

研究与开发(387 ~ 392)

基于结构导向集总模拟渣油分子组成

田立达, 沈本贤*, 刘纪昌

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 基于结构导向集总方法, 采用 22 种结构向量描述渣油分子, 并结合分子集总性质数据和模拟退火算法, 建立了一种模拟渣油分子组成的方法。结果表明, 该方法用 7 004 种分子集总代表渣油分子组成, 模拟计算得到渣油的各种平均物理性质与实测值基本吻合, 可用于表征真实渣油的性质。

关键词: 结构导向集总; 结构向量; 分子组成模拟; 渣油; 模拟退火算法

中图分类号: TE 622 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-0045(2012)05-0387-06

重质原油及渣油轻质化是世界炼油工业面临的重要课题。然而, 渣油分子组成难以分析的问题限制了重油轻质化工艺的发展。1992 年, Quann 等^[1-2]提出了一种描述复杂烃类混合物的组成、反应和性质的结构导向集总 (Structure oriented lumping) 方法。该方法用结构向量描绘分子, 用反应规则体现分子反应行为, 实现了分子片段的集总。2005 年, Jaffe 等^[3]将这种方法进行了扩展。本工作在此基础上, 对结构向量进行缩减和重新制定, 并在简单分析的基础上结合分子集总性质数据和模拟退火算法, 建立了一种模拟

渣油分子组成的方法。

1 构建分子集总

1.1 结构导向集总方法描述渣油分子

渣油分子由各种各样的分子片段组成。本工作将这种分子片段称为“结构向量”。为描述渣油分子, Jaffe 等提出了 24 种结构向量。本方法的建立基于重质油热裂化, 对 Jaffe 等提出的结构向量进行些许改动: 忽略 RS, RN, NO 结构向量, 补充表示核心与核心之间强度和碳数的 cc 结构向量。本工作所提出 22 种结构向量及其分子矩阵如表 1 所示。

表 1 结构向量及其分子矩阵

结构向量	A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	br	me	IH	AA	NS	AN	NN	RO	KO	Ni	V	cc
C	6	4	2	6	5	4	3	2	1	1	0	0	0	0	-1	-1	-1	0	0	0	0	0
H	6	2	0	12	10	6	4	2	0	2	0	0	2	-2	-2	-1	-1	0	-2	-2	0	0
S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
V	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

结构导向集总虽然是分子水平的集总, 却仍然是一种集总。它忽略了结构异构和空间异构。这使得用结构向量描述分子时会出现不同分子可以用同一组结构向量描述和同一种分子可以用不同结构向量组描述这 2 种不合适的情况。前者使制定反应规则变得极为麻烦, 后者给计算机判断该类分子是否发生某种反应带来混乱。

理想的情况是: 具有相同结构的分子可以归并成

①收稿日期: 2012-03-12; 修回日期: 2012-07-02

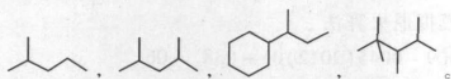
基金项目: 国家重大基础研究(973 计划)项目(项目名称: 石油资源高效利用的绿色可持续化学——石油资源的分子鉴别和转化规律认识, 项目编号: 2006 CB 202501)。

作者简介: 田立达(1985—), 男, 浙江杭州人, 博士研究生, 主要从事重质油加工的模拟计算研究。已发表论文 6 篇。

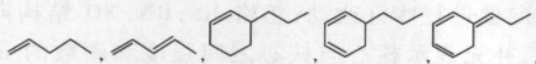
* 通讯联系人。

一类分子集总,该类分子集总只有1种特定的结构代表当中所有可能的分子,并且可以用惟一和其相对应的结构向量组来表示。为此,作如下规定:

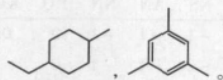
(1) 支链位置。br 为 1 时支链连在第 2 个碳上,环作为取代基处理。br 为 2 时 2 个支链分别连在 2 侧的第 2 个碳上,环作为取代基处理。br 超过 2 时,超过部分按照从左往右的顺序依次连在不同的碳上,如果所有的碳都连有支链,则按照从左往右的顺序将多余的支链连在已连有支链的碳上。例如:



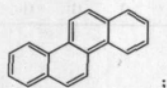
(2) 双键位置。对于链烃, IH 为 0 时,双键在第 1 个碳和第 2 个碳之间; IH 为 -1 时,第 2 个双键加在第 1 个双键的 β 位; IH 小于 -1 时,各双键形成共轭形态。对于环烃, IH 为 -1 时,双键加在环上,位于支链的 β 位; IH 为 -2 时,第 2 个双键也加在环上,在第 1 个双键另一侧的 β 位; IH 小于 -2 时,在环上只加 2 个双键,其余的加在支链上。例如:



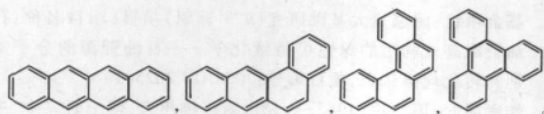
(3) 环上取代基的位置。环上的取代基如果是 2 个则形成对位,如果是 3 个则形成间位。例如:



(4) 背缩规定。多环分子以“背缩结构”存在。例如:正确结构

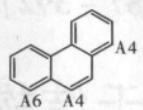


错误结构

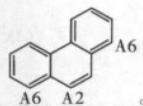


(5) A4 优先规定。A4 优先于 A2 和 A6 存

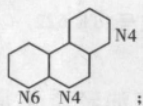
在。例如:正确结构



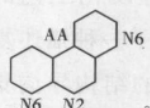
错误结构



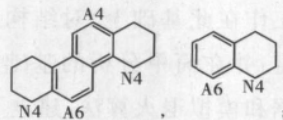
(6) N4 优先规定。N4 优先于 N2 和 N6 存在。例如:正确结构



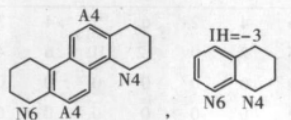
错误结构



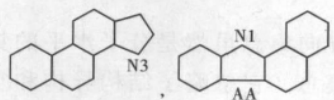
(7) A6 优先规定。A6 优先于 N6 和 IH 存在。例如:正确结构



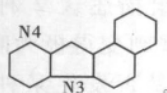
错误结构



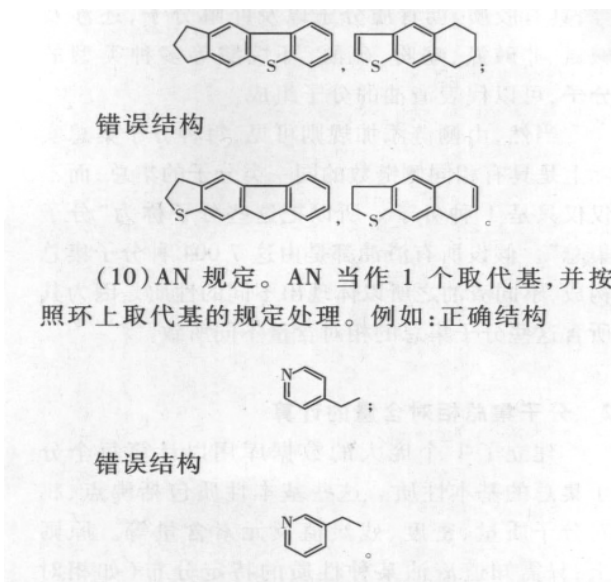
(8) N3 和 N1 规定。N3 是 1 个外部环,而 N1 则是 1 个内部环。例如:正确结构



错误结构



(9) 杂原子环规定。杂原子环优先位于小环烷环,且双键优先出现于杂原子环。例如: 正确结构



基于上述规定,就可采用表 1 所列 22 种结构向量来惟一描述分子。

另外,为描述渣油分子,还需引入“多核分子”的概念。碳环与碳环之间不存在额外碳原子的单环或稠环结构被定义为“核心”。具有 2 个及 2 个以上核心的分子就是“多核分子”。相应的,只具有 1 个核心或者没有核心的分子被称为“单核分子”。上述规则适用于单核分子以及多核分子中的单核部分。结构向量对多核分子的描述以对单核分子的描述为基础,但也存在一些区别。主要有以下几点:

(1) 单核分子用 1 位数字(R 是 2 位数字)代

表每个结构向量的值。而多核分子每个结构向量的值是一串数字。多核分子的每个核心按照从上到下,从左往右的顺序编号。这一串数字的每 1 位(R 是每 2 位)按照从右往左的顺序分别代表编号由小到大的核心的值。

(2) 单核分子每少 2 个氢,IH 值减 1。为了编程的方便,多核分子每少 2 个氢,IH 值加 1。同样的,对于镍钒类卟啉化合物,用 IH 9 表示(事实上应是 IH 10)。

(3) cc 结构向量是多核分子特有的结构向量。它按照从右往左的顺序表示编号之和从小到大的核心与核心之间的连接情况。每个连接处 cc 用 2 位数字表示。第 1 位表示核心与核心间的强弱程度,若芳环与芳环相连,则为 1;若芳环与环烷环相连,则为 2;若环烷环与环烷环相连,则为 3。第 2 位表示核心间连接处 $-\text{CH}_2-$ 的数目。

如图 1 所示的多核分子,其结构向量描述如表 2 所示。

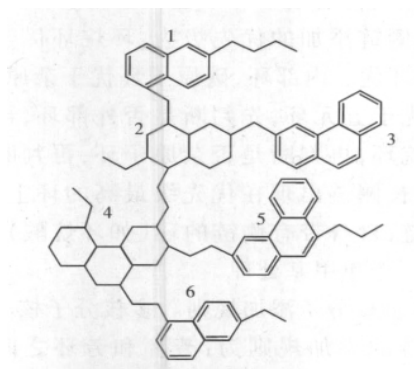


图 1 多核分子结构

表 2 图 1 所示多核分子的结构向量

A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	br
110101	120201	0	1010	0	2010	0	0	0	20302020204	0
me	IH	AA	NS	AN	NN	RO	KO	Ni	V	cc
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2220322121

1.2 渣油分子集总

渣油的分子组成极其复杂,分子数成千上万。其单核分子划分为饱和物、芳香物、硫化物、氮化物、环烷酸、含氧化合物等 6 类;多核分子划分为芳烃类、饱和烃类、含硫化物类、含氮化合物类、环烷酸类、镍钒类等 6 类。上述这 12 类分

子基本上涵盖了重油中可能存在的分子结构。

依据已有报道的重油中存在的分子结构,再将这 12 类分子予以扩展^[4]。在归并了一些反应特性或结构特性相似的分子结构后,本工作共建立了 92 种单核种子分子和 46 种多核种子分子。在这总共 138 种分子集总上添加不同数目的

—CH₂—侧链,就形成不同的分子集总。
—CH₂—侧链的添加规则如下:

(1) 总体规则。依照渣油常见的相对分子质量分布^[5-6]以及这138种种子分子的相对分子质量,考虑在每种核心上分别添加0~50个—CH₂—侧链;假设多核分子每个核心处的—CH₂—侧链数相同。

(2) 单核分子添加规则。没有环的分子不添加侧链,只按照1~50改变碳链总数目;有环结构的分子,在环上添加侧链,且只允许在1个环上存在1条超过2个碳的长侧链,其他环上最多只能存在1个甲基;在添加侧链的过程中,如果有空环(没有侧链的环)存在,优先在空环上添加,多余的碳数都加在长侧链上;长侧链上的碳数如果是3~8个,则认为该长侧链上有1个br,该分支点在长侧链最靠近环的一侧,如果碳数大于9个,则认为该长侧链上有2个br,这2个分支点1个位于最靠近环的一侧,另1个位于最远离环的一侧;侧链从非共用原子最多的环开始添加,1个环如果存在3个以上的公用边,则不再添加侧链;侧链添加的优先级为:环烷环优于芳香环,外部环优于内部环,碳原子环优于杂原子环,六元环优于五元环,先判断是否外部环,再判断是否环烷环,再判断是否杂原子环,再判断是否六元环;长侧链出现在优先级最高的环上;桥键不加侧链;自身带有侧链的环(如环烷酸),该侧链当成1个单甲基处理。

(3) 多核分子添加规则。多核分子核心与核心间侧链的添加规则为:芳环和芳环之间不加—CH₂—,芳环和环烷环之间加0~2个—CH₂—,环烷环和环烷环之间添加0~6个—CH₂—;多核分子核心上侧链的添加规则同单核分子一致;多核分子侧链添加的顺序依次为:在核心上加1个、在芳环和芳环之间加1个、在核心上加1个、在芳环和环烷环上加1个,以此重复;核心之间添加侧链时,先加在最靠近表现此类种子分子特征的核心处,再从外往内,从上至下(核心编号由小到大)添加;在1个位置加满之后,再考虑另1个新的位置;吡啶环当作芳环处理,但其上不加侧链。

这样,每种种子分子都可以扩展成51种分子集总。在剔除一些不合理的分子之后,剩余

7 004种合理的分子集总。这些分子集总的相对分子质量为2~8 231,涉及元素C,H,O,N,S,Ni,V,包括芳烃,环烷烃,链烷烃以及稠环芳烃等,具有胶质、沥青质分子以及吡啶分子,还涉及碱氮、非碱氮、噻吩、硫醚、环烷酸等多种类型的分子,可以代表渣油的分子组成。

当然,由侧链添加规则可见,每种分子集总实际上是具有相同侧链数的同一类分子的集总,而不仅仅是1种分子。所以把这些分子称为“分子集总”。假设所有渣油都是由这7 004种分子集总构成,不同渣油之所以体现出不同的性质是因为其所含这些分子集总的相对含量不同所致。

2 分子集总相对含量的计算

建立了1个庞大的数据库用以计算每个分子集总的基本性质。这些基本性质包括沸点、相对分子质量、密度、残炭值及元素含量等。原则上,只需知道渣油某种性质的特定分布(如相对分子质量分布或沸程分布),就可以确定该种渣油的分子集总相对含量,具体方法如下(以相对分子质量分布为例):

首先由数据库确定7 004种分子集总各自的相对分子质量,然后以各相对分子质量为边界,将其分布曲线划分为若干个区域(因为有些分子集总的相对分子质量相同,所以不一定是7 005个区域)。在每个划分好的区域内确定分割线(分割线一般选为该区域左右2边横坐标值的平均值,也可视情况作其他选取),对相邻2条分割线和分布曲线围成的面积作积分运算,最后对积分结果进行强制归一化处理后即得到各分子集总的相对含量。

如需进一步提高精度,可以采用参考文献[4]中所述的模拟退火算法对渣油进行实验切割,并以相关各个部分的实验分析数据构建目标函数,通过优化算法搜索各部分所含分子集总的相对含量优化值^[4]。

3 模拟示例

3.1 渣油试样

采用中国石化高桥分公司Ⅱ套延迟焦化装置的2种原料渣油为试样,其油种组成列于表3。

表 3 渣油试样的油种组成

油种	w / %	油种	w / %
试样 1		试样 2	
巴士拉	36	沙特	26
科威特	24	维提亚兹	20
蒙多	40	索罗斯	2
		阿曼	52

3.2 模拟结果

根据模拟所得渣油试样的分子组成计算其

平均物理性质,模拟结果与实验测定值的对比列于表 4 和表 5。可见,有些性质指标的模拟值与测定值偏差较大,这是由于其组分本身含量很低所致。组分含量低一则带来其影响的弱化,二则致使模拟值与实测值的绝对误差并不大。而组分含量较高的性质指标,其模拟值与实测值的相对误差均小于 ±8%。表明所建 7 004 种分子集总基本反映了原料渣油试样的整体特性,渣油试样性质模拟值与测定值较好吻合。

表 4 渣油试样 1 平均物理性质模拟值与测定值的对比

项目	模拟值	测定值	相对误差*	项目	模拟值	测定值	相对误差*
w(C) / %	87.54	87.36	0.21	w(饱和分) / %	10.80	10.57	2.18
w(H) / %	11.14	10.81	3.05	w(芳香分) / %	50.34	50.52	-0.36
w(S) / %	0.57	0.41	39.02	芳碳率	0.28	0.29	-3.45
w(N) / %	0.49	0.61	-19.67	氢碳比(原子比)	1.53	1.48	3.38
w(O) / %	0.26	0.81	-67.90	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	994	1 004	-1.00
w(V) / %	5.20×10^{-4}	7.90×10^{-4}	-34.17	w(残炭) / %	23.21	26.15	-11.24
w(Ni) / %	6.10×10^{-4}	9.10×10^{-4}	-32.97	分子摩尔质量 / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1 109	1 197	-7.35

* (模拟值 - 测定值) / 测定值 × 100% , 单位 % , 下同。

表 5 渣油试样 2 平均物理性质模拟值与测定值的对比

项目	模拟值	测定值	相对误差	项目	模拟值	测定值	相对误差
w(C) / %	87.09	86.23	1.00	w(饱和分) / %	21.98	22.90	-4.02
w(H) / %	10.94	11.54	-5.20	w(芳香分) / %	46.22	44.18	4.62
w(S) / %	0.61	0.47	29.79	芳碳率	0.22	0.21	4.76
w(N) / %	0.34	0.42	-19.05	氢碳比(原子比)	1.51	1.61	-6.21
w(O) / %	1.02	1.34	-23.88	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	909	962	-5.10
w(V) / %	5.80×10^{-4}	5.10×10^{-4}	13.73	w(残炭) / %	14.04	13.87	1.23
w(Ni) / %	76.30×10^{-4}	79.60×10^{-4}	-4.15	分子摩尔质量 / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	917	995	-7.84

4 结论

- a. 基于结构导向集总方法,采用结构向量代替渣油分子片段,建立了 1 种模拟渣油分子组成的方法。所有的渣油均可以假设为由 7 004 种分子集总组成,之所以不同的渣油体现出不同的性质是由于这 7 004 种分子集总的相对含量不同。
- b. 结合模拟退火算法和分析数据,可计算得到渣油中这 7 004 种分子集总的相对含量,进而模拟渣油的分子组成。模拟结果表明,所建 7 004 种分子集总可反映渣油的整体特性,其性质模拟值与测定值较好吻合。

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]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(10) : 1615 - 1635.

[3] Jaffe S B, Freund H, Olmstead W H. Extension of structure - oriented lumping to vacuum residua [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(26) : 9840 - 9852.

[4] 田立达, 沈本贤, 刘纪昌. 一种基于结构导向集总的延迟焦化动力学模型 [J]. 石化技术与应用, 2012, 30(4) : 285 - 293.

[5] 阙国和. 石油组成与转化化学 [M]. 北京: 中国石油大学出版社, 2008: 1 - 804.

[6] 杨光华. 重油及渣油加工的几个基本理论问题 [M]. 北京: 中国石油大学出版社, 2001: 1 - 214.

相关文献链接:

[1] Tian Lida, Shen Benxian, Liu Jichang. Building and application of delayed coking structure - oriented lumping model [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(10) : 3923 - 3931.

[2] 沈本贤, 田立达, 刘纪昌. 基于结构导向集总的石脑油蒸汽裂

- 解过程分子尺度动力学模型[J]. 石油学报: 石油加工, 2010, 26(1): 218-225.
- [3] Yang Bolun, Zhou Xiaowei, Chen Chun. Molecule simulation for the secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by the method of structure oriented lumping combined with monte carlo [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4648-4657.
- [4] 李玉琢, 陈灵文. 渣油族组成分析方法进展[J]. 河南化工, 2006, 23(6): 11-13.
- [5] Stephen B J, Howard F, William N O. Extension of structure - oriented lumping to vacuum residua [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(26): 9840-9852.
- [6] 李菲菲, 王少军, 凌凤香, 等. 减压渣油族组成分析[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2004, 24(2): 31-34.
- [7] 曹宝强, 申金林, 刘景俊, 等. TLC/FID 法快速进行减压渣油族组成分析[J]. 河南化工, 2001(1): 30-31.
- [8] 苟爱仙, 董宝钧. 高效液相色谱法测定渣油的族组成[J]. 黑龙江石油化工, 1998, 9(1): 45-47.
- [9] 王素琴, 王萌. 原油及渣油族组成定量分析——高效液相色谱法[J]. 油气田地面工程, 1996(6): 17.

Simulation of the molecular composition of residue based on structure oriented lumping concept

TIAN Li-da, SHEN Ben-xian, LIU Ji-chang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Based on the method of structure oriented lumping, a method to simulate molecular composition of residue was established by 22 structure vectors describing residue molecules and the combination of molecular property lumping data with simulation annealing algorithm. The results showed that all the residue molecules were made up of 7 004 kinds

of molecular lumps. The simulated values of average physical properties of residue coincided well with measured values, and the results could be used to represent the real residue.

Key words: structure oriented lumping; structure vector; molecular composition simulation; residue; simulation annealing algorithm

•封面故事•

中国石油天然气集团公司合成树脂重点实验室

中国石油天然气集团公司合成树脂重点实验室成立于2006年11月,依托中国石油石油化工研究院建设,是聚烯烃催化剂开发、新产品开发及催化聚合工艺研究的平台。研究范围涉及丙烯聚合催化剂、乙烯聚合催化剂、聚合评价与工艺、分子设计与机理、结构与性能及后加工与应用等。学术委员会由合成树脂领域具有较高学术造诣和多年实践经验的专家组成。学术带头人包括国家千人计划1人,集团公司高级专家5人。十二五建设目标是:自主开发聚丙烯、聚乙烯催化剂,聚丙烯催化剂实现工业化;建成中国石油聚烯烃技术重大项目研发、重大成果转化、

高素质人才培养以及对外合作交流的平台;在本领域达到国际先进水平,成为具有国际竞争能力的研发实体。

实验室特色实验技术包括:乙烯三聚合成己烯-1工业化成套技术;PSP-01系列球型聚丙烯催化剂合成及新产品开发技术;PSE-01系列淤浆聚乙烯催化剂合成及新产品开发技术;硅胶载体的中试生产与工业应用;新型内给电子体合成技术;高性能汽车用聚丙烯产品开发技术;聚烯烃结构与性能分析系列技术;异形瓶专用树脂HDPE 5500 B研制与生产技术等。

(中国石油石油化工研究院 王永刚 供稿)