

文章编号: 1001-8719(2012)02-0329-09

基于分子矩阵的馏分油组成的分子建模

阎 龙¹, 王子军¹, 张锁江², 申海平¹, 张香平²

(1. 中国石化 石油化工科学研究院, 北京 100083; 2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: 将 MTHS 分子矩阵(Molecular type homologous series matrix)应用于馏分油组成的分子建模, 提出了表征馏分油的 IMTHS(Improved MTHS matrix)分子矩阵, 并建立了 IMTHS 分子矩阵中等价组分的性质关联方法, 实现了基于分子尺度的馏分油的分子表征。实例研究表明, IMTHS 分子矩阵是一种可行的预测石油馏分近似分子组成的方法。

关键词: 馏分油; 分子建模; 分子矩阵

中图分类号: TE624 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-8719.2012.02.026

Molecular Modeling of Distillate Oil Composition Based on Molecular Matrix

YAN Long¹, WANG Zijun¹, ZHANG Suojia², SHEN Haiping¹, ZHANG Xiangping²

(1. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The MTHS (Molecular type homologous series matrix) was used to study the molecular modeling of distillate oil. The IMTHS (improved MTHS matrix) was developed to describe the composition of distillate oil on the basis of MTHS matrix. Transformation correlations were built to capture the molecular properties of each homologous series in the IMTHS matrix and to interrelate the molecular composition and bulk properties of the product streams. Two cases were illustrated for validation of the proposed model and methodology.

Key words: distillate oil; molecular modeling; molecular matrix

尽管传统的炼油工业已经比较成熟, 然而随着社会的发展, 它也面临着许多新的挑战。例如, 日趋严格的环境法规要求炼油厂提供清洁的石油化工产品, 特别是炼油厂需要根据用户的需求生产具有特定性质的产品。为了应对这些挑战, 必须开发精确、可靠的建模方法, 用于炼油过程的分析、控制与优化。然而, 由于炼油过程的复杂性, 这项工作困难且费力。

当前, 研究者们已经提出集总模型与分子模型两种不同的建模方法。尽管集总模型在产率预测、过程分析等方面已经被证明是一种有效的工具, 然而由于未充分考虑组分的结构信息, 集总模型不能提供反应体系详细的分子信息, 极大地限制了集总

模型的应用前景。分子模型的基础是石油的组成分析, 现代分析技术的发展使获得炼油过程中物流分子组成成为可能, 因此馏分油组成的分子建模被许多研究者所关注。Quann 等^[1-2]在石油馏分的分子建模中, 将一些分子结构定义为结构增量, 将烃类分子以向量来表示; 每个向量代表 1 个分子, 每个分子由若干个特征构成, 这若干个特征代表了分子的结构, 可以构成任何分子。这种方式简化了分子表示, 然而这项工作的细节报道较少, 很难在实际中应用^[3]。Campbell 等^[4]和龚剑洪等^[5]采用蒙特卡罗方法生成大量的虚拟分子以表征复杂体系的分子组成, 并经实践验证可行, 但是他们都需要使用较

收稿日期: 2011-02-12

基金项目: 中国石油化工股份有限公司项目(109110)资助

通讯联系人: 阎龙, 男, 高级工程师, 博士, 从事重油加工工艺的研究; Tel: 010-82368355; E-mail: yanlong.ripp@sinopec.com

为复杂的分析手段，如碳、氢核磁共振等。

近年来，Peng^[6]提出了描述石油馏分分子组成的 MTHS 矩阵 (Molecular type homologous series matrix)。在 MTHS 矩阵中，由同系物组成的结构族与碳数相同的组分构成的碳数族来描述石油馏分的分子组成，可以有效地表示石油馏分包含的分子信息。使用 MTHS 矩阵，Hu 等^[3,7]已经建立了催化重整、石脑油加氢等过程的分子模型。研究表明，MTHS 矩阵在石油加工过程的分子建模方面具有良好的应用前景。笔者将 MTHS 矩阵的应用拓展到馏分油组分的分子建模，实现了馏分油组分的分子描述。

1 馏分油产品的划分

炼油过程中生成的产物分子组成了不同的产品，按相态可以分为裂解气、液体馏分与焦炭。裂解气主要由氢、硫化氢、碳数小于 5 的烃类组成。液体馏分可分为汽油、柴油和蜡油，相应的近似沸程分别是 50~200、200~350 和 350~500℃。从液体馏分的沸程 50~500℃可推测其烃类的碳数范围大致在 5~36，同样可知焦炭由碳数大于 36 的分子构成。

2 IMTHS 矩阵的提出

2.1 基于 MTHS 矩阵的石油馏分组成的分子表示

MTHS 矩阵使用分子类型与碳数信息来表征石

油馏分的组成，如图 1 所示。

MTHS 矩阵中，每一列是由分子类型相同的同系物构成的一个同系物族。*n*P、*i*P、O、N 与 A 分别表示正构链烷烃族、异构链烷烃族、烯烃族、环烷烃族与芳香烃族，N5、N6 表示环烷烃的五元环与六元环结构；结构族名称前的数字代表结构族的数目，如 2N、4A 与 1A1N 分别为二元环烷烃、四元芳烃与 1 个芳香环与 1 个环烷烃环连接的双元环结构，3N+ 与 5A+ 则表示环数超过 2 个的多环环烷烃与环数超过 4 个的多环芳烃。以单芳香环为基础结构的同系物族来说明同系物族的组成，如图 2 所示。在单芳香环为基础结构的同系物族中，同系物具有相同的基础结构苯环，但包含的碳原子数不同。

MTHS 矩阵中，每一行是由不同分子类型的、碳数相同的分子构成的碳数族。MTHS 矩阵的元素表示单个分子(如图 1 中正构链烷烃 *n*P)或同分异构体的集总(如图 1 中高碳数的异构链烷烃 *i*P 与环状物 N5、N6 等)的摩尔分数或质量分数。

MTHS 矩阵中属于同系物族且碳数相同的真实分子是同分异构体，由于大多数同分异构体的性质相同或相似，所以它们能够集总为 1 个等价组分。MTHS 矩阵包括 45 个碳数族、28 种分子类型，尽管 MTHS 矩阵中真实分子的组成在理论上能够根据

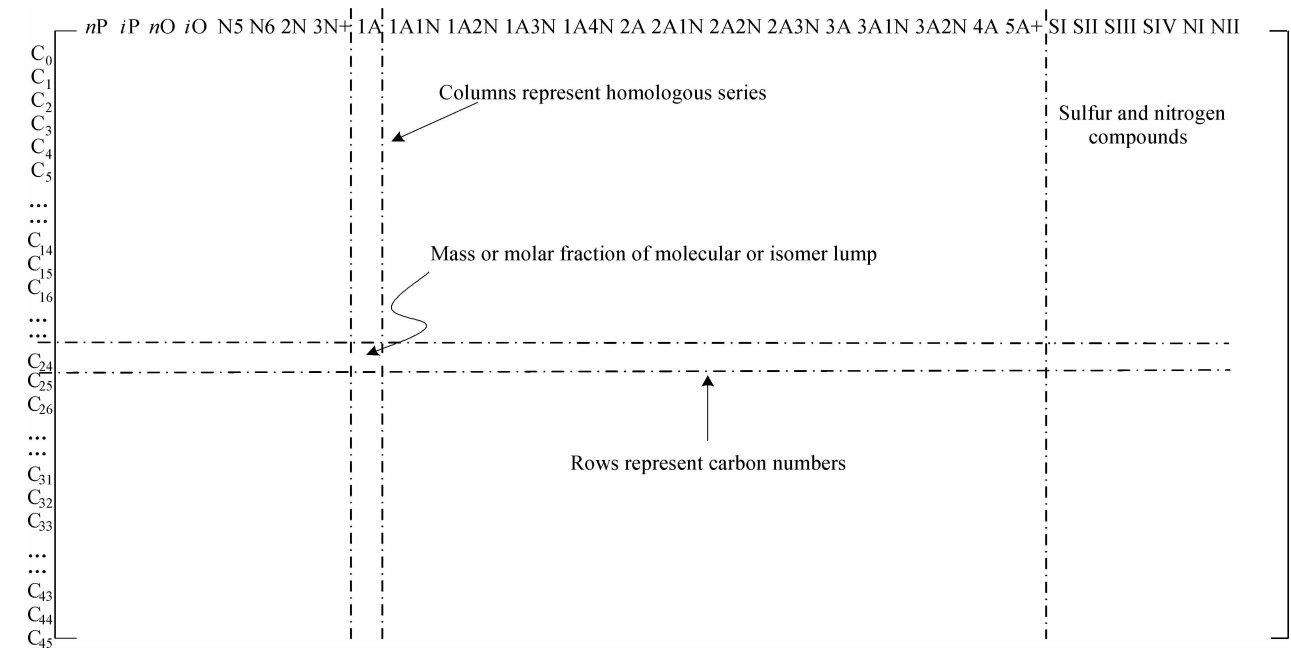


图 1 石油馏分组成的 MTHS 分子矩阵

Fig. 1 MTHS matrix representation for distillate oil composition

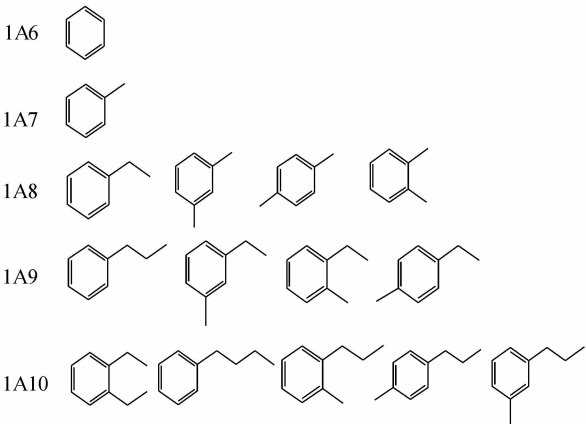


图 2 带有 1 个芳香环的同系物族的分子表示

Fig. 2 Molecular type homologous series of one-ring aromatic compounds

液相色谱等分析手段确定，然而由于分析技术的限制，石油馏分特别是较重石油馏分的详细组成分析经常很难实现，这时就不能识别馏分中包含的真实组分，也就不能构建完整的 MTHS 矩阵。因此，为了表征较重的馏分油，需要对 MTHS 矩阵进行修正。

2.2 馏分油组成的 IMTHS 矩阵的构建

根据上述分析，笔者提出了图 3 所示的馏分油组成的 IMTHS 分子矩阵。在图 3 中，不含 C 原子的组分如 H_2 、 H_2S 等使用 CN_0 结构族表示；对于碳数小于 13 的分子，相同碳数的分子构成单独的结构族： $CN_1(C_1)$ 、 $CN_2(C_2)$ 、 $CN_3(C_3)$ 、 $CN_4(C_4)$ 、 $CN_5(C_5)$ 、 $CN_6(C_6)$ 、 $CN_7(C_7)$ 、 $CN_8(C_8)$ 、 CN_9

(C_9)、 $CN_{10}(C_{10})$ 、 $CN_{11}(C_{11})$ 、 $CN_{12}(C_{12})$ ；碳数 13~20 的分子($C_{13} \sim C_{20}$)被集总为 4 个等价的结构族： $CN_{13}(C_{13} \sim C_{14})$ 、 $CN_{14}(C_{15} \sim C_{16})$ 、 $CN_{15}(C_{17} \sim C_{18})$ 和 $CN_{16}(C_{19} \sim C_{20})$ ；碳数 21~36 的分子($C_{21} \sim C_{36}$)被集总为 5 个结构族： $CN_{17}(C_{21} \sim C_{23})$ 、 $CN_{18}(C_{24} \sim C_{26})$ 、 $CN_{19}(C_{27} \sim C_{29})$ 、 $CN_{20}(C_{30} \sim C_{32})$ 和 $CN_{21}(C_{33} \sim C_{36})$ ；碳数超过 36 的分子(C_{37+})被集总为焦炭 CN_{22} ；将馏分油中不同价态的硫、氮含量使用 S_S 与 S_N 的总含量进行表示。在 IMTHS 矩阵中，将非烃化合物氢、硫化氢与焦炭添加到其中，作为新的分子类型；环结构的分子类型包括单元环、二元环、三元环与多元环结构，部分单独的多元环结构，如 3N、4N、4A、1A3N 等分子类型不再作为环烃与芳烃的分子类型。因为碳数 5~12 的分子的沸点与汽油馏分($<200^\circ C$)相当，所以将其作为汽油馏分的主要组成；碳数超过 12 的分子视为较难确定的重组分，需要重新进行集总。因为被集总的重组分分子是碳数相近的同系物，所以同系物中包含的主要分子信息能够被保存到通过集总生成的等价分子中，这是与传统的集总模型最大的区别。IMTHS 矩阵中的等价分子称为矩阵分子，图 3 中的 0/1 变量表示矩阵分子在 IMTHS 矩阵中是否存在。IMTHS 分子矩阵在没有损失主要分子信息的情况下降低了 MTHS 矩阵的维数，更重要的是能够对较重的馏分油的分子组成进行实用性的描述。

	nP	iP	nO	iO	N5	N6	N2N	3N+	1A	1A1N	1A2N	1A3N+	2A	2A1N	2A2N+	3A	3A1N+	4A+	H_2	H_2S	Coke	S_S	S_N
CN ₀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1
CN ₁	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₂	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₃	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₄	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₅	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₆	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₇	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₈	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₉	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₁₀	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₁₁	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₁₂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CN ₁₃	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
CN ₁₄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
CN ₁₅	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
CN ₁₆	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
CN ₁₇	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
CN ₁₈	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
CN ₁₉	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
CN ₂₀	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
CN ₂₁	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
CN ₂₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0

图 3 石油馏分组成的 IMTHS 分子矩阵

Fig. 3 IMTHS matrix representation for distillate oil composition

3 基于 IMTHS 矩阵的馏分油性质的预测

石油馏分的性质极大地依赖于其分子组成, 一个合理的关联分子组成与馏分油性质的模型是非常重要的。目前, 虽然已经有很多方法用于集总模型中虚拟组分性质的预测, 但由于沸程是集总模型的主要基础, 因此这些方法不能提供详细地表征石油馏分的分子信息。基于 MTHS 矩阵, 研究者已经提出了一些物性关联方法用于等价分子性质的预测。据报道 Zhang^[8] 发展了一些关联公式用于 MTHS 矩阵中等价分子的相对分子质量、密度、沸点等性质的预测, 然而这些关联式的细节很少在文献中报道。Hu 等^[3,9] 拓展了 Zhang 的工作, 建立了一个优化模型, 根据石油馏分的性质来预测其分子组成; Aye 等^[10] 也提出了用于 MTHS 矩阵中等价分子性质预测的关联公式。这些物性预测方法均假定 MTHS 矩阵中真实分子的组成是已知的, 然而, 正如前面所述, 在实际中石油馏分准确的分子组成很难获得, 限制了这些方法的使用。在前人工作的基础上, 基于 IMTHS 矩阵, 笔者建立了关联矩阵分子组成与产品性质的数学模型。

3.1 IMTHS 矩阵分子和馏分油基本性质预测

矩阵中矩阵分子由碳数相同或相近的真实分子的同分异构体构成, 这些同分异构体属于基础结构相同的同系物。由于这些同系物的性质相似, 因此矩阵分子的性质能够根据真实分子的性质通过式(1)所示的线性加权合并计算求得。

$$P_m^f = \begin{cases} \sum Q_t y_t & \text{(a)} \\ \frac{\sum Q_t}{n} & \text{(b)} \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中, P 表示矩阵分子的性质预测值, 上标 f 表示性质类型, 下标 m 表示分子种类; Q_t 是相同类型真实分子 t 的性质, y_t 是分子 t 的组成, n 是分子 t 的个数, 不同的分子 t 都是组成矩阵分子 m 的同系物。如果真实分子的组成 y_t 、性质 Q_t 都能够根据分析技术(如气相色谱)确定, 或从相似物质的性质获取经验值, 则可根据真实分子的组成使用式(1)中的(a)项计算矩阵分子的性质; 反之, 若缺乏相应的分析数据, 矩阵分子 m 的性质根据式(1)中的(b)项进行计算, 这时假设构成矩阵分子 m 的真实分子都是常见的异构体, 并且其组成相等均为 $1/n$ 。因为大多数碳数相近的同系物具有相似的性质, 式(1)中

的(b)项的误差是可以接受的。

馏分油的大部分性质可通过式(2)所示的分子组成之间的线性合并计算求得, 密度使用式(3)所示的倒数形式确定。式(2)、(3)中, G 是馏分油性质的预测值, P_m 表示矩阵分子 m 的性质, F_m 是矩阵分子 m 在馏分油中的组成。

$$G = \sum_m P_m F_m \quad (2)$$

$$G^p = \frac{1}{\sum_m \frac{F_m}{P_m}} \quad (3)$$

在式(1)~(3)的基础上, 可根据式(4)将馏分油的性质转换为分子组成, 进而求得其他相关分子信息。式(4)中, G_{cal} 为性质 j 的预测值, G_{exp} 为性质 j 的实验值。

$$\text{Object} = \text{Min} \sqrt{\sum_j \left(\frac{G_{\text{cal}}^j - G_{\text{exp}}^j}{G_{\text{exp}}^j} \right)^2} \quad (4)$$

轻烃分子含有较少的碳数, 存在较少的异构物; 重烃分子与轻烃不同, 随着碳原子数目的增加, 重烃分子异构体的数目呈几何数增长。轻烃分子异构物的性质通常都包括在现有的数据库中, 而重烃分子由于异构物极多, 尽管搜集这些异构物在理论上是可行的, 实际上是不现实的, 同时因为同系物性质的相似性, 也是不必要的。另外, 重烃分子异构物的性质很少报道, 以广泛使用的 NIST 数据库为例, 该数据库收集十五烷($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$)的 32 种异构物, 除正十五烷以外, 只报道了 3 种异构物 2, 6, 10-三甲基十二烷、4-甲基-6-丙基十一烷、6-丙基十二烷的沸点数据, 其他的异构物只有熔化温度、熔化热等数据, 所有异构物分子的临界性质、密度等基本物性都没有报道。在 Aspen Plus、PRO/II 等商业模拟软件数据库中也是同样的情况, 碳数超过 10 的重烃的异构物都没有包括在数据库中。所以从现有的文献或数据库中很难得到重烃异构体的性质数据。

根据以上分析, 可以从常用的数据手册或数据库中选择属于轻组分的真实分子的性质, 以确定 IMTHS 矩阵中较轻的矩阵分子的性质; 对于较重的矩阵分子, 如果在数据库中缺乏相应真实分子的实验数据, 则采用估算方法预测重烃异构体的性质数据, 以确定 IMTHS 矩阵中较重的矩阵分子性质。由于 IMTHS 矩阵中真实分子的分子结构是已知的, 所以可使用 Joback 的基团加和法确定这些性质。根据已确定的临界压力与临界温度, 使用 Lee-Kesler 方程计算偏心因子; 根据确定的临界性质, 使用

Gunn-Yamada 方程估算密度，使用 Riedel 方程计算蒸气压，使用 Riedel 模型计算蒸发潜热，使用 SRK 方程计算汽-液平衡。

3.2 应用实例

由于通常缺乏石油馏分的分子组成数据，因此无法精确地确定构成 IMTHS 矩阵分子的真实分子的种类与含量，也就是说无法根据分析数据预测矩阵分子组分的物性，需要通过式(1)中(b)项估算矩阵分子的性质。

在 IMTHS 矩阵中，属于 CN₀~CN₃ 碳数族的真实组分没有异构物，因此可以直接采用真实分子的性质作为矩阵分子的性质，矩阵中属于碳数族 CN₄~CN₃₆ 的真实分子存在异构物。以下分别以 CN₇、CN₁₄ 碳数族的矩阵分子性质的预测为例，来

说明轻、重碳数族中矩阵分子性质的确定。CN₇ 碳数族包括 *n*P、*i*P、*n*O、*i*O、N5、N6 与 1A 7 种分子类型。其中，*n*P 属于正构链烷烃，不存在异构体，可以使用正庚烷的性质作为矩阵分子 CN_{7,*n*P} 的性质；分子类型 N6 与 1A 的真实分子也不存在异构物分子，可以使用甲基环己烷、甲苯的性质作为矩阵分子 CN_{7,N6}、CN_{7,1A} 的性质；分子类型为 *i*P、*n*O、*i*O 与 N5 的真实分子存在异构物，且所有的碳原子数为 7，Aspen Plus 的物性数据库中包含丰富的烃类数据，因此使用该数据库为数据源，选取分子类型为 *i*P、*n*O、*i*O 与 N5 的异构物。在该数据库中包含碳数为 7 的 8 种异构烷烃(*i*P)、5 种正构烯烃(*n*O)、7 种异构烯烃(*i*O)、6 种五元环环烷烃分子(N5)，如表 1 所示。

表 1 Aspen Plus 数据库中构成 CN₇ 碳数族的真实分子
Table 1 The real molecules constituting CN₇ carbon number group in the database of Aspen Plus

Molecular type	Real molecule	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	T_b/K	T_c/K	$p_c \times 10^{-4}/$ kPa	$V_c/(\text{m}^3 \cdot$ kmol ⁻¹)	Z_c	EFE $\times 10^{-9}/$ (J·kmol ⁻¹)
<i>i</i> P	2-Methylhexane	0.683	363	530	0.274	0.421	0.328	−0.195
	3-Methylhexane	0.692	365	535	0.281	0.404	0.320	−0.191
	2,2-Dimethylpentane	0.678	352	520	0.277	0.416	0.287	−0.206
	2,3-Dimethylpentane	0.700	362	537	0.291	0.393	0.296	−0.194
	2,4-Dimethylpentane	0.677	354	520	0.274	0.418	0.328	−0.202
	3,3-Dimethylpentane	0.698	359	536	0.295	0.414	0.268	−0.200
	3-Ethylpentane	0.703	366	540	0.289	0.416	0.309	−0.189
	2,2,3-Trimethylbutane	0.695	354	531	0.295	0.398	0.250	−0.204
<i>n</i> O	Heptene-1	0.702	367	537	0.292	0.409	0.344	−0.0628
	<i>cis</i> -Heptene-2	0.711	372	537	0.284	0.424	0.294	−0.0692
	<i>trans</i> -Heptene-2	0.706	371	540	0.285	0.406	0.337	−0.0746
	<i>trans</i> -Heptene-3	0.703	369	540	0.285	0.406	0.334	−0.0739
	<i>cis</i> -Heptene-3	0.706	369	545	0.284	0.421	0.295	−0.0687
<i>i</i> O	4-Methyl-hexene-1	0.703	359	534	0.3040	0.398	0.302	−0.0667
	2-Methyl-hexene-1	0.707	365	538	0.287	0.398	0.309	−0.0772
	3-Methyl-hexene-1	0.696	357	528	0.295	0.398	0.250	−0.0667
	5-Methyl-hexene-1	0.689	358	528	0.287	0.398	0.310	−0.0717
	2-Ethyl-pentene-1	0.712	367	543	0.295	0.398	0.307	−0.7464
	3-Ethyl-pentene-1	0.700	357	530	0.303	0.398	0.302	−0.0641
	2,3,3-Trimethyl-butene-1	0.709	351	531	0.314	0.381	0.239	−0.0855
N5	Ethylcyclopentane	0.771	377	570	0.340	0.375	0.270	−0.127
	1,1-Dimethyl-cyclopentane	0.759	361	547	0.345	0.360	0.272	−0.138
	<i>cis</i> -1,2-Dimethyl-cyclopentane	0.777	373	565	0.345	0.370	0.266	−0.130
	<i>trans</i> -1,2-Dimethyl-cyclopentane	0.756	650	553	0.345	0.360	0.270	−0.137
	<i>cis</i> -1,3-Dimethyl-cyclopentane	0.748	364	551	0.345	0.360	0.274	−0.136
	<i>trans</i> -1,3-Dimethyl-cyclopentane	0.752	365	553	0.345	0.360	0.270	−0.134

表 1 列出了从数据库中选择 的 CN_7 碳数族中属于 iP 、 nO 、 iO 与 $N5$ 分子类型的真实分子的基本性质, ρ 、 T_b 、 T_c 、 p_c 、 V_c 、 Z_c 与 EFE 分别代表密度、沸点、临界温度、临界压力、临界体积、偏心因子与生成焓。根据式(1)可得矩阵分子 $CN_{7,iP}$ 的性质:

$$P_{CN_{7,iP}}^o = 0.691\text{ g/cm}^3 ; P_{CN_{7,iP}}^{T_b} = 359\text{ K} ; P_{CN_{7,iP}}^{T_c} = 531\text{ K} ; P_{CN_{7,iP}}^{p_c} = 2850\text{ kPa} ; P_{CN_{7,iP}}^{V_c} = 0.410\text{ m}^3/\text{kmol} ; P_{CN_{7,iP}}^{Z_c} = 0.298 ; P_{CN_{7,iP}}^{EFE} = -0.198 \times 10^9\text{ J/kmol}$$

对于重烃分子, 根据其分子结构利用基于结构基团的热力学关联式估算重碳数族矩阵分子的性质。以碳数族 CN_{14} 的组分 $CN_{14,iP}$ 的估算为例。 $CN_{14,iP}$ 组分表示碳数为 15、16 的真实分子, 它们是正十五

烷、正十六烷的异构物, 超过 4000 种, 它们的基本性质的数据很少, 在 Aspen Plus 的物性数据库中也并没有包含十五烷、十六烷的异构体, 而仅在广泛应用的 NIST 数据库收集到 76 种 C_{15} 、 C_{16} 的异构物的性质, 基本是熔点或熔化热数据, 其他的数据几乎没有, 只收集到 6 种异构物的沸点数据。鉴于这种情况, 在研究中分别选择了 5 种异构烷烃来代表十五烷与十六烷的异构物, 如图 4 所示。

表 2 为基于 Joback 的基团加和法得到的十五烷与十六烷同分异构体性质的预测值, 在此基础上采用计算轻碳数族中矩阵分子性质的方法确定 CN_{14} 碳数族中矩阵分子 $CN_{14,iP}$ 的性质。

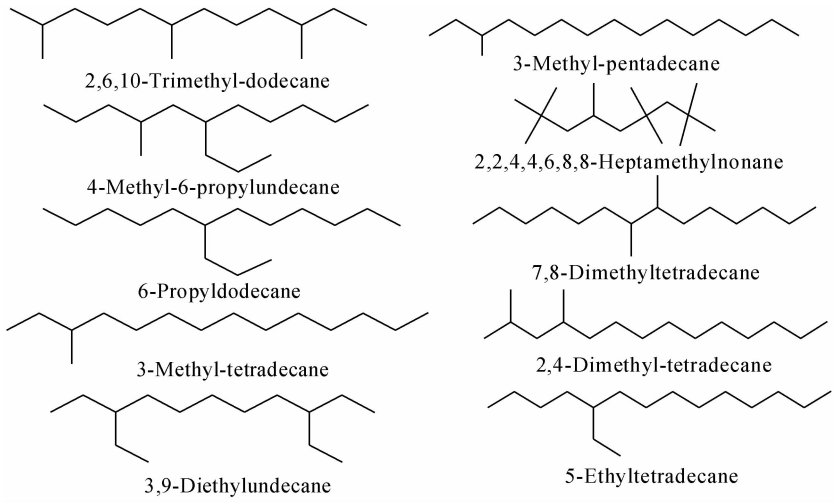


图 4 本研究中分别选择的十五烷和十六烷的 5 种异构体

Fig. 4 The five isomers of pentadecane and hexadecane for this study

表 2 基于 Joback 基团加和法得到的十五烷与十六烷异构体性质的预测值

Table 2 The predicted properties of the isomers of pentadecane and hexadecane by Joback group additive method

Sample		$\rho/$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	T_b/K	T_c/K	$p_c\times 10^{-4}/$ kPa	$V_c/(\text{m}^3\cdot$ $\text{kmol}^{-1})$	Z_c	$EFE\times 10^{-9}/$ ($\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}$)
Pentadecane	3,9-Diethylundecane	0.797	520	685	0.148	0.870	0.600	-0.393
	3-Methyl-tetradecane	0.800	542	704	0.142	0.870	0.681	-0.358
	6-Propyldodecane	0.800	542	704	0.142	0.870	0.681	-0.358
	4-Methyl-6-propyl-undecane	0.782	542	706	0.143	0.864	0.652	-0.364
	2,6,10-Trimethyl-dodecane	0.774	541	709	0.144	0.858	0.624	-0.369
Hexadecane	2,4-Dimethyl-tetradecane	0.661	565	728	0.133	0.920	0.687	-0.384
	7,8-Dimethyl-tetradecane	0.700	543	707	0.138	0.879	0.638	-0.414
	2,2,4,4,6,8,8-Heptamethyl-nonane	0.908	532	718	0.154	0.828	0.456	-0.329
	3-Methyl-pentadecane	0.799	565	726	0.133	0.926	0.714	-0.379
	5-Ethyltetradecane	0.799	565	726	0.133	0.926	0.714	-0.379
$CN_{14,iP}$		0.782	546	711	0.141	0.881	0.645	-0.373

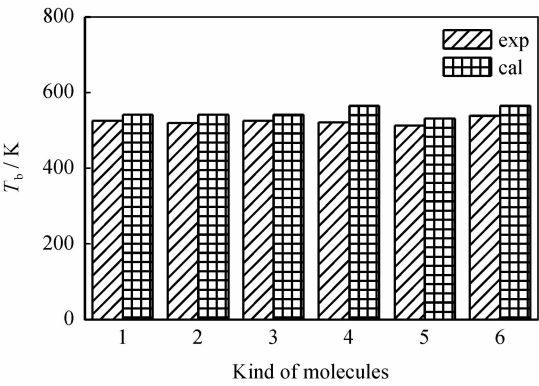


图 5 十五烷与十六烷几种异构体沸点的实验值与预测值

Fig. 5 Expenimental and predicted data of boiling point for some isomers of pentadecane and hexadecane

1—6-Propyldodecane; 2—4-Methyl-6-propyl-undecane;
3—2,6,10-Trimethyl-dodecane; 4—2,4-Dimethyl-tetradecane;
5—2,2,4,4,6,8,8-Heptamethyl-nonane; 6—3-Methyl-pentadecane
(Experimental data were from NIST data base, and predicted data were calculated by Joback group additive method)

图 5 为使用 Joback 基团加和法得到的十五烷、十六烷同分异构体沸点的预测值与 NIST 数据库报道的 6 种异构物的沸点实验值的比较。从图 5 可见，NIST 数据库的实验值与热力学模型计算的预测值基本相同，二者吻合较好，表明采用的预测重烃性质的热力学模型可行。表 3 为沧炼汽油馏分物性和分子组成的实验值。根据式(1)~式(4)可得式(5)~式(11)，可预测沧炼汽油馏分的分子组成数据，与实验数据进行对比，进一步验证矩阵分子与馏分油物性计算模型的可靠性。

表 3 沧炼汽油馏分物性和分子组成的实验值

Table 3 Experimental data for properties and molecular composition of Cangzhou coking gasoline

$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$w/\%$				
	<i>n</i> P	<i>i</i> P	O	N	A
0.7358	25.6	17.8	36.9	7.71	12.0

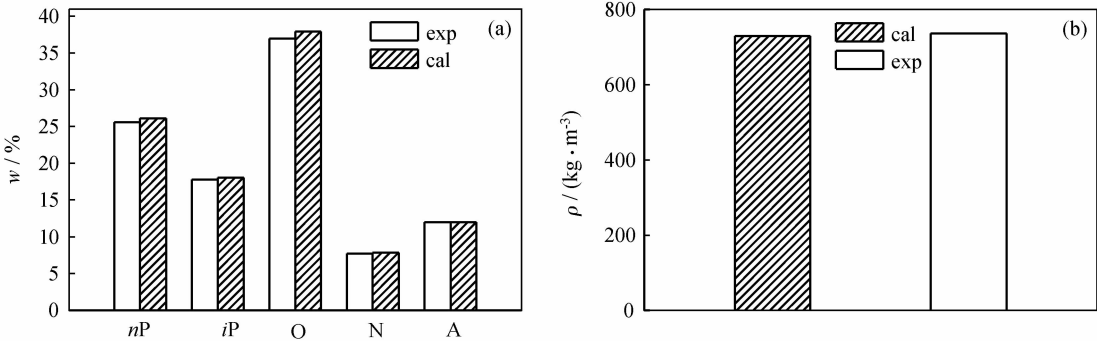


图 6 沧炼汽油馏分的 PONA 值和密度的预测值与实验值

Fig. 6 Experimental and predicted data of density and PONA value of Cangzhou coking gasoline

(a) Experimental and predicted data of PONA value; (b) Experimental and predicted data of density

Object =
$$\sqrt{\left(\frac{G_{\text{cal}}^{\text{SG}} - G_{\text{exp}}^{\text{SG}}}{G_{\text{exp}}^{\text{SG}}}\right)^2 + \left(\frac{G_{\text{cal}}^{\text{nP}} - G_{\text{exp}}^{\text{nP}}}{G_{\text{exp}}^{\text{nP}}}\right)^2 + \left(\frac{G_{\text{cal}}^{\text{iP}} - G_{\text{exp}}^{\text{iP}}}{G_{\text{exp}}^{\text{iP}}}\right)^2 + \left(\frac{G_{\text{cal}}^{\text{O}} - G_{\text{exp}}^{\text{O}}}{G_{\text{exp}}^{\text{O}}}\right)^2 + \left(\frac{G_{\text{cal}}^{\text{N}} - G_{\text{exp}}^{\text{N}}}{G_{\text{exp}}^{\text{N}}}\right)^2 + \left(\frac{G_{\text{cal}}^{\text{A}} - G_{\text{exp}}^{\text{A}}}{G_{\text{exp}}^{\text{A}}}\right)^2}$$

(5)

$$G_{\text{cal}}^{\text{nP}} = 100 \times \sum F_{\text{nP},m}$$

(6)

$$G_{\text{cal}}^{\text{iP}} = 100 \times \sum F_{\text{iP},m}$$

(7)

$$G_{\text{cal}}^{\text{O}} = 100 \times \sum F_{\text{O},m}$$

(8)

$$G_{\text{cal}}^{\text{N}} = 100 \times \sum F_{\text{N},m}$$

(9)

$$G_{\text{cal}}^{\text{A}} = 100 \times \sum F_{\text{A},m}$$

(10)

$$G_{\text{cal}}^{\rho} = \frac{1}{\sum \frac{F_m}{\rho_m}}$$

(11)

值与实验数值。从图 6 可知，通过模型计算得到的 PONA 值与密度的预测值与实验数值吻合较好，表明模型对馏分油性质计算的精度较高。图 7 为沧炼汽油馏分分子组成的预测值与实验值。从图 7 可知，正构链烷烃(*n*P)、异构烷烃(*i*P)、环烷烃(N)、芳香烃(A)的预测值与实验值吻合较好，部分烯烃(O)的预测值与实验值有所差异。

表 4 为计算焦化柴油分子组成时，所使用的焦化柴油性质和组成的实验数据，图 8 为焦化柴油烃类组成实验值与预测值。从图 8 可以看出，焦化柴

图 6 为沧炼汽油馏分的 PONA 值与密度的预测

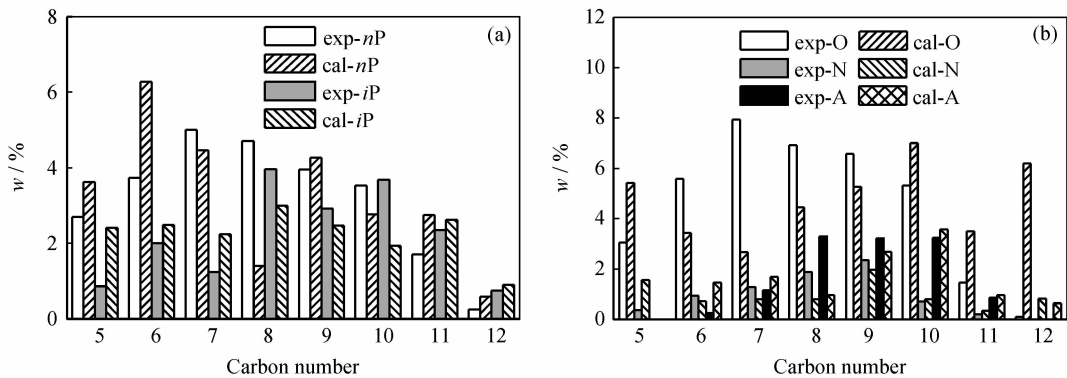


图 7 沧炼汽油馏分分子组成实验值与预测值

Fig. 7 Experimental and predicted data of molecular composition of Cangzhou coking gasoline

(a) Experimental and predicted data of *nP* and *iP* composition; (b) Experimental and predicted data of aromatics(A), naphthenes(N) and olefins(O) composition

油组成的预测值中链烷烃与烯烃总和、一环烷烃与二环烷烃组成的预测值与实验数值吻合较好，其他组分存在一定误差。图 9 为焦化柴油中链烷烃、烯烃与环烷烃浓度之和、芳香烃组成与密度的预测值与实验值。从图 9 可见，预测值与实验值吻合较好，说明 IMTHS 方法在预测柴油的分子组成与性质时表现出了一定的精度。

表 4 焦化柴油性质和组成的实验数据

Table 4 Experimental data for properties and composition of coking diesel

<i>w</i> /%				$\rho^{20}/$
Paraffin + Olefin	Naphthenes	Aromatics	Resin	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
31.3	37.9	28.2	2.6	0.84

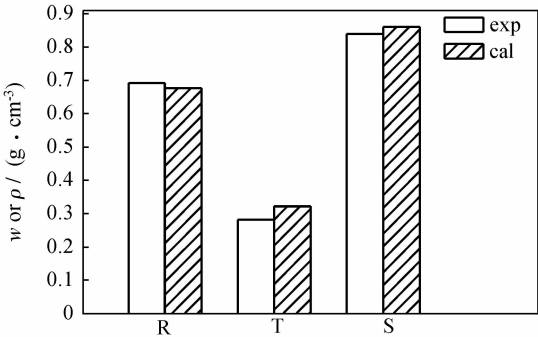


图 9 焦化柴油的组成与密度的实验值与预测值

Fig. 9 Experimental and predicted data of composition and density for coking diesel

R—Paraffin+Olefin+Naphthenes; T—Aromatics; S—Density

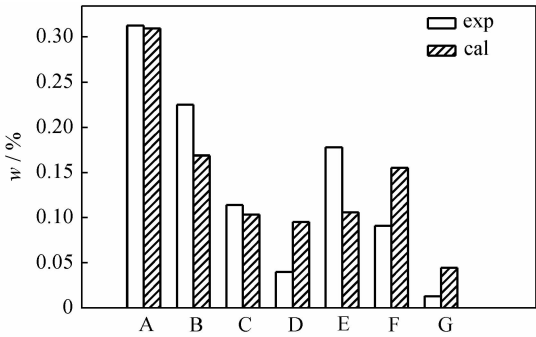


图 8 焦化柴油烃类组成的实验值与预测值

Fig. 8 Experimental and predicted data of hydrocarbon composition in coking diesel

A—(Paraffin+Olefin); B—Monocyclic naphthenes;
C—Bicyclic alkane; D—Tricyclic naphthenes;
E—Monocyclic aromatics; F—*di*-Aromatics;
G—Triaromatic hydrocarbon

4 结 论

提出了用于馏分油表征的 IMTHS 分子矩阵，并建立了 IMTHS 分子矩阵中等价组分的性质关联方法，使馏分油实用的分子描述变为可能。IMTHS 方法在预测焦化液体产物汽油、柴油的分子组成与性质时表现出了一定的精度，特别是密度与 PONA 值等宏观性质的预测值准确度较好，说明基于 IMTHS 矩阵建立的预测馏分油分子组成与宏观性质的模型是可行的。

参 考 文 献

[1] QUANN R J, JAFFE S B. Structure-oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(11): 2483-2497.
[2] QUANN R J, JAFFE S B. Building useful models of

- complex reaction systems in petroleum refining [J]. Chem Eng Sci, 1996, 51(10): 1615-1635.
- [3] HU SH Y, TOWLER G, ZHU X X. Combine molecular modeling with optimization to stretch refinery operation [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(4): 825-841.
- [4] CAMPBELLA D M, KLEIN M T. Construction of a molecular representation of a complex feedstock by Monte Carlo and quadrature methods [J]. Applied Catalysis A, 1997, 160(1): 41-54.
- [5] 龚剑洪, 陆善祥, 崔建. 重油催化裂化反应动力学分子模型的研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(8): 53-57. (GONG Jianhong, LU Shanxiang, Cui Jian. A molecular model of reaction kinetics for heavy oil catalytic crackig [J]. Petroleum Process and Petrochemicals, 2000, 31(8): 53-57.)
- [6] PENG B. Molecular modeling of petroleum process [D]. Manchester: UMIST, 1999.
- [7] 周齐宏, 胡山鹰, 陈定江, 等. 基于分子矩阵的炼油过程的全厂模拟[J]. 过程工程学报, 2005, 5(2): 179-182. (ZHOU Qihong, HU Shanying, CHEN Dingjiang, et al. Modelling and optimization based on the molecular matrix for the overall refinery operation [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(2): 179-182.)
- [8] ZHANG Y. A molecular approach for characterizations and property predictions of petroleum mixtures with applications to refinery modeling [D]. Manchester: UMIST, 1999.
- [9] 胡山鹰, 周齐宏, 田玉玺, 等. 基于分子矩阵的炼油过程物流组成表达及转换[J]. 计算机与应用化学, 2004, 21(1): 69-72. (HU Shanying, ZHOU Qihong, TIAN Yuxi, et al. The expression and transformation of refinery stream bulk properties and composition based on molecular matrix[J]. Computers and Applied Chemistry, 2004, 21(1): 69-72.)
- [10] AYE M M S, ZHANG N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information[J]. Chem Eng Sci, 2005, 60(23): 6702-6717.

Ei 对中英文摘要的要求

摘要应包含正文的要点, 一般来说, 应该包含研究目的、研究方法、得到的结果和最后的结论 4 部分。写英文摘要时, 不能因为某些内容不好翻译就弃掉要点; 摘要应尽量简洁, 尽可能删掉课题研究的背景信息; 摘要中出现的数字应该是最重要、最关键的数据; 不需要自己标榜自己的研究结果; 二次文献信息将脱离原文而独立存在, 因此摘要中不能出现图表数据; 摘要中的内容应在正文中出现, 摘要不能对原文进行补充和修改; 摘要中的缩写名称在第 1 次出现时要有全称; 摘要中的句子应尽量简短, 主谓语要搭配。