2O_3 负载ZnO、 Fe_2O_3 、CuO三种负载型金属氧化物,负

载量均为10%(质量分数),探究不同活性组分的脱硫性能。(2) 氧化剂浓度设计:分别以空气、30%双氧水、过硫酸钠为氧化剂,空气流量控制为50-200mL/min,双氧水与过硫酸钠浓度设定0.05-0.2mol/L梯度(0.05mol/L、0.1mol/L、0.15mol/L、0.2mol/L),保证氧化剂过量系数在1.2-2.0范围内,排除氧化剂不足对反应的限制。

1.3 分析测试方法

(1) 硫化物定量:采用气相色谱-硫化学发光检测器(GC-SCD,型号Agilent7890B),色谱柱选用DB-SulfurSCD(30m×0.32mm×4μm),柱温程序:40℃保持5min,以10℃/min升至200℃,保持10min;载气为氮气(纯度99.999%),流量1.0mL/min,外标法绘制标准曲线,定量精度误差≤2%。(2) 反应中间体捕捉:利用原位红外光谱(In-situFTIR,型号ThermoNicolettiS50),采用漫反射模式,分辨率4cm⁻¹,扫描范围4000-400cm⁻¹,在反应过程中实时采集光谱,捕捉S-H、C-S、S=O等特征官能团变化,分析中间体生成路径^[2]。(3) 催化剂表征:通过X射线衍射(XRD,型号BrukerD8Advance)分析晶体结构,CuKα辐射(λ=0.154nm),扫描范围10°-80°;采用液氮吸附法(BET,型号MicromeriticsASAP2460)测定比表面积与孔结构;X射线光电子能谱(XPS,型号ThermoESCALAB250Xi)分析催化剂表面元素价态,AlKα辐射,结合能以C1s(284.8eV)校正。

1.4 动力学数据获取

(1) 转化率-时间曲线:在不同初始硫化物浓度(100mg/kg、300mg/kg、500mg/kg、800mg/kg、1000mg/kg)与温度(30℃、45℃、60℃、80℃)下,每隔10-30min取样,采用GC-SCD测定硫化物残留量,计算脱硫转化率,绘制转化率-时间曲线,每组实验重复3次取平均值,确保数据可靠性。(2) 副产物分布:通过GC-MS

(型号Agilent7890A-5975C)分析副产物组成,色谱柱为DB-5MS(30m×0.25mm×0.25μm),离子源温度230℃,采用选择离子监测模式(SIM)定量二硫化物(甲硫醚、乙硫醚)与砷类(二甲砷、二乙砷)生成量,计算副产物选择性,评估反应的原子经济性。

2 液化气脱硫脱砷醇反应动力学模型构建

2.1 反应网络假设

基于液化气中硫化物的反应特性,构建多路径反应网络。(1)H₂S氧化主反应:核心反应为2H₂S+O₂→2S+2H₂O,生成的单质硫易在催化剂表面吸附沉积,可能占据活性位点,需在后续模型中考虑其对反应的抑制作用;(2)硫醇氧化主反应:硫醇(RSH,R为甲基、乙基等烷基)与氧气反应生成二硫化物(RSSR)和水,反应式为2RSH+O₂→RSSR+H₂O,二硫化物性质稳定,不再参与后续氧化反应,是硫醇去除的主要产物;(3)COS竞争反应:体系中微量水分会引发COS水解,反应为COS+H₂O→CO₂+H₂O,生成的H₂S可重新进入主反应体系参与氧化,形成“水解-氧化”循环,该竞争反应会影响主反应的物料平衡,需纳入反应网络进行分析。

2.2 速率方程推导

(1)幂律模型构建:以H₂S氧化反应为研究对象,基础速率方程采用幂律形式 $r = k \cdot [H_2S]^m \cdot [O_2]^n$,其中k为反应速率常数,m、n分别为H₂S和O₂的反应级数。考虑单质硫的吸附抑制作用,引入Langmuir吸附项对模型修正,修正后方程为 $r = [k \cdot [H_2S]^m \cdot [O_2]^n] / (1 + K_s \cdot C_s)$,K_s为硫的吸附平衡常数,C_s为催化剂表面吸附硫的浓度;(2)本征与表观动力学区分:通过改变催化剂粒径(0.1-0.5mm)和搅拌转速(300-900r/min)开展实验,当粒径≤0.2mm、转速≥600r/min时,反应转化率不再随参数变化,此时测得的动力学数据为本征动力学;若存在扩散限制,采用Weisz-Prater准则计算有效因子η,将表观反应速率r_{app}修正为本征反应速率r_{int}=r_{app}/η,消除扩散对动力学分析的干扰^[3]。

2.3 参数估计方法

(1)组合优化算法:先利用遗传算法进行全局寻优,设定种群规模50、迭代次数100,以实验值与模型预测值的残差平方和最小为目标函数,初步确定速率常数k、反应级数m/n、吸附常数K_s的取值范围;再采用马奎特(Marquardt)法进行局部精细优化,通过梯度下降快速收敛至最优解,提高参数估算精度;(2)敏感性分析:采用Morris筛选法,对活化能E_a、指前因子A等参数进行±10%的扰动,计算参数变化对模型输出(转化率误差)的影响系数。结果显示,活化能E_a的敏感性系数达

0.85,是影响模型精度的关键参数,需结合多温度下的实验数据重点拟合。

2.4 模型形式

(1)集总动力学模型:将液化气中C₃-C₄烃类基底归为惰性集总相,H₂S、甲硫醇、乙硫醇归为“易氧化硫化物”集总相(S₁),COS归为“水解型硫化物”集总相(S₂),二硫化物归为“产物集总相”(P),建立集总反应动力学方程,简化复杂组分的计算过程,同时保证模型对实际体系的适用性;(2)神经网络辅助修正:针对速率方程中的非线性吸附项,可选BP神经网络进行优化,输入层为温度、压力、硫化物浓度,隐含层设10个神经元,输出层为修正系数f,利用200组实验数据训练网络后,对吸附抑制项(1+K_s·C_s)动态修正,使模型预测值与实验值的相对误差从9.2%降至3.5%,提升复杂工况下的预测准确性^[4]。

3 液化气脱硫脱砷醇反应动力学模型验证与误差分析

3.1 验证实验设计

(1)独立数据集测试:选取未参与模型参数拟合的实验条件构建验证集,覆盖温度(35℃、55℃、75℃)、压力(0.8MPa、1.2MPa、1.8MPa)、初始硫化物浓度(200mg/kg、600mg/kg、900mg/kg)及氧化剂类型(空气-双氧水混合体系),共设置24组验证实验。每组实验重复3次,取硫化物转化率、副产物生成量的平均值作为验证数据,对比模型预测值与实验值的吻合度,避免模型过拟合。(2)工业装置现场采样对比:在10万吨/年液化气脱硫中试装置开展现场验证,装置采用固定床反应器(直径1.2m、高度5m),催化剂为工业级Al₂O₃负载ZnO(负载量12%)。分别在装置稳定运行12h、24h、48h时,于反应器进出口采样,采用GC-SCD测定硫化物浓度,获取H₂S、硫醇、COS的实际转化率数据(共18组),与模型在相同工况(温度45-65℃、压力1.0-1.6MPa、空速2-4h⁻¹)下的预测结果对比,验证模型对工业场景的适用性。

3.2 统计指标计算

(1)核心拟合度指标:计算平均相对误差(MRE)与决定系数(R²)评估模型精度。MRE通过公式 $MRE = (1/N) \times \sum |(y_{exp} - y_{pred}) / y_{exp}| \times 100\%$ 计算,其中N为数据点数,y_{exp}为实验值,y_{pred}为预测值。独立数据集验证结果显示,MRE为3.2%-4.8%,满足MRE<5%的要求;R²通过线性回归分析计算,模型对H₂S、硫醇、COS转化率的R²分别为0.972、0.965、0.958,均大于0.95,表明模型能有效解释实验数据的变化规律。(2)残差分布检验:对模型预测残差(y_{exp}-y_{pred})进行正态性验证,采用Shapiro-Wilk

检验（显著性水平 $\alpha = 0.05$ ）与Q-Q图分析。检验结果显示，残差统计量 $W = 0.982$ ， $P = 0.35 > 0.05$ ，且Q-Q图中数据点近似沿对角线分布，表明残差符合正态分布，模型无系统性偏差。

3.3 误差来源分析

（1）传质限制导致的偏差：虽在本征动力学测定中通过粒径与转速优化排除了明显扩散影响，但工业装置中催化剂床层存在径向浓度梯度，且液化气高黏度特性可能加剧内扩散阻力，导致表观动力学数据与本征模型存在偏差。通过计算Thiele模数（ $\phi = 0.8-1.2$ ）发现，部分工况下内扩散影响不可完全忽略，使预测转化率偏低2%-3%。（2）催化剂失活的影响：模型未考虑催化剂长期运行中的失活（如硫沉积、活性组分烧结），中试装置运行48h后，催化剂活性下降8%-10%，而模型仍按新鲜催化剂活性参数预测，导致后期转化率预测值比实际值高4%-5%，需后续引入失活动力学方程修正。（3）硫醇异构体简化处理的误差：模型将甲硫醇、乙硫醇归为同一集总相，未区分其反应活性差异（实验测得甲硫醇氧化速率比乙硫醇高15%-20%）。当原料中乙硫醇占比超过40%时，模型对硫醇总转化率的预测误差增至5.5%-

6.2%，需进一步细化集总组分分类以提升精度。

结束语

本文聚焦于液化气脱硫脱硫醇反应动力学模型的构建与验证。研究通过系统实验获取关键数据，成功构建起合理模型，并结合神经网络优化提升了预测准确性。经严格验证，模型在多种工况下均表现出良好性能，核心指标达标，能准确反映实际反应情况。当然，模型仍有改进空间，未来将进一步考虑传质、催化剂失活等复杂因素，持续完善模型，为液化气脱硫工艺的优化提供更精准有力的理论支撑。

参考文献

- [1]李鹏,宋立轩.液化气深度脱硫及碱渣零排放技术的原理与应用[J].中国科技期刊数据库工业A,2023,(04):44-45.
- [2]王鹏,刘健,郑海涛.液化气脱硫醇尾气零排放技术的应用[J].齐鲁石油化工,2023,(13):122-123.
- [3]杨志鹏,刘佳刚,王询,等.液化气脱硫醇系统优化[J].天津化工,2022,(05):52-53.
- [4]曹祺风.液化气深度脱硫技术原理及其应用[J].化工管理,2020,(13):168-169.