

研究论文

Athabasca 油砂沥青中重组分的分子模拟

高金森 徐春明
(石油大学重质油加工
国家重点实验室,
北京 102249)

Luba S. KOTLYAR
(加拿大国家研究院, 安大
略省渥太华 K1A 0R6,
加拿大)

Keng H. CHUNG
(加拿大合成油有限公司
埃德蒙顿研究中心,
阿尔伯特省埃德蒙顿
T6N 1H4, 加拿大)

摘 要 利用分子模拟技术对加拿大 Athabasca 油砂沥青超临界萃取分馏残渣组分的化学分子结构进行了研究, 首先选用长度不同的桥链构建了其三维平均结构, 然后采用分子力学 (MM) 和分子动力学 (MD) 方法得到能量最低也即最稳定的构象。研究发现, 即使分子的二维结构相同, 其三维结构差别也很大, 由此可见仅用二维模型来表征重质油大分子的结构和物理化学性质远远不够。另外, 分子模拟还可以预测沥青质残渣中最有可能存在的桥链长度。Athabasca 沥青残渣组分中长度为 C5 到 C7 的桥链存在的可能性最大, 而 C1 和 C2 桥链则由于其总能量相对较高, 存在的可能性较小。

关键词 分子模拟 重组分 桥链 分子结构 分子力学 分子动力学

中图分类号 TE 622.9 O6-04

文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2003)01-0009-09

MOLECULAR MODELLING OF HEAVY COMPONENTS
PRESENT IN ATHABASCA BITUMEN PITCH

GAO Jinsen and XU Chunming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Luba S. KOTLYAR

(National Research Council of Canada,
Ontario K1A 0R6, Canada)

Keng H. CHUNG

(Syncrude Canada Ltd., Edmonton Research Center,
Edmonton, Alberta T6N 1H4, Canada)

Abstract Based on the postulated 2D average molecular unit structures proposed by Zhao *et al.*, 3D conformations for the end-cuts of Athabasca bitumen pitch in Canada were created using polymethylene bridges with different lengths by the Computer Aided Molecular Design (CAMD) method. Molecular Mechanics (MM) and Molecular Dynamics (MD) computations were carried out on these conformations to determine the lowest energy structures and hence the most stable conformations. The 3D conformations and the total energy of the target molecules were intimately related. It was found that the equivalent conformations in three dimensions were quite varied even though the two-dimensional structure remained exactly the same. This meant that simple 2D structures of macromolecules could not adequately represent their structural, physical and chemical properties. The most likely polymethylene bridge lengths within the pitch end-cut molecules were estimated from the CAMD results; a value in the range of C4 to C6 was most likely. The probability of C1 and C2 bridges was less because their total energies were comparatively high.

Keywords molecular simulation, heavy components, polymethylene bridges, molecular conformation, molecular mechanism, molecular dynamics

2001-03-26 收到初稿, 2002-01-31 收到修改稿。

联系人及第一作者: 高金森, 男, 39岁, 博士, 教授。

Received date: 2001-03-26.

Corresponding author: GAO Jinsen. E-mail: jsgao@www.

bjpetu.edu.cn

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

引 言

对重质油化学特性的充分认识, 成为合理利用重质油的关键. 为此, 人们在重质油特征化方面进行了大量的研究工作, 并取得了显著的成果^[1, 2]. 20 世纪 90 年代初得以迅速发展的分子模拟技术在药物分子设计、新材料设计、高分子合成等许多领域已成为一种十分重要的方法和工具, 它不仅能够提供定性的描述, 而且能模拟出分子体系的一些结构和性能的定量关系, 以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为, 进而模拟分子体系的各种物理化学性质. 尽管使用分子模拟来得到大分子和聚合物的构象及其势能这一方法众所周知, 但在这方面所做的绝大部分工作主要集中在生物大分子和新功能材料聚合体上, 而近几年中在木材和化石能源方面也展开了一些研究, 如对木质纤维素^[3]、煤^[4~8]、石油渣油及沥青质以及 Athabasca 油砂沥青质的丙酮抽提物也相继展开了调查研究^[9~11].

本文利用分子模拟技术对加拿大 Athabasca 油砂沥青超临界萃取馏分残渣的化学分子结构进行了研究, 构建了具有不同长度桥链的残渣组分的三维 (3D) 平均结构, 并采用分子力学 (MM) 和分子动力学 (MD) 方法得到最稳定的三维分子结构. 研究发现, 即使分子的二维 (2D) 结构相同, 其三维结构也差别很大, 这意味着仅用二维模型来表征大分子的结构和物理化学性质远远不够, 同时也显示了分子模拟对大分子结构特征化的重要性.

1 基础数据

要研究重质油的化学组成, 最重要的是要对它进行分离并进行特征化. 目前最为有效的分离方法是超临界萃取 (SCFE) 分离技术^[1, 2]. 它采用的溶剂是正戊烷, 在萃取过程中, 随着萃取条件的逐渐变化, 可将重质油分离成一系列窄馏分, 这些窄馏分的分子量和复杂性逐渐增加. 在严格的 SCFE 条件下, 经过完全萃取后, 剩下不溶于正戊烷的馏分则包含了重质油中绝大多数金属、氮和含碳量最高的渣油. 对该组分进行分析表明, 与传统正戊烷溶剂法所得不溶沥青质组分的组成与特性十分相似. 也就是说, 该组分是原料油中导致催化剂最快失活和生成高焦炭的部分. 文献 [12] 已对 SCFE 残渣部分进行了详细分析, 得到了该组分的二维平均结构参数, 该结构包含 3 个结构单元, 每个结构

单元包含 10 个芳香环与一些环烷环, 各结构单元之间由饱和烃和硫化物连接, 见表 1、表 2 和图 1.

Table 1 Elemental analysis for Athabasca pitch end-cut

C/ % (mass)	H/ % (mass)	N/ % (mass)	S/ % (mass)	O/ % (mass)	M_n
80.6	8.1	1.1	7.6	1.9	3137

Table 2 Structural parameters for Athabasca pitch end-cut

f_a	H_{ar}/C_A	n	C_a	C_{AP}	C_i	C_f	R_A	R_N	M
0.44	0.45	2.9	8.5	14.6	18.1	9.5	10	3.6	6.3

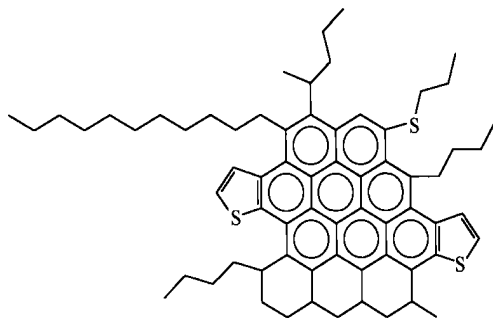


Fig. 1 2D structure for average molecular unit of Athabasca pitch end-cut

本研究以这一平均结构为基础, 利用分子模拟技术构建了 Athabasca 沥青残渣组分的平均分子三维结构, 并采用 MM 和 MD 方法得到了最稳定的构象. 分子结构三维化深刻反映了分子大小、构象及其形状等特性, 而这些特性决定了该分子的反应活性. 在构建平均分子三维结构时, 任意选取连接两个芳香核的聚亚甲基桥链的长度为 1 个碳 (C1) 到 22 个碳 (C22) 之间. 本研究利用计算化学软件 HyperChem 6.0 完成. 首先由 MM 方法, 使用变梯度法和最速下降法得到所建分子几何结构最优的分子三维结构, 然后进行 MD 计算, 得到能量全局最低的三维最优结构.

应该指出, 本研究进行的 MD 模拟是单分子模拟, 与一般的多分子系统的 MD 方法有所差别. 对于大分子来说, 在寻求分子三维结构总势能最低时, 由于分子结构较大, 得到的往往是局部的总势能最低点, 也就是计算时进入了一个局部的势能谷, 而不是整个分子的总势能最低. 因此在利用 MM 法建立大分子的最优三维结构时必须用 MD 方法计算, 给分子“加热”到较高的温度, 让其分子结构在较高温度下充分舒展和松弛, 然后再“冷

却”下来,进行最优结构计算,这样就可以使其总势能的计算跳出局部总势能谷,越过局部势能垒,达到全局能量最低点,获得三维最优结构.但是,由于分子间的相互作用,同一物质在单分子状态下与多分子状态或溶剂中的构象会有较大的差异,而多分子状态或溶剂中的构象会更接近于实际情况.考虑到所研究的分子较大,结构较复杂,在多分子状态或溶剂中的状态也比较复杂,作为研究的开始,先对单分子进行模拟研究,以得到许多重要的基础信息和数据.

2 分子动力学计算约定

在进行 MD 计算时,一些参数如搜寻时间(run time, t_R)和模拟温度(T_S)对得到分子能量全局最低点及其优化的分子构象有重要影响.MD 计算所需搜寻时间主要取决于目标分子的大小,对于相对分子质量为 3000 左右的分子,如本研究对象——Athabasca 油砂沥青的残渣组分,采用 100 ps 的搜寻时间较为合适.当然,对工作站来说搜寻时间不是主要问题,然而对于微机系统,寻找到获得全局最低能量所需最短的搜寻时间十分必要.图 2~图 5 列出了采用 C1、C12 和 C22 作桥链的 Athabasca 沥青残渣分子的总能量(E_t)、van der Waals 能(E_{vdW})、分子表面积(A_M)和分子体积(V_M)随搜寻时间的变化曲线.可以看出,在各种长度的桥链情况下,搜寻时间为 22~30 ps 即可获得实际能量最小的分子构象.

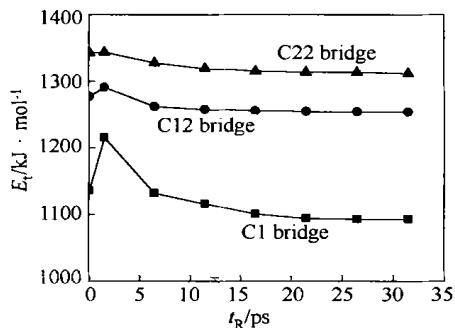


Fig 2 Variation of total energy with run time

由于目标分子的尺寸较大,为确保 MD 计算过程中有良好的收敛性,搜寻的时间步长(t_s)必须足够小.本研究发现 t_s 为 0.001 ps 和 0.0001 ps 并无多大区别.但模拟温度(T_S)必须足够高,以确保大分子构象的松弛和克服形成更稳定分子构

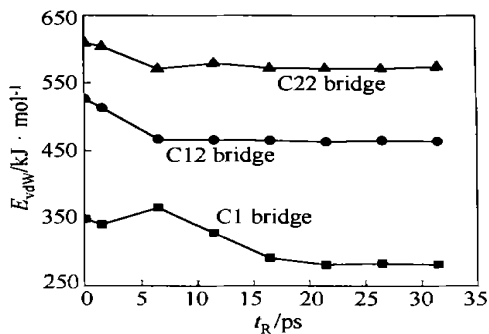


Fig 3 Variation of van der Waals energy with run time

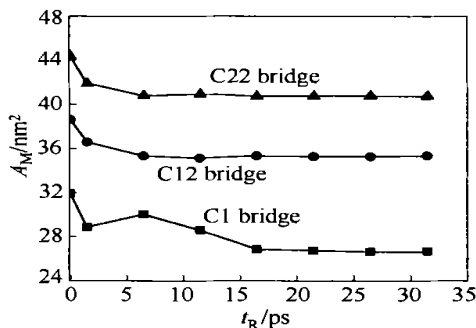


Fig 4 Variation of surface area with run time

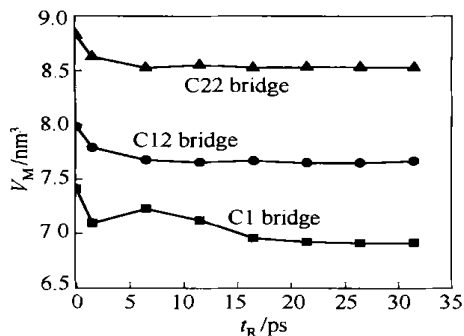


Fig 5 Variation of volume with run time

象所需越过的能垒.研究发现,对于以 C1 为桥链的分子, T_S 为 700 K 和 1000 K 并无多大区别.因此,MD 计算取 $t_R = 30$ ps、 $T_S = 1000$ K 和 $t_s = 0.001$ ps.

3 结果和讨论

Athabasca 沥青质中连接两芳香结构单元的 LPB 主要在 C1~C22 之间^[13].本研究选取连接两芳香结构单元的 LPB 的变化范围为 C1~C22 之间,总共尝试了 14 种不同的 LPB 值的桥链,得到分子三维结构图,同时对这些 LPB 又分别构建了具有同一 LPB 值但因聚亚甲基桥链构型不同而具有不同结构的分子三维构象.根据上述过程,采用

MM 和 MD 来获得这些分子的三维结构图。例如, 图 6 和图 7 显示了在真空条件下以 C2 和 C5 为桥链的不同分子构象。桥链的立体结构对分子三维构象的影响和 LPB 值对分子最小能量的影响可通过下面的研究加以推测。

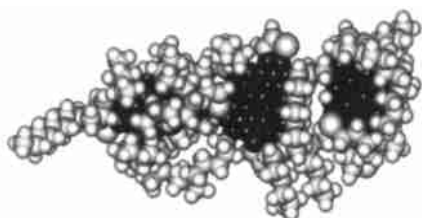


Fig. 6 3D conformation of pitch end-cut molecule with C2 bridge

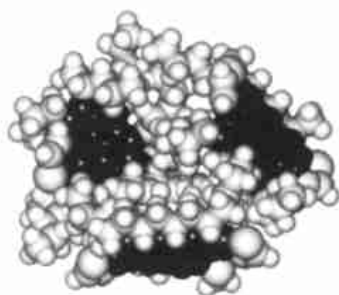


Fig. 7 3D conformation of pitch end-cut molecule with C5 bridge

3. 1 桥链立体结构对分子三维构象的影响

十分明显, 对于具有长桥链的分子可以构建出更多的三维构象, 这主要是由于随着桥链的增长桥链的空间结构也变化多端。拥有相同的 LPB 值但却

具有不同结构桥链的同一分子的三维结构在分子构型、尺寸和分子能量及特性方面有着较大差异。这里分别选取以 C4、C7、C9 和 C15 为桥链的不同三维分子构象来显示桥链结构对分子三维结构的影响。

表 3 列出了这些分子结构的总能量 (E_t) 和单个能量值, 由此可看出单个能量中对 E_t 影响最大的一项。在键合能中, 扭曲能 (E_{Tor}) 的影响最大, 随着分子三维构象的变化, 弯曲能 (E_B) 对 E_t 也产生了较大的影响, 但伸展能 (E_S) 则相应保持稳定。这些影响可通过分子内侧链和芳香核之间相对位置的变化来解释。在非键合能中, 只有 E_{vdW} 表现出较大的变化。这主要是由于芳香片的调整和侧链的重新排布所致, 紧凑的三维分子结构具有更高的 E_{vdW} , 在这种结构中分子不能再折叠, 否则会增大 E_{vdW} 。至于氢键能 (E_{H-}), 由于其键能很小, 无论分子三维结构如何变化, 对 E_t 的影响都十分微弱。

表 4 列出了计算结构特征值。从表 3 和表 4 可以看出, 分子的三维构象与其能量密切相关。例如以 C7 和 C22 为桥链的不同分子三维构象可见图 8 和图 9, 其中也给出了它们的 E_t 和几何参数。结果表明, 分子的结构越接近球形, 该分子具有越低的势能和更稳定的结构。图 10 总结了这一关系, 确定出 V_M 越小其 E_t 越低, 球形结构更为紧凑, 因而具有更小的体积。 A_M 也表现出相同的趋势, 如图 11 所示。

Table 3 Total potential energy and individual energy components for 3D conformations/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Bridge and conformation	E_t	Bonded			Non-bonded		
		E_S	E_B	E_{Tor}	E_{vdW}	E_{el}	E_{H-}
C4	976. 3	96. 8	744. 7	- 83. 6	204. 1	4. 6	9. 6
	1031. 0	101. 6	750. 1	- 168. 1	332. 6	4. 0	10. 8
	949. 9	95. 5	722. 9	- 106. 5	224. 5	5. 0	8. 5
	1019. 9	97. 4	768. 9	- 91. 5	227. 9	5. 9	11. 4
C7	1060. 5	94. 1	731. 4	- 63. 2	284. 5	5. 1	8. 5
	1133. 0	101. 0	749. 2	- 115. 2	382. 3	4. 8	10. 9
	1135. 1	94. 8	725. 8	- 72. 3	373. 2	5. 7	7. 9
	1192. 5	97. 4	713. 2	- 111. 6	480. 2	5. 4	7. 9
C9	1037. 6	99. 8	724. 6	- 185. 6	383. 1	6. 0	9. 7
	1052. 7	96. 4	708. 9	- 104. 6	338. 2	5. 5	8. 4
	1055. 4	92. 4	714. 3	- 98. 8	333. 3	5. 4	8. 8
	1169. 3	97. 1	718. 3	- 144. 8	484. 2	5. 5	9. 0
C15	977. 0	97. 4	730. 7	- 116. 7	251. 1	5. 4	9. 0
	1041. 2	103. 0	730. 4	- 44. 7	237. 6	5. 0	9. 9
	1090. 0	104. 0	729. 0	- 167. 5	409. 2	5. 4	9. 8
	1142. 0	103. 0	729. 4	- 134. 6	429. 6	5. 5	9. 2
	1200. 2	104. 5	720. 2	- 171. 1	530. 8	5. 6	10. 2

Table 4 Calculated properties for 3D conformations

Bridge and conformation	A_M/nm^2	V_M/nm^3	Hydration energy / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	F_s
C4	24. 03	6. 67	57. 28	1. 18
	29. 71	7. 14	78. 84	1. 29
C7	25. 88	6. 76	62. 17	1. 22
	26. 49	6. 86	80. 93	1. 23
	28. 39	7. 01	67. 62	1. 27
	31. 18	7. 30	89. 18	1. 31
	30. 79	7. 32	71. 51	1. 30
	34. 93	7. 68	91. 52	1. 36
C9	30. 38	7. 23	80. 22	1. 30
	30. 85	7. 22	72. 60	1. 31
	29. 17	7. 15	75. 91	1. 27
	35. 03	7. 68	93. 41	1. 36
C15	26. 22	6. 83	61. 29	1. 23
	25. 22	6. 76	61. 76	1. 21
	31. 51	7. 36	80. 09	1. 31
	32. 39	7. 45	81. 48	1. 33
	37. 51	7. 84	95. 88	1. 40

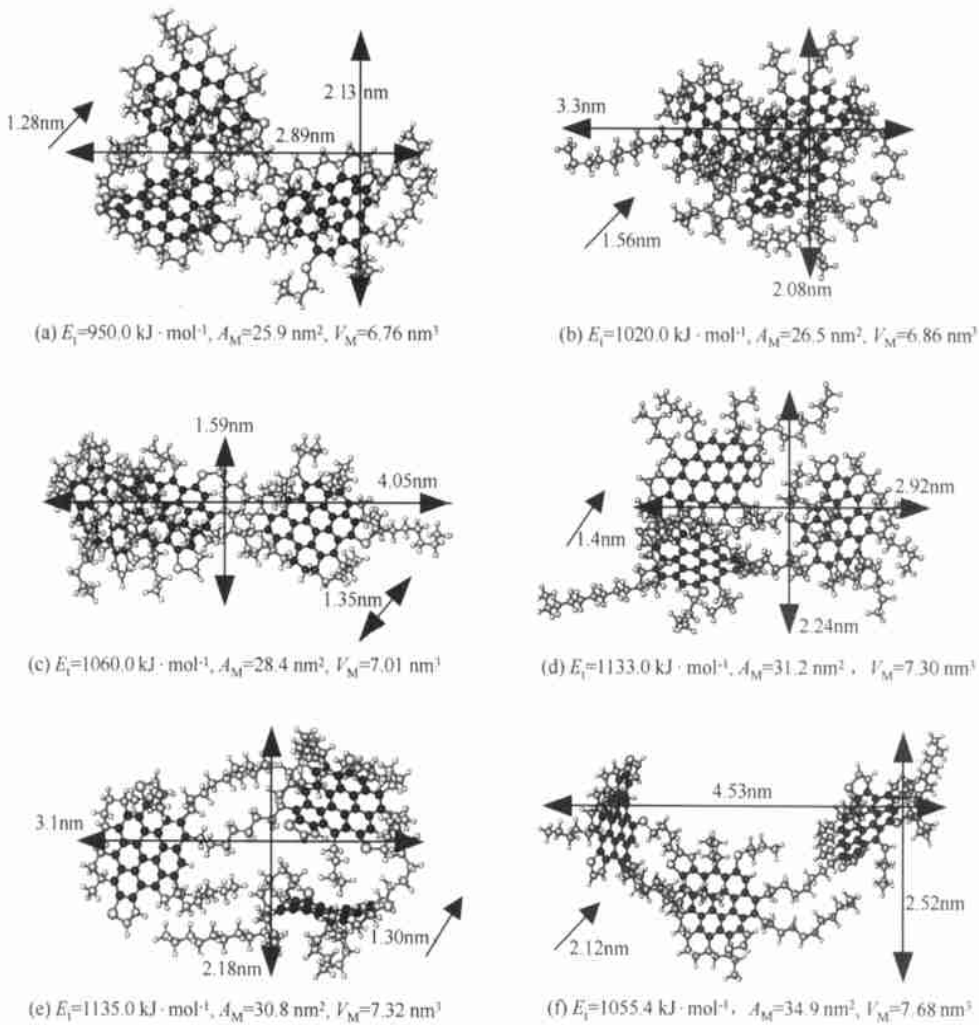


Fig. 8 Different 3D conformations for C7 bridges

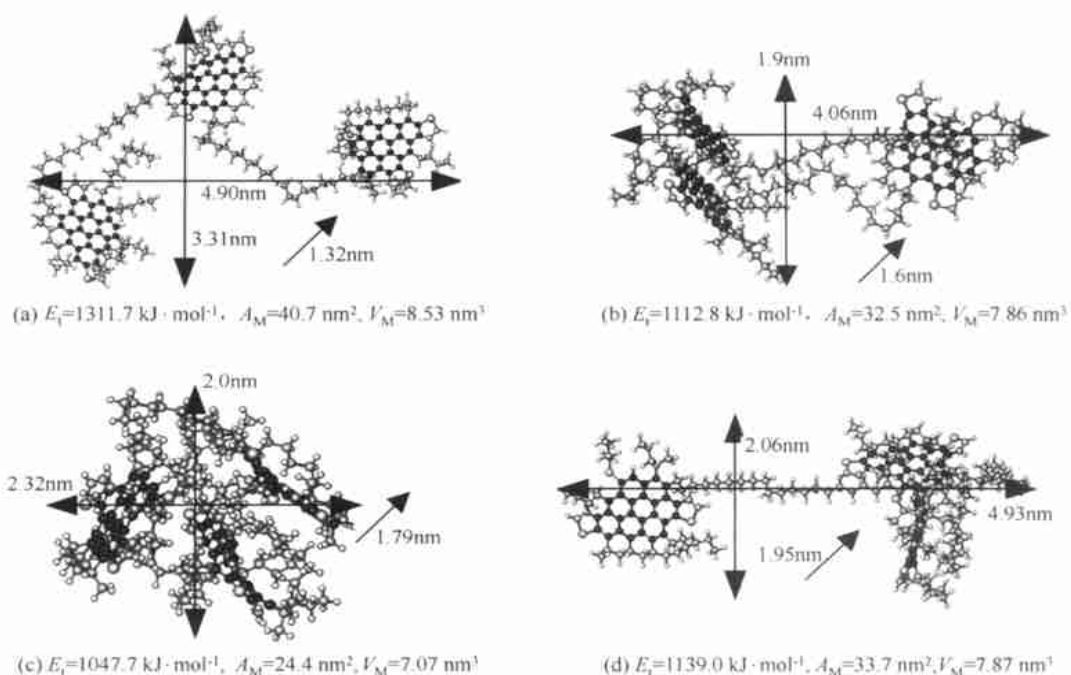


Fig 9 Different 3D conformations for C22 bridges

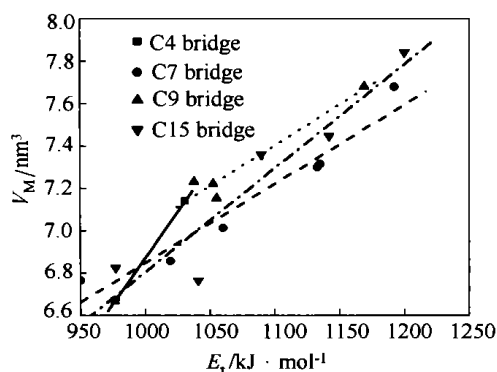


Fig. 10 Relationship between molecular volume and total energy

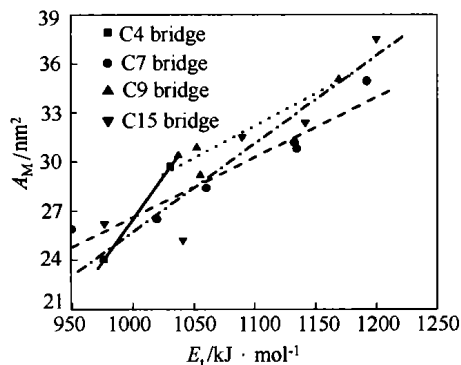


Fig. 11 Relationship between molecular surface and total energy

$$F_s = \frac{\sqrt{A_M/\pi}}{\sqrt[3]{6 V_M/\pi}} \quad (1)$$

显然对于球形分子 $F_s=1.0$, 分子形状越偏离球形其 F_s 值越大. 表 4 列出一些分子三维结构的 F_s 值. 图 12 显示出 F_s 值与相应分子三维构象的 E_t 及其稳定性之间有着良好的关系, 越是球形分子其结构越稳定. 由于桥链上 C—C 形状的变化, 分子的三维结构也产生了很大的变化. 图 13 展示了 C7 桥链的放大图, 显示了 C7 桥链各种可能的形状之间的比较. 这些不同形状的桥链对沥青残渣分子中的芳香核产生了一定的影响. 连接着环烷环和饱和烃侧链的芳香核, 由于在不同位置连接着不同桥链而具有不同的结构, 图 14(a) 比较了这些芳香核的三维构象之间的区别, 图 14(b) 比较了具有相同结构的芳香核在同一位置处连接不同形状的桥链

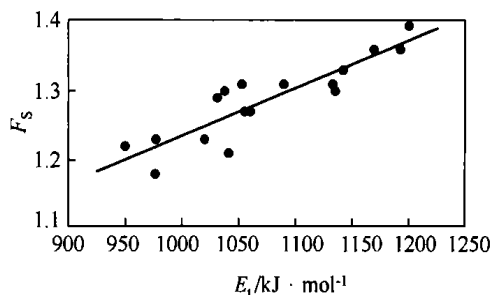


Fig 12 Relationship between total energy and shape factor

分析表 4 中所列的 V_M 和 A_M , 得到了分子三维构象的形状参数 F_s . F_s 可由下式表示

时的差异. 为了图形简洁起见, 未画出 H 原子. 从各图可以看出, 在每一种比较中, 虽然芳香核几乎维持了平面形状, 但芳香核和侧链均发生了很大变化.

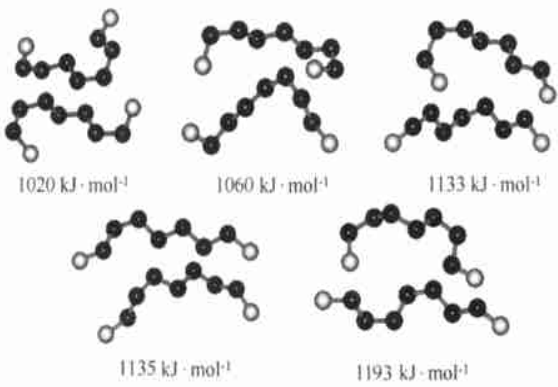


Fig. 13 Enlarged view of some C7 C—C bridge conformations (data in figure are total energy)

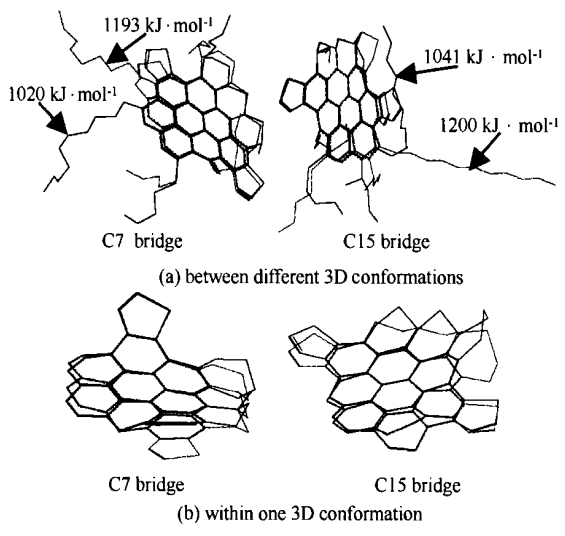


Fig. 14 Comparison of aromatic cores (data in figure are total energy)

3. 2 聚亚甲基链桥长度对最小分子能量的影响

如前所述, 本研究选择了 14 种 LPB, 并对每一 LPB 的不同形状分别构建了各种分子三维构象, 通过 MM 和 MD 方法得到在每一组 LPB 的各种三维分子构象中能量最小的分子. 这种分子相对其他分子结构更稳定, 因而在自然界中也最有可能存在. 从各组分子结构中选出能量最小的分子进行比较, 从而考察 LPB 对分子最小 E_t 的影响. E_t 是各项键合能 (E_S , E_B 和 E_{Tor}) 和非键合能 (E_{vdW} , E_{el} 和 E_H) 之和. 图 15~图 18 展示了各组相同聚亚甲基桥链的 Athabasca 沥青残渣组分中

能量最小的 E_t , E_S , E_B 和 E_{Tor} 随 LPB 值的变化情况. 为了使结果具有可比性, 将各种能量转化成每一原子所具有的能量. 随着桥链碳数由 C1 增长到 C4 或 C5, E_t 迅速减小, 但随着桥链的继续增长, E_t 平稳单调增大, 见图 15.

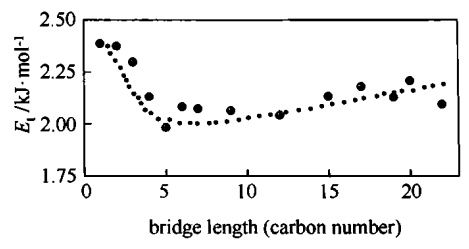


Fig. 15 Total energy variation among 3D conformations of pitch end-cut molecules with different C—C bridge lengths

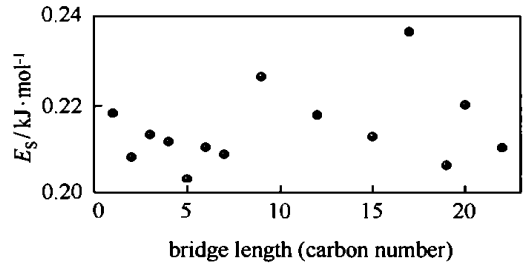


Fig. 16 Stretching energy variation among 3D conformations of pitch end-cut molecules with different C—C bridge lengths

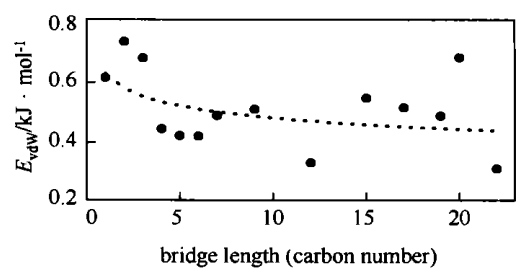


Fig. 17 van der Waals energy variation among 3D conformations of pitch end-cut molecules with different C—C bridge lengths

E_t 直接反映了该分子结构的稳定性. 计算表明分子具有 C5~C7 长度的桥链的可能性最大, 这主要是因为该分子具有最低的势能. 随着桥链的增长, E_t 缓慢增大, 这也就意味着它们存在的可能性逐步降低. 同时, 具有 C1 和 C2 桥链的分子存

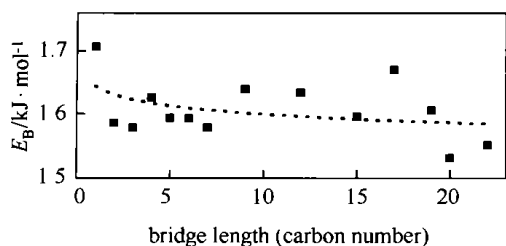


Fig. 18 Bending energy among 3D conformations of pitch end-cut molecules with different C—C bridge lengths

在的可能性也非常低, 这主要是因为它们相应的 E_t 十分大. 这结果与 Strausz 等^[13] 研究所得的结果一致. Strausz 指出, 在 Athabasca 沥青质中, 具有 C2 桥链分子的浓度比具有 C3 桥链分子的浓度小, 具有 C1 桥链分子的浓度也十分低. 在具有各种不同形状的 C7 桥链的分子结构中, E_t 最小的分子的尺寸数据——长度、宽度和高度经计算分别为 2.89、2.13 和 1.28 nm. Strausz 等^[13] 的研究结果表明 Athabasca 沥青质分子最大与次之的尺寸分别为 2.8 nm 和 2.2 nm.

E_t 主要由 E_S 、 E_{vdW} 和 E_B 构成, 每一种能均受到 LPB 的影响, 但影响程度并不大. 图 16 中所示的 E_S 似乎随机分布, 并未能提供任何有关分子稳定性的信息. 相反, E_{vdW} 与 E_B 总体上随着桥链的增长而减小, 这就意味着芳香核和侧链用以满足其分子立体结构要求而弯曲的 E_B 随着桥链的增长而减小, 同时与之相关的 E_{vdW} 也减小.

总之, 可以概括地认为, 分子即使具有相同的二维结构, 其三维结构也表现出不同的分子形状、大小、总势能和桥链形状, 仅使用二维模型来表征大分子的结构、物理化学性质是不够的, 从分子三维模型中可以发现分子内部键合对沥青质结构有着重要的影响.

4 结 论

(1) 在 Zhao 等^[12] 所建立的分子二维平均结构基础上, 分别选用长度不同的桥链构建了 Athabasca 沥青残渣组分的三维平均结构, 并采用 MM 和 MD 方法得到能量最低也就是最稳定的构象. 在对 Athabasca 沥青残渣分子进行研究时发现, 选取 MD 的 t_R 为 30 ps、 T_S 为 1000 K 及 t_S 为 0.001 ps 对这类大分子的结构是合适的.

(2) 由于桥链的立体结构变化较大, 因此, 即使二维结构相同且具有同一长度桥链的沥青分子的三维结构差别也较大. 采用计算机辅助分子模拟方法建立沥青质大分子的三维结构模型来表征其结构和物理化学性质是非常必要的. 分子的三维结构与其 E_t 密切相关, 分子形状越接近球形, 其 E_t 、 V_M 和 A_M 越小.

(3) 根据本文分子模拟研究预测 Athabasca 沥青残渣组分中结构单元之间桥链的可能长度为 C5~C7, 因为它们的总能量相对较低, 而由于 C1 和 C2 桥链的分子总能量相对较高, 存在的可能性较小. 因此, 本文的研究方法可以预测沥青质大分子的化学结构.

符 号 说 明

- A_M ——分子表面积, nm²
- C_{AP} ——结构单元周边芳碳原子数
- C_t ——结构单元缩合芳碳原子数
- C_i ——结构单元内芳碳原子数
- C_α ——结构单元 α 碳原子数
- E ——势能, kJ·mol⁻¹
- F_S ——分子三维构象的形状参数
- f_a ——芳碳率
- H_{ar}/C_A ——未被取代的芳香核的氢碳原子比
- LPB——聚亚甲基链桥的长度
- M ——烷基侧链碳数
- M_n ——数均相对分子量
- n ——结构单元数
- R_A ——芳环数
- R_N ——环烷环数
- T_S ——模拟温度, K
- t_R ——搜寻时间, ps
- t_S ——搜寻时间步长, ps
- V_M ——分子体积, nm³

下角标

- B——弯曲
- el——电子
- H——氢键
- S——伸缩
- Tor——扭曲
- t——总的
- vdW——van de Waals

References

1. Wang Ren'an (王仁安), Hu Yunxiang (胡云祥), Xu Zhiming

- (许志明), et al. CN—ZL 93117577.1, 1993
- 2 Suoqi Z, Guanghua Y, Ren'an W. A method for Measurement of Solid Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1995, (8): 15
 - 3 Faulon J L, Carlson G A, Hatcher P G. A Three-Dimensional Model for Lignocellulose from Gymnospermous Wood. *Org. Geochem*, 1994, 21 (12): 1169
 - 4 Faulon J L, Hatcher P G, Carlson G A, Wenzel K A. A Computer aid Molecular Model for High Volatile Bituminous Coal. *Fuel Processing Technology*, 1993, 34: 277
 - 5 Takanohashi T, Iino M, Nakamura K. Evaluation of Association of Solvent-soluble Molecules of Bituminous Coal by Computer Simulation. *Energy & Fuels*, 1994, 8 (2): 395—398
 - 6 Nakamura K, Murata S, Nomura M. CAMD Study of Coal Model Molecules (1) Estimation of Physical Density of Coal Model Molecules. *Energy & Fuels*, 1993, 7 (3): 347—350
 - 7 Murata S, Nomura M, Nakamura K. CAMD Study of Coal Model Molecules (2) Density Simulation for Four Japanese Coals. *Energy & Fuels*, 1993, 7 (3): 469—472
 - 8 Dong L, Murata S, Miura M, Nomura M, Nakamura K. Computer aided Molecular Design Study of Coal Model Molecules (3) Density Simulation for Model Structures of Bituminous Akahira Coal. *Energy & Fuels*, 1993, 7 (6): 1123—1127
 - 9 Murgich J, Rodriguez J M, Aray Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels*, 1996, 10 (1): 68—76
 - 10 Murgich J, Abanero J A, Strausz O P. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*, 1999, 13 (2): 278—286
 - 11 Kowalewski I, Vandembrouke M, Huc A Y, Taylor M J, Faulon J L. Preliminary Results on Molecular Modeling of Asphaltenes Using Structure Elucidation Programs in Conjunction with Molecular Simulation Programs. *Energy & Fuels*, 1996, 10 (1): 97—107
 - 12 Zhao S, Kotlyar L S, Woods J R, Sparks B D, Hardacre K, Chung K H. Molecular Nature of Athabasca Bitumen. *Petrochem Science and Technology*, 2000, 18 (5 & 6): 587—606
 - 13 Strausz O P, Mojelsky T W, Low n E M, Kowalewski I, Behar F. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 1999, 13 (2): 228—247

《化工学报》赞助单位

四川大学化工学院

浙江大学化学工程与生物工程学系

大连理工大学化工学院

北京化工大学

浙江工业大学化工学院

石油大学(北京)

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室

武汉化工学院

上海化工研究院

西南化工研究设计院