

石油分子工程及其管理的研究与应用(II)

吴 青

(中海石油炼化有限责任公司 北京市 100029)

摘要: 着重介绍用于石油分子工程及其管理的主要模拟技术与计算技术,如分子同系物矩阵法(MTHS)、蒙特卡罗法(Monte Carlo)、集总法(Lumping)、熵最大化重构法(REM) 等,并对研究与生产经营管理方面的应用进行了案例分享,如石油分子信息库在新原油或混合原油馏分切割和性质预测以及汽油、柴油性质预测中的应用;复杂化学反应网络调变与精准转化在汽油、柴油等不同馏分提质增效中的应用;新型催化剂开发与催化材料筛选中的分子工程等。

关键词: 石油分子工程 分子管理 模拟与计算技术 石油分子信息库 原油与产品性质预测 复杂化学反应网络调变 精准转化 催化材料筛选

1 主要模拟方法与计算技术

石油分子多达几十万种,且结构类型各异,虽然质谱技术的进步使石油分子水平认识不断加深,但要将石油中的所有分子一一鉴别出来,目前的技术条件下尚难以实现,并且也没有必要进行全部的鉴别。在此情况下,石油分子的归类与组成模拟,以及分子尺度反应过程的模拟成为促进石油分子工程及其管理快速发展的关键。例如 Quann 等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,每个向量代表一个分子,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^[1-2]。这种方式简化了分子的表示,然而这项工作的细节报道较少,大大影响了其在实际中的应用^[3]。目前,能够进入实际应用的主要模拟方法与计算技术介绍如下。

1.1 分子同系物矩阵法

分子同系物矩阵法(简称分子矩阵法)采用 MTHS 矩阵(Molecular Type Homologous Series Matrix)来描述石油馏分的分子组成。在 MTHS 矩阵中,以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,可以有效表达石油馏分所包含的分子信息。简言之,即把石油分子按照不同的分子类型和碳数进行划分,这种方法最早由英国曼彻斯特大学的 PENG^[4]在 1999 年提出,随后得到快速发展^[5-11],如 Hu 等^[3]⁸²⁹、周齐宏等^[6]⁴⁴⁸使用 MTHS 矩阵建立了催化重整、石脑油加氢等炼油工艺过程的分子

模型。

MTHS 矩阵使用分子类型和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所构成的一个同系物族。 nP, iP, O, N 与 A 依次表示正构链烷烃族、异构链烷烃族、烯烃族、环烷烃族与芳香烃族, $N5, N6$ 分别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 $1A1N$ 依次为双环烷烃、四环芳烃以及 1 个芳香环与 1 个环烷烃环连接的双环结构, $3N +$ 与 $5A +$ 则分别表示环数超过 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来说明同系物的组成,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或同分异构体的集总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

收稿日期: 2016-10-10; 修改稿收到日期: 2016-12-08。

作者简介: 吴青,工学博士,教授级高级工程师,毕业于石油化工科学研究院化学工艺专业,从事炼油化工的生产、研究、计划与发展等业务 20 多年,现为中海石油炼化有限责任公司总工程师兼总信息师。联系电话: 010-84520123, E-mail: wuqing@cnooc.com.cn。

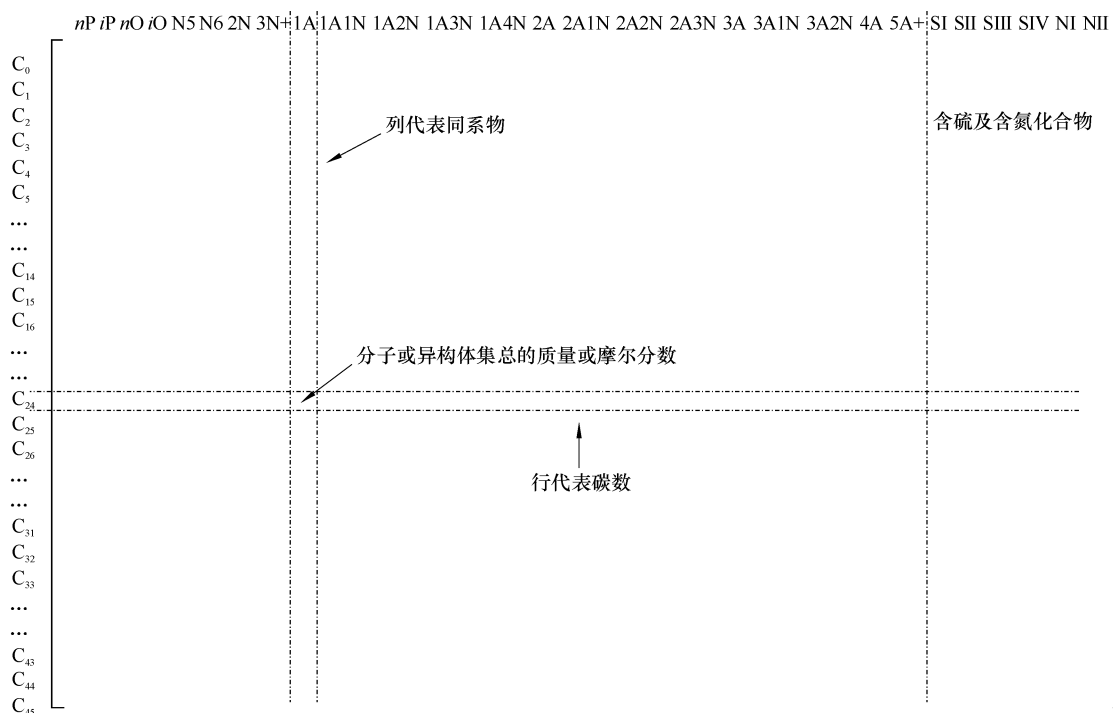


图1 石油馏分组成的 MTHS 分子矩阵

Fig. 1 MTHS representation for petroleum fractions

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液相色谱等分析手段确定,然而由于分析技术的限制,较重的石油馏分的详细组成分析经常很难实现,这时就不能构建完整的 MTHS 矩阵。因此,对较重的馏分油,需要对 MTHS 矩阵进行修正,如阎龙等^[12]提出修正的 IMTHS 矩阵,见图3。

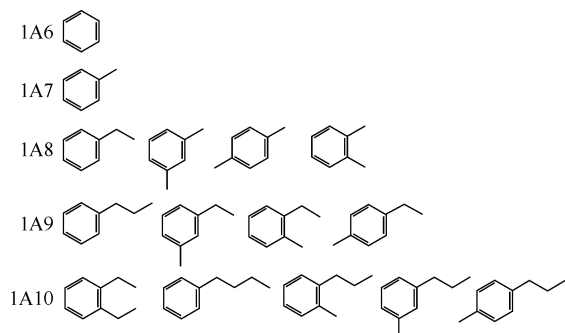


图2 带有1个芳香环的同系物族的分子表示

Fig. 2 Molecular representation for homologs of benzene

修正后的 IMTHS 矩阵中,不含碳原子的组分用 CN_0 结构族表示;对于碳原子数小于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_{12} (C_{12});碳数13~20的分子被集总为4个等价的结构族: CN_{13} ($C_{13} \sim$

C_{14}), CN_{14} ($C_{15} \sim C_{16}$), CN_{15} ($C_{17} \sim C_{18}$), 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环、双环、三环与多环结构,部分单独的多环结构,如 3N, 4N, 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($<200^\circ\text{C}$)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。IMTHS 矩阵中等价分子成为矩阵分子,图3中的1/0变量表示矩阵分子在矩阵中是/否存在。IMTHS 分子矩阵降低了 MTHS 矩阵的维数,还可以对较重馏分油的分子组成进行实用性描述。采用修正后的 IMTHS 分子矩阵法,预测渣油焦化反应液体产物汽油、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。

	nP	iP	nO	iO	N5	N6	3N	3N+	1A	1A1N	1A2N	1A3N+	2A	2A1N	2A2N+	3A	3A1N+	4A+	H ₂	H ₂ S	Coke	S ₈	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 修正后的石油馏分组成 IMTSH 分子矩阵

Fig. 3 Modified IMTSH for petroleum fractions

1.2 蒙特卡罗法

蒙特卡罗 (Monte Carlo) 法^[13]的理论基础为:当所求解问题是某种随机事件出现的概率、或者是某个随机变量的期望值时,通过某种“实验”的方法,以这种事件出现的频率估计这一随机事件的概率,或者得到这个随机变量的某些数字特征,并将其作为问题的解。因此,蒙特卡罗法又称统计模拟法,是一种随机抽样与模拟技术,即以概率和统计理论方法为基础,利用“随机数”(random number)对“模型系统”(model system)进行模拟抽样以产生概率分布而得到问题的近似解。

蒙特卡罗法在复杂反应系统动力学研究中的应用分为原料模拟和反应模拟两部分^[14-21]。对于原料模拟,通过分析表征技术得到的原料油性质也可以用蒙特卡罗方法转化为一套能反映其结构特性的虚拟分子。这样做的目的是将原料油分子的间接信息变换为分子结构,且要求既得到结构特性,又能求出这些分子的质量百分比,最终确保所构造的分子集合的统计结构如基团浓度、结构参数、沸点等与实测一致。通过蒙特卡罗模拟,将复杂的原料油转化为一组虚拟分子,即完成了原料模拟部分。随后,对原复杂原料油反应动力学的研究就可以转化为对所得的一组虚拟分子的反应动力学研究。如 Klein 等先将原料油转化为虚拟分子,再对催化裂化(FCC)过程采用蒙特卡罗法进行模拟^[22]。由于各种反应导致混合物

组成发生了变化,也就改变了系统的状态,系统由初始状态(原料油)向各种状态随机变化(“游走”),每个虚拟分子由某状态向另一状态的变化(“游走”)取决于分子的转换概率(transition probability),而转换概率与分子结构有关,且是反应速率常数的函数。变化或“游走”的步长即单位反应时间 Δt 。当反应时间逐渐走到终点时,某种新的产物分子就生成了。这个过程要重复到每一个分子都发生反应,各种产物分子全部生成,系统的状态也就最后确定了。经过这样一个蒙特卡罗过程就全部完成了虚拟分子的反应过程模拟。龚剑洪、陆善祥等用核磁共振(氢谱和碳谱)技术对重油分子的结构基元和结构参数进行测定与FCC蒙特卡罗模拟,取得了很好的结果^[23]。

1.3 集总法

集总(lumping)法^[13]实质上是将复杂反应体系中众多的单一化合物,按其动力学特性相似的原则,归并为若干个虚拟组分。在动力学的研究中,则把每个集总作为虚拟的单一组分来考虑,然后去开发这些虚拟的集总组分的反应网络,建立简化的集总反应网络的动力学模型。这种方法最早于1959年由Smith在催化重整动力学模型解析过程中提出^[24],1968年Exxon Mobil公司的Weekman提出了FCC三集总动力学模型^[25]后,这种建模方法得到了较为广泛的研究与应用^[26-39]。但是在集总反应动力学模型中,参与反应的各集总

是由众多单一化合物构成的虚拟化合物,尽管集总划分的过程中尽可能地将动力学特性相似的组分划分为一个集总,当原料组成发生较大变化时,单个集总中各组分比例也会有较大的变动,相应的集总反应动力学常数也变化较大。而由于集总反应动力学模型没有详细考虑进料中各组分的反应,对集总中各组分转化过程没有详细解析,因而无法预测集总中各组分的具体组成,因此需要开发复杂反应系统的分子尺度反应动力学模型。

结构导向集总方法(Structure-Oriented Lump-ing, SOL)由Quann等提出,认为油品中所有复杂烃类分子均可拆解为22个分子片段或分子结构基团^{[1]2484},见前文(石油分子工程及其管理的研究与应用(I))^[40]的图2。这22个分子结构基团称为结构向量,通过这22种结构向量的有机组合,原则上可以表征所有的烃类分子。因此复杂烃类中的单个分子可以用一行向量进行表征,从而用矩阵来表示一个复杂烃类分子混合物,每一行向量后面附着该分子的百分含量。向量表示分子为构建任意尺度和复杂性的反应网络、发展基于分子的性质关联、结合已有的基团贡献法以评估分子热力学性质等,提供了一个方便的框架。同一组结构基团可以表示组成相同但结构不同的异构体,而这些异构体的物性可以认为一致,从这个角度看,结构导向集总法仍是集总模型,但属于分子水平的集总模型。

SOL采取结构基团的方法,较好地解决了复杂烃类分子的分类、解离、组合等问题,也较好地区分了不同芳环结构的异构体,变组成复杂的石油分子为结构基团的向量,非常有利于分子物性的计算、预测,也更加有利于分子反应动力学模型的构建。该方法自1992年由Exxon Mobil公司提出后,用于汽油、石脑油、柴油、蜡油以及渣油的分子组成模拟以及分子动力学模型的建立,取得了很好的经济效益^[41]。如,Exxon Mobil公司采用SOL方法构建了其下属企业包括加氢裂化、FCC等工艺在内的分子结构导向集总动力学模型,用于炼油厂工艺装置产品产率和性质预测、原料优化配置、加工方案调优等,每年增加数亿美元收入。

SOL方法在描述反应网络与工艺过程,预测产物分布与产物性质,实现组成调优与优化加工方案方面显现出了明显的优势。Ghosh等以SOL法估算了203种柴油的十六烷值和1471种汽油

的辛院值,计算结果表明,柴油十六烷值的预测相对误差小于1.25%,而汽油辛院值的预测相对误差均小于1%^[42-44]。Christensen等采用3000多种分子集总制定了60多种反应规则,生成了30000多种反应的反应网络,用以描述FCC反应工艺,模型能较为准确地预测不同进料的产物分布及性质,并提出优化加工方案^[45]。Ghosh等以348种分子集总构建了FCC石脑油加氧脱硫的SOL模型,该模型能详细地预测产物性质、辛院值损失以及烯烃饱和情况等^[46]。

在国内,近年来也开展了许多关于SOL模型的研究^[47-48],华东理工大学在这方面做了较多工作,并对SOL进行了一定的修改,用于延迟焦化、FCC等过程^[49-52],取得较好效果。

尽管如此,SOL仍有不足,主要原因,一是模型中分子含量的计算存在变量太多而约束条件不充分等问题;二是各类分子毕竟是基于20多年前的分析表征水平而选取的,致使分子种类的划分不够全面、准确,结构基团不能全部与完全地反映石油的真实分子组成。造成宏观物性相似的石油分子组成差别很大,影响分子组成预测计算的重复性和准确性。

1.4 熵最大化重构法(REM法)

根据信息熵理论,在只有部分已知信息的情况下,对于未知的分布进行合理、最可能存在的推断,消除已知条件不足对计算结果的影响,使得未知变量的不确定性最大化,更加符合实际的分布情况。石油分子的熵最大化重构法组成模拟就是从有限的一些平均物性出发,来推测、计算大量石油分子的组成和分布。基于信息熵理论的熵最大化重构法分子组成模拟,其目标函数的表述方法如下:

$$\begin{aligned} \text{Max } S(x) &= - \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \\ \text{s. t. } \sum_{i=1}^n x_i &= 1 \\ \left| f_j - \sum_{i=1}^n f_{ij} x_i \right| &\leq \sigma_j (j=1, \dots, J) \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $S(x)$ 表示熵值, i 表示1~ n 的某分子 i , x_i 表示分子 i 的摩尔分数, n 表示分子的数量(个数), j 表示某约束条件, f_j 表示石油常规物性的实验值, J 表示约束条件总数, $\sum_{i=1}^n f_{ij} x_i$ 则表示物性的计算值, σ_j 表示一个很小的正数。

熵最大化重构法对分子组成的模拟,实质上是先从已有的石油分子信息库出发,通过不断调

整其中各个分子的含量,让所计算的油品宏观物性与试验的结果吻合,从而得到石油分子组成。如果没有宏观物性约束条件,计算的分子组成就是等摩尔的平均分布,而如果有约束条件,则分子组成会不断调整,直到满足物性约束条件,当然也满足尽可能的平均分布。这种分子组成的计算方法,既大大减少了要计算的变量个数,还通过约束条件保证了计算结果的准确性。

理论上讲,石油分子信息库内物性准确且分子数足够,就可以保证采用REM法模拟组成所得分子物性的准确。现在,已有用REM法预测石脑油、蜡油和渣油的报道^[53-55]。

1.5 其他方法

如,神经网络法(neural networks)^[56-58]、图论^[59-61]、结构化模型^[62-65]、单事件动力学法^[66-91]、键-电子矩阵法^[92-98]等,在此不一一进行详细介绍。

2 石油分子工程与管理的应用

2.1 原油分子信息库的应用

原油分子信息库是开展石油分子工程与分子管理的基础之一。作为最基础的数据库,信息量庞大,包含了原油产地、轻质、重质、高硫、低硫、含酸与高酸等各种原油的详细分子或结构等信息数据,示意图4。

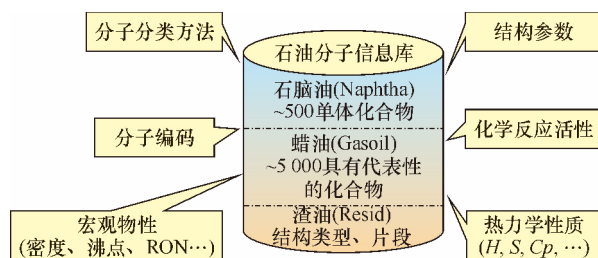


图4 原油分子信息库的主要构成

Fig. 4 Main composition of molecular database for crude oil

针对未知组分的原油,除了原油评价获得相关分子信息外,可采用石油分子工程与管理技术,利用分子信息库(基础库)来“拟合”原油的分子信息。即根据未知原油的某些定性或定量的属性,如产地与原油区块信息、密度、硫含量、蒸馏曲线等,从基础数据库中找到最接近的1~5个基础原油,进行不同比例的混合,通过先进算法“拟合”出未知原油的分子信息,输出分子信息可用于组成、性质以及经过加工(分子动力学模型模拟)后的产物分布与产品性质预测。

鉴于相同或接近产地的原油在化学成分上具有相似性,因此优先使用同产地的原油作为参照,采取一定的方法或规则,例如,依据核心功能团(如烷烃、芳环、杂环等)确定分子类别、同系物;根据已有数据确定每个同系物的碳数分布曲线;根据某些实验数据(如液相色谱、质谱等)进行验证和调整等。以此生成某种新原油或未知原油的“全分子”信息。通常情况下,最多可生成20多万个分子,其中汽油馏分300~500个分子,柴油馏分500~700个分子,常压渣油约8000个分子,而减压渣油/沥青的分子组成则达到17万个以上。拟合数据经实测数据比对,具有超过95%的准确性。

通过预先设定的不同工艺流程的反应规则,如催化裂化反应、加氢反应、重整反应、延迟焦化反应等,形成各流程的反应网络,结合反应网络中的产物与原油分子组成,形成总的分子库。所有的反应物分子与产物分子都包含在总分子库里,就形成闭合组分模型。实际计算过程中,有时为了提高运算速度,会对分子数目适当简化,也会根据部分实测数据、某些催化剂性质选定反应速率,以便模型计算更快、更准。

引入原料/产物的物流运输成本、市场价格、供需限制以及设备操作限制等数据,就可以构成原油分配、调合、生产与优化的模型;根据优化模型,得出当前市场、生产环境下的最优生产条件;通过执行最优生产条件,收集数据,与模型预测进行比对并调整模型参数,继续下一循环。

基于石油分子工程与管理的理念,中海油正在开发并完善集团层级和生产销售企业的原油分配、加工优化系统并予以实施^[99]。

将原油组成分析表征结果直接与原油的宏观性质进行关联,以及将原油分子信息用于原油分类、进而与加工性能关联,是许多分析表征、工艺研究与开发人员梦寐以求的工作,并已开展了相关探索^[100-114],但总体还是较少,且定性偏多,需继续深入研究。

2.2 汽油、柴油性质预测

石油分子信息用于主要产品(如汽油、柴油)性质的预测是石油资源分子工程与分子管理应用的一个重要方面。

例如,对于汽油性质的预测^[115-118]和柴油性质的预测^[119-124],可以参见相关文献。蜡油及更重馏分油的性质预测文献报道较少^[125-127]。

2.3 复杂化学反应网络调变与精准转化的分子工程研究

2.3.1 汽油馏分改质方面的应用

中国国内炼油产业受宏观经济增速放缓、油价低位波动、炼油产能过剩以及油品质量升级加快等影响,近几年来市场需求结构变化很大,其中柴汽比下降非常明显。图5为中国国内市场的油品结构预测。

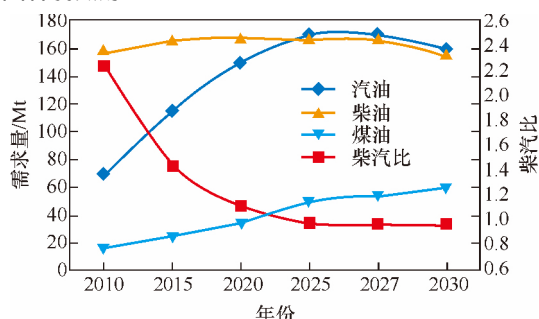


图5 中国油品结构预测

Fig.5 Prediction of oil product structure in China

就汽油而言,中国正在全面推进国V质量标准的汽油,并加快推进国VI汽油的进程。表1为国V、国VI汽油标准。

表1 国V与国VI(征求意见稿)汽油标准主要参数对比

Table 1 Parameters of national V and national VI (draft) gasoline

项 目	国 V	国 VI A	国 VI B	欧 VI
$w(\text{硫}) / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	10	10	10	10
$\varphi(\text{烯烃}) / \%$	24	18	15	18
$\varphi(\text{芳烃}) / \%$	40	35	35	35
$\varphi(\text{苯}) / \%$	1	0.8	0.8	1
50% 馏出温度 / $^{\circ}\text{C}$	120	110	110	46 ~ 71 (E100)
辛烷值	89/92/95	89/92/95	89/92/95	
$w(\text{氧}) / \%$	≤ 2.7	≤ 2.7	≤ 2.7	≤ 2.7

注:国V标准,2016年1月1日东部11省市实施,2017年1月1日全国实施;国VI A标准,京沪粤可能2018年实施,全国预计2019年实施。

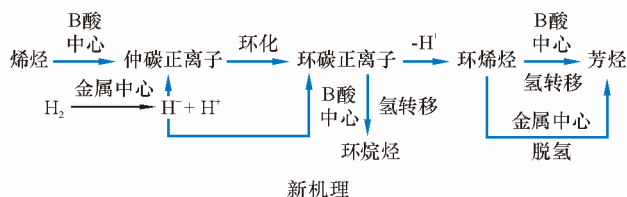
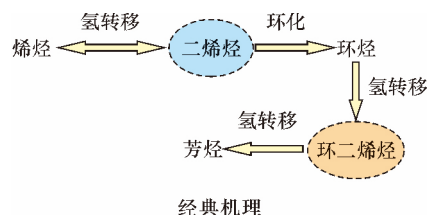


图6 烯烃芳构化反应机理

Fig.6 Mechanism for olefins aromatization

醚化作为降低汽油烯烃、提高辛烷值、增加汽油产量的有效措施已经广泛采用,催化轻汽油醚化

中国车用汽油调合组分中,通常催化裂化汽油(简称催化汽油)占75%~80%以上,有的企业比例更高。所以,中国车用汽油质量升级主要看如何对待催化汽油。如何既降低催化汽油的硫含量、烯烃含量,又能很好地保持辛烷值,是汽油质量升级的最大技术挑战。

从分子工程角度看催化汽油的质量升级,首先要搞清楚催化汽油中含硫化物、烯烃的分布与转化规律,表2简单罗列了相关情况。

表2 催化汽油中含硫化物和烯烃的分布与转化规律

Table 2 Distribution and conversion rules of sulfoxcompounds and olefins in FCC gasoline

项 目	分布规律	转化规律
含硫化物	约10%的硫分布在轻组分中,主要为小分子硫醇;约90%的硫分布在重组分中,主要为大分子硫醇、噻吩类含硫化物	轻组分中小分子硫醇可以通过加成反应重质化转入重组分;重组分中的硫化物可以通过加氢脱除
烯烃化合物	约35%的轻组分富集了近60%的烯烃;重组分的烯烃含量相对较低	直接对全馏分汽油加氢脱硫十分简单,但汽油中的轻质烯烃易被加氢饱和,辛烷值损失较大;将催化汽油切割为轻、重组分分别进行处理可以减少烯烃饱和,但能耗或其他成本增加;烯烃异构化或芳构化可以增加辛烷值。如在催化剂上经仲碳正离子、环化、脱氢形成芳烃

如何解决好FCC汽油加氢改质过程烯烃下降与辛烷值保持或提升之间的矛盾,是各种技术的着眼点。

以辛烷值为54的庚烷-1为例,如果加氢饱和为链烷烃,则其辛烷值降为0,而如果芳构化成甲苯,则其辛烷值可以超过100。对于烯烃芳构化转化规律而言,有两种反应机理^[128],见图6,其中新机理所得芳烃的辛烷值更高,应强化此路线。

装置在国IV/国V质量升级中发挥了重要作用。

催化汽油中的烯烃主要包含在轻汽油馏分

中,即 $C_4 \sim C_6$ 部分。这部分轻汽油中异构烯烃也可以与甲醇反应,生成混合醚(分别是 MTBE, TAME, HEME)。混合醚有一定的优点,如:①同样的氧含量限值,比 MTBE 调入量大;②可以有效降低轻汽油烯烃;③可在乙醇汽油封闭区内有条件应用;④经济性明显,可从汽油与甲醇的价差及辛烷值提升增效来计算。中国石油开发的轻汽油醚化技术效果如表 3 所示。

表 3 轻汽油醚化技术效果
Table 3 Results of light gasoline etherification

项 目	效果
C_5 叔碳烯烃转化率, %	90.3 ~ 93.2
C_6 叔碳烯烃转化率, %	54.2 ~ 58.9
叔碳烯烃总转化率, %	84.1 ~ 86.6
FCC 汽油烯烃减少, %	9 ~ 12
FCC 汽油 RON 增加, %	1.0 ~ 1.2

通过异构化,将正构烯烃转化成异构烯烃,可以扩大醚化原料;也可发生烯烃的双键转移,碳碳双键由烃链的链端转移至链的中间位置,使辛烷值略有提高。

按照上述思路,可以开发相应的催化剂、工艺,如中海石油炼化有限责任公司惠州炼油厂开发的国 IV、国 V 全馏分催化汽油加氢技术^[129-130]、中国石油开发的相关汽油改质技术等。

2.3.2 柴油馏分提质增值中的应用

表 4 列出了催化柴油与其他柴油组分的性质差异。劣质催化柴油(LCO)由于密度大、芳烃含量高(45% ~ 90%)、十六烷值低(小于 30),因此单纯依靠加氢工艺很难达到国 V、国 VI 标准要求^[131]。

表 4 几种工艺的柴油馏分主要性质
Table 4 Main properties of diesel fractions from different processes

项 目	原油蒸馏	延迟焦化	催化裂化	加氢裂化
密度(20℃) / (g · cm ⁻³)	0.82 ~ 0.86	0.84 ~ 0.87	0.87 ~ 0.95	0.82 ~ 0.86
w(硫), %	0.06 ~ 1.50	0.2 ~ 3.0	0.1 ~ 2.0	< 10 μg/g
碳数	40 ~ 56	36 ~ 46	15 ~ 35	50 ~ 65
w(总芳烃), %	15 ~ 30	30 ~ 50	45 ~ 90	1 ~ 20
w(多环芳烃), %	5 ~ 15	15 ~ 25	30 ~ 65	0.5 ~ 5.0

按照分子工程的理念,分析了典型 LCO 样品的族组成信息,见表 5,其中,多环芳烃约占芳烃总量的 70%。进一步研究 LCO 窄馏分中的芳烃分布,可以得到表 6 所示信息。

十六烷值高低与烃类族组成及碳数密切相关^[132]。如图 7 所示,在各种烃类化合物中,烷烃的十六烷值最大,芳香烃最小,环烷烃和烯烃则介于两者之间,并且对于芳香烃来说,环数越多,十六烷值越低。因此, LCO 提质的根本在于提高十六烷值较高的烷烃组分的相对含量,而降低十六烷值较低的芳香烃组分的相对含量,特别是原料

中含量较高而十六烷值很低的二环芳烃(萘系物)的脱除及转化。

表 5 典型 LCO 样品的族组成信息
Table 5 Group compositions of typical LCO w, %

类 别	样品 A	样品 B
非芳烃	40.7	16.4
烷烃	16.9	9.0
环烷烃	23.8	7.4
总芳烃	59.3	83.6
单环芳烃	18.8	25.1
二环芳烃	32.7	48.9
三环芳烃	7.8	9.6

表 6 LCO 窄馏分中的芳烃分布
Table 6 Distribution of aromatics in LCO narrow fractions

沸点范围/℃	单环芳烃		二环芳烃		三环芳烃		w(总芳烃), %
	碳数	质量分数, %	碳数	质量分数, %	碳数	质量分数, %	
< 220	9 ~ 12	44.1	10	19.4			63.5
220 ~ 240	11 ~ 13	29.7	11	31.3			61.0
240 ~ 280	12 ~ 16	23.0	11 ~ 16	39.4	14 ~ 18	2.5	64.9
280 ~ 300	15 ~ 18	15.5	13 ~ 18	41.8	16 ~ 18	5.0	62.3
300 ~ 320	16 ~ 20	10.4	14 ~ 19	39.3	15 ~ 18	9.6	59.3
> 320	17 ~ 22	6.7	15 ~ 21	13.0	16 ~ 18	20.3	40.0

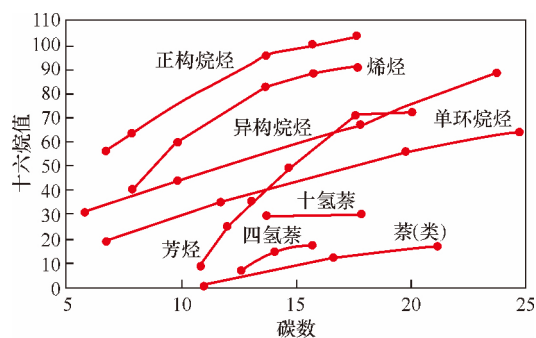


图7 烃分子类型与十六烷值的关系

Fig.7 Relationship between molecular types and cetane number (CN)

为此设计了相应的流程并开发了相应的催化剂与工艺技术,图8是LCO提质增值的流程示意。

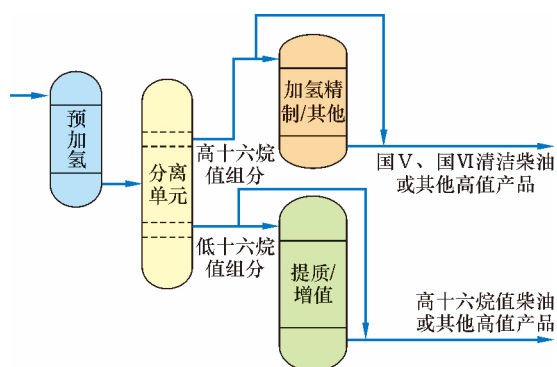


图8 基于分子工程的LCO提质增值流程示意

Fig.8 Draft of molecular engineering for LCO upgrading and value-adding

LCO经预加氢处理后进入分离单元,中海油研究了吸附法、抽提法、萃取蒸馏法、超重力法等分离方法,其中,采用吸附法分离,可以得到约45%~50%的高十六烷值组分,其烃类的组成分析结果列于表7中,产品十六烷值可以达到51。以该组分为原料,经过一段非常温和的精制处理后,即可得到硫质量分数小于5 μg/g、多环芳烃质量分数小于5%、十六烷值大于51的满足国VI标准的清洁柴油。根据市场情况的不同,通过吸附分离工艺参数的调整,可以控制芳烃脱除深度,实现清洁柴油收率和品质的灵活调控。

预加氢LCO吸附分离得到的低十六烷值组

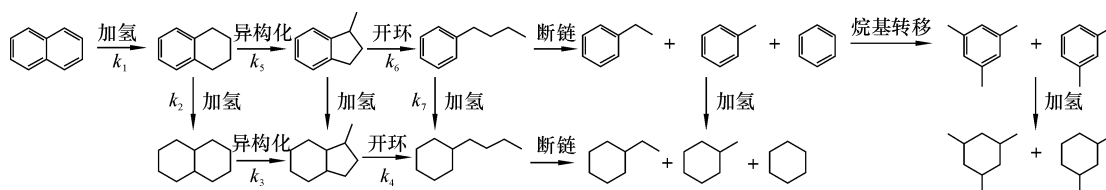


图9 萘类与四氢萘类的主要加氢反应网络

Fig.9 Main hydrogenation reactions for naphthalenes and tetralins

分,其组成分析见表8,芳烃总质量分数高达90%以上,其中以四氢萘类为主,约占50%,另有30%的多环芳烃和11%的烷基苯。根据族组成和结构族组成信息,实现低十六烷值组分的提质增值,重点在于四氢萘类的定向转化。

表7 预加氢LCO深度吸附分离的高十六烷值组成分析

Table 7 Composition of high-cetane component from HT-LCO adsorptive separation

项 目	高十六烷成分, %
非芳烃	57.9
烷烃	26.7
环烷烃	31.2
总芳烃	42.1
单环芳烃	37.0
多环芳烃	5.1

表8 预加氢LCO深度吸附分离的低十六烷值组成分析

Table 8 Composition of low-cetane component from HT-LCO adsorptive separation

项 目	低十六烷成分, %
烷烃	3.1
环烷烃	5.3
总芳烃	91.6
烷基苯系列	11.2
萘系列	50.1
多环芳烃	30.3

图9是四氢萘在加氢裂化条件下的主要反应网络,分为加氢、异构化和裂化三大类以及两种主要反应路径,即加氢裂解和异构裂解^[133]。加氢裂解路径,四氢萘首先加氢生成十氢萘,然后异构化为甲基全氢茚,再进一步开环生成正丁基环己烷;异构裂解路径,四氢萘首先异构化为甲基茚,然后开环生成丁基苯。动力学研究表明,四氢萘加氢裂化反应符合双位吸附L-H机理,比较反应网络中的动力学速率常数,得出: $k_4 > k_3 > k_2$, $k_6 > k_7 > k_5$ ^[134-135]。因此,四氢萘的加氢和异构化分别为加氢裂解和异构裂解反应路径的速率控制步骤。提高催化剂的加氢活性有利于加氢裂解反应路径,而提高催化剂的异构化活性则有利于异构裂解反应路径。

四氢萘的定向转化就是从目标产品结构与性质出发,通过催化剂的设计与研制、工艺条件的优化,控制反应路径与反应深度,实现四氢萘的高效和高选择性转化。根据以上基础研究,提出预加氢 LCO 深度吸附低十六烷值组分的两种提质增值方案。

方案 1: 生产高辛烷值汽油或轻质芳烃。经过选择性开环、烷基转移或侧链断裂等过程,将多环芳烃和四氢萘高效转化为 C₆ ~ C₉ 单环芳烃组分,技术路线见图 10。以深度吸附后的芳烃组分为原料,中海油开展的中试结果表明,汽油馏分的收率可以达到86.7%,其中芳烃质量分数不低于

70%,且硫、氮质量分数均不大于 1 μg/g,既可以直接作为高辛烷值汽油调合组分,亦可经过芳烃抽提分离出芳烃产品出售。

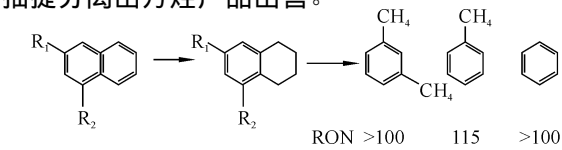


图 10 重芳烃轻质化技术路线

Fig. 10 Process of heavy aromatics upgrading

方案 2: 生产柴油调合组分。经过加氢裂解路径,使多环芳烃和四氢萘类转化为带长侧链的环己烷类化合物,作为提高十六烷值的理想产物,用于清洁柴油的调合生产,技术路线见图 11。

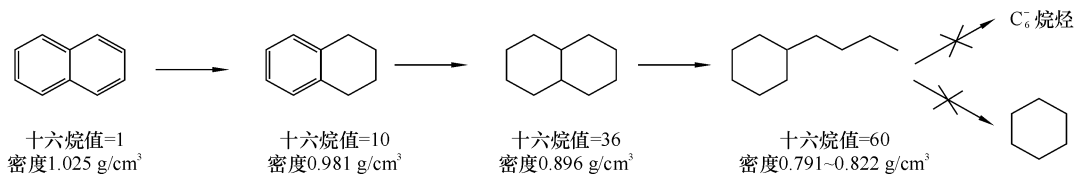


图 11 重芳烃十六烷值提高技术路线

Fig. 11 Process for cetane increase of heavy aromatics

虽然环烷烃进一步开环生成链烷烃能够得到更高的十六烷值,但氢耗非常高,并且单环烷烃结构稳定,在加氢裂化条件下的断侧链反应远比开环反应容易(正丁基环己烷的反应网络与反应能垒如图 12 所示),烷基环己烷的进一步裂化产品以小分子烃类为主。因此,该方案的关键在于具有较高加氢活性催化剂的研制,以及反应过程强化,即将十氢萘加氢反应控制在一环开环而不发生过度裂化的阶段。目前,中海油已开发了相关催化剂和工艺^[136-137],申请专利 37 项,且已经技术转让一套,另有四套正洽谈中。

2.4 在催化材料研发中的应用

以所开发的两种分子筛催化剂为例,其部分性质见表 9。

表 9 两种典型分子筛的性质比较

Table 9 Acidic properties of two typical zeolites

分子筛	NH ₃ -TPD				Py-FTIR	
	酸量/(mol·g ⁻¹)				L 酸量/(mol·g ⁻¹)	B 酸量/(mol·g ⁻¹)
	总量	200 ~ 350 °C	350 ~ 450 °C	> 450 °C		
A	110.335	80.626	15.413	14.296	108.822	47.764
B	115.206	78.999	18.644	17.563	34.219	26.517

研究这两种催化剂的不同反应性能,见图 13。由图 13 可见:①分子筛 B 有利于质子化裂化反应,其他各反应分子筛 A 更为有利;②对于环化或者缩环反应,两种分子筛差异较大,分子筛 B

能垒很高;③双分子反应两种分子筛差异较大,分子筛 A 能垒更低。

因此,可以根据不同催化剂的不同性能特点,结合工艺过程所期望的反应路径,筛选出合适的

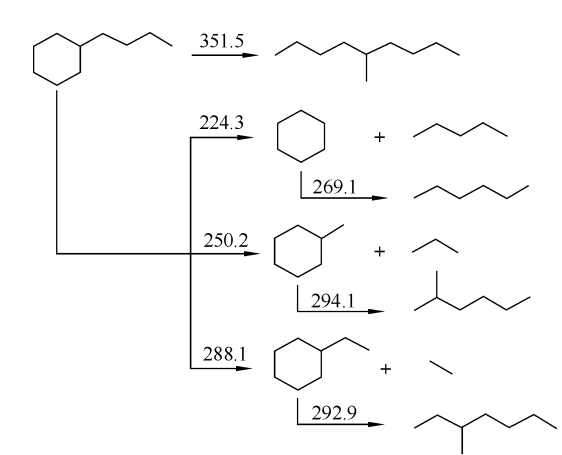


图 12 正丁基环己烷反应网络与反应能垒

Fig. 12 Reaction network and their energy barriers for *n*-butyl cyclohexane (kJ/mol)

催化剂,以期达到资源价值最大化。

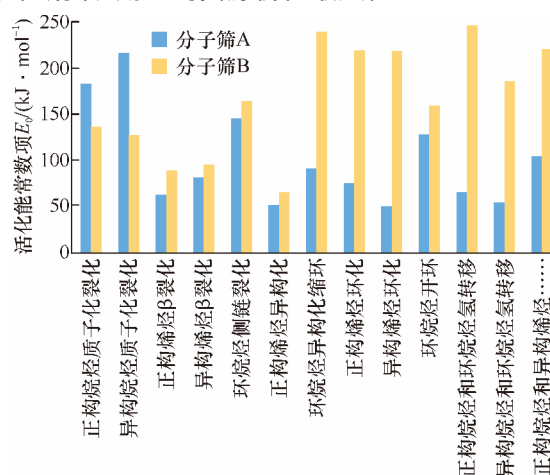


图 13 两种典型分子筛的反应性能比较

Fig. 13 Reaction properties of two typical zeolites

3 结束语

石油及其馏分的分子工程与分子管理作为一门工程学科,通过在分子水平上研究其组成、结构及反应性能的相互关系,建立原油分子信息库和分子动力学模型,可以准确地预测产物分布与产品性质,从而为原油分配与计划优化、催化剂开发、表征、筛选与使用以及新工艺开发、石油炼制工艺过程与操作管理及优化等提供有益的指导与帮助,即,通过深层次、分子水平认识石油(表征)、利用石油(分子工程)和用好石油(分子管理及优化),最终实现原油资源价值最大化和加工利用石油的资产价值最大化。

参考文献

- [1] Quann R J, Jaffe S B. Structure-oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 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] Hu Sh Y, Towler G, Zhu X X. Combine molecular modeling with optimization to stretch refinery operation [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 2002, 41(4): 825-841.
- [4] Peng B. Molecular modeling of petroleum processes [D]. University of Manchester, UK, 1999.
- [5] Zhang Y. A Molecular approach for characterization and property predictions of petroleum mixtures with application to refinery modeling [D]. University of Manchester, UK, 1999.
- [6] 周齐宏, 胡山鹰, 陈定江, 等. 催化重整过程的分子模拟与优化 [J]. 计算机与应用化学, 2004, 21(3): 447-452.
- [7] Aye M M S, Zhang N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(23): 6702-6717.
- [8] Wu Y, Zhang N. Molecular characterization of gasoline and diesel streams [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 2010, 49(24): 12773-12782.
- [9] Wu Y, Zhang N. Molecular management of gasoline streams [J]. Chemical Engineering Transactions, 2009, 18: 749-754.
- [10] Ahmad M I, Zhang N, Jobson M. Molecular components-based representation of petroleum fractions [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(4): 410-420.
- [11] Pyl S P, Hou Z, Van Geem K M, et al. Modeling the composition of crude oil fractions using constrained homologous series [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 2011, 50(18): 10850-10858.
- [12] 阎龙, 王子军, 张锁江, 等. 基于分子矩阵的馏分油组成的分子建模 [J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(2): 329-337.
- [13] 石茗亮. 复杂反应系统分子尺度反应动力学研究—催化重整单事件反应动力学模型的建立 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [14] Medermott J B, Libanati C, Lamarca C, et al. Quantitative use of model compound information: Monte Carlo simulation of the reactions of complex macromolecules [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 1990, 29(1): 22-29.
- [15] Broadbelt L J, Stark S M, Klein M T. Computer generated pyrolysis modeling: on-the-fly generation of species, reactions and rates [J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 1994, 33(4): 790-799.
- [16] Neuroek M, Libanati C, Nigam A, et al. Monte Carlo simulation of complex reaction systems: molecular structure and reactivity in modeling heavy oils [J]. Chemical Engineering Science, 1990, 45(8): 2083-2088.
- [17] Broadbelt L J, Stark S M, Klein M T. Computer generated reaction networks: On-the-fly calculation of species properties using computational quantum chemistry [J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24B): 4991-5010.
- [18] Petti T F, Trauth D M, Stark S M, et al. CPU issues in the representation of the molecular structure of petroleum residue through characterization, reaction and Monte Carlo modeling [J]. Energy & Fuels, 1994, 8(3): 570-575.
- [19] Trauth D M, Stark S M, Petti T F, et al. Representation of the molecular structure of petroleum residue through characterization and Monte Carlo modeling [J]. Energy & Fuels, 1994, 8(3): 576-580.
- [20] Joshi P V, Freund H, Klein M T. Directed kinetic model building: seeding as a model reduction tool [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(4): 877-880.
- [21] Broadbelt L J, Stark S M, Klein M T. Computer generated reaction modeling: decomposition and encoding algorithms for determining species uniqueness [J]. Computers & Chemical Engineering, 1996, 20(2): 113-129.
- [22] Liguras D K, Neuroek M, Klein M T, et al. Monte Carlo simulation of complex reactive mixture: an FCC case Study [J]. AIChE

- Symposium series, 1989, 88(291): 68-75.
- [23] 龚剑洪, 陆善祥, 崔健. 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.
- [24] Smith R B. Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst[J]. Chemical Engineering Progress, 1959, 55(6): 76-88.
- [25] Weekman V. Optimum operation-regeneration cycles for fixed-bed catalytic cracking[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1968, 7(2): 252-256.
- [26] Lee L S, Chen Y W, Huang T N, et al. Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking process[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1989, 67(4): 615-619.
- [27] Jacob S M, Gros S B, Voltz S E, et al. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking[J]. AIChE Journal, 2004, 22(4): 701-713.
- [28] Zong G, Ning H, Jiang H, et al. The lumping kinetic model for the heavy oil catalytic cracking MIP process[J]. Petroleum Science and Technology, 2010, 28(17): 1778-1787.
- [29] Pitault I, Nevicato D, Forissier M, et al. Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24): 4249-4262.
- [30] Corma A, Melo F V, Sauvanoud L. Kinetic and decay cracking model for a micro downer unit[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 287(1): 34-46.
- [31] Dupain X, Gamas E, Madon R, et al. Aromatic gas oil cracking under realistic FCC conditions in a micro-riser reactor[J]. Fuel, 2003, 82(13): 1559-1569.
- [32] Gupta A, Subba Rao D. Effect of feed atomization on FCC performance: simulation of entire unit[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(20): 4567-4579.
- [33] Hagelberg P, Eilos I, Hiltunen J, et al. Kinetics of catalytic cracking with short contact times[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 223(1): 73-84.
- [34] Sugungun M, Kolesnikov I, Vinogradov V, et al. Kinetic modeling of FCC process[J]. Catalysis Today, 1998, 43(3): 315-325.
- [35] 徐欧官, 苏宏业, 褚健. 催化裂化装置模拟研究与进展[J]. 化工自动化及仪表, 2005, 32(6): 1-6.
- [36] 侯卫锋, 苏宏业, 胡永有, 等. 催化重整集总动力学模型的建立及其在线应用[J]. 化工学报, 2006, 57(7): 1605-1611.
- [37] 翁惠新, 欧阳福生. 重油催化裂化反应集总动力学模型(I)模型的建立[J]. 化工学报, 1995, 46(6): 662-668.
- [38] 邹圣武, 侯拴弟, 龙军, 等. FCC反应机理与分子水平动力学模型研究 III. 重油催化裂化模型的建立[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(7): 59-63.
- [39] 吴青. 催化裂化汽油清洁化反应的热力学、动力学模型与新反应过程的探索[D]. 北京: 石油化工科学研究院, 2004.
- [40] 吴青. 石油分子工程及其管理的研究与应用(I)[J]. 炼油技术与工程, 2017, 47(1): 1-9, 16.
- [41] 祝然. 结构导向集总新方法构建催化裂化动力学模型及其应用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [42] Ghosh P, Hickey K J, Jaffe S B. Development of a detailed gaso-line composition-based octane model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1): 337-345.
- [43] Ghosh P, Jaffe S B. Detailed composition-based model for predicting the cetane number of diesel fuels[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1): 346-351.
- [44] Ghosh P. Predicting the effect of cetane improvers on diesel fuels[J]. Energy & Fuel, 2008, 22(2): 1073-1079.
- [45] Christensen G, Apelian M R, Hickey K J, et al. Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(13): 2753-2764.
- [46] Ghosh P, Andrews A T, Quann R J, et al. Detailed kinetic model for the hydro-desulfurization of FCC naphtha[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(12): 5743-5759.
- [47] 孙忠超, 山红红, 刘熠斌, 等. 基于结构导向集总的 FCC 汽油催化裂解分子尺度动力学模型[J]. 化工学报, 2012, 63(2): 486-492.
- [48] Yang B, Zhou X, Chen C, et al. 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.
- [49] Tian L, Shen B, Liu J. Building and application of delayed cooking structure-oriented lumping model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(10): 3923-3931.
- [50] Quann R J. Modeling the chemistry of complex petroleum mixtures[J]. Environmental Health Perspectives, 1998, 106(Suppl 6): 1441-1448.
- [51] 祝然, 沈本贤, 刘纪昌. 减压蜡油催化裂化结构导向集总动力学模型研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(2): 37-42.
- [52] 倪腾亚, 刘纪昌, 沈本贤, 等. 基于结构导向集总的渣油分子组成矩阵构建模型[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(7): 15-22.
- [53] Van Geem K M, Hudebine D, Reyniers M F, et al. Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices[J]. Computers & Chemical Engineering, 2007, 31(9): 1020-1034.
- [54] Hudebine D, Verstaete J J. Reconstruction of petroleum feedstocks by entropy maximization application to FCC gasolines[J]. Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 2011, 66(3): 437-460.
- [55] 牛莉丽. 原油的熵最大化分子重构[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [56] 郑小平, 胡山鹰, 李有润, 等. 催化重整过程的数学关联模型[J]. 计算机与应用化学, 2001, 18(3): 203-208.
- [57] Mc Greavy C, Lu M L, Wang X Z, et al. Characterization of the behavior and product distribution in fluid catalytic cracking using neural networks[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24A): 4717-4724.
- [58] 张结喜, 齐艳华, 邱建章. 催化裂化关联模型的研究[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(11): 1519-1522.

- [59] 蒋登高, 李九菊. 图论法预测纯物质常沸点汽化热-饱和烷烃和链烯烃汽化热的预测[J]. 高校化学工程学报, 1993, 2(7): 169-173.
- [60] 蒋登高, 安洪刚. 图论法预测链烯烃的常沸点汽化热[J]. 郑州工学院学报, 1994, 15(1): 78-83.
- [61] 杨淳. 图论法预测烷烃的生成热[J]. 化学工程师, 1996, 52(1): 29-31.
- [62] Liguras D K, Allen D T. Structural models for catalytic cracking. 2. Reactions of Simulated oil mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(6): 674-683.
- [63] Allen D T. Structural models of catalytic cracking chemistry [C]//Astarita G, Sandler SI. Kinetic and thermodynamic lumping of multicomponent mixtures. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991: 163-180.
- [64] Liguras D K, Allen D T. Structural models for catalytic cracking. 1. model compound reactions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(6): 665-673.
- [65] Allen D T, Marathe P, Harding R. Catalyst-based descriptions of catalytic cracking chemistry [C]//Becker R E, Periera C J. Computer-aided design of catalysts. New York: Marcel Dekker Inc, 1993: 31-53.
- [66] Froment G F. The kinetics of complex catalytic reaction[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(5): 1073-1087.
- [67] Baltanas M A, Raemdonck K K V, Froment G F, et al. Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on noble-metal-loaded faujasites. 1. rate parameters for hydroisomerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(7): 899-910.
- [68] Svoboda G D, Vynckier E, Debrabandere B, et al. Single-Event rate parameters for paraffin hydrocracking on a Pt/US-Y zeolite [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(11): 3793-3800.
- [69] Schweitzer J M, Galtier P, Schweich D. A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(13-14): 2441-2452.
- [70] Martens G G, Thybaut J W, Marin G B. Single-event rate parameters for the hydrocracking of cycloalkanes on Pt/US-Y zeolite [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(8): 1832-1844.
- [71] Guillaume D, Surla K, Galtier P. From single events theory to molecular kinetics-application to industrial process modeling [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(21): 4861-4869.
- [72] Surla K, Vleeming H, Galtier P, et al. A single events kinetic model: n-butane isomerization [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22-23): 4773-4779.
- [73] Kumar H, Froment G F. Mechanistic kinetic modeling of the hydrocracking of complex feedstock such as vacuum gas oils[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(18): 5881-5897.
- [74] Martens G G, Marin G B. Kinetics for hydrocracking based on structural classes: model development and application [J]. AIChE Journal, 2001, 47(7): 1607-1622.
- [75] Vale'ry E, Guillaume D, Schweich D, et al. Kinetic modeling of acid catalyzed hydrocracking of heavy molecules: application to squalane [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(14): 4755-4763.
- [76] Chavarri' a J C, Rami' rez J, Gonzal' e H, et al. Modeling of n-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking reactions on a Mo/H β -alumina bi-functional catalyst, using the single event concept[J]. Catalysis Today, 2004, 98(1-2): 235-242.
- [77] Kumar H, Froment G F. A generalized mechanistic kinetic model for the hydroisomerization and hydrocracking of long-chain paraffins[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(12): 4075-4090.
- [78] Narasimhan C S L, Thybaut J W, Marin G B, et al. A unified single-event microkinetic model for alkane hydroconversion in different aggregation states on Pt/H-USY-zeolite [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(13): 6750-6758.
- [79] Feng W, Vynckier E, Froment G F. Single-event kinetics of catalytic cracking [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(12): 2997-3005.
- [80] Dewahtere N, Froment G, Vasalos I, et al. Advanced modeling of riser-type catalytic cracking reactors [J]. Applied Thermal Engineering, 1997, 17(8-10): 837-844.
- [81] Dewahtere N V, Santaella F, Froment G F. Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(15): 3653-3660.
- [82] Beirnaert H C, Alleman J R, Marin G B. A fundamental kinetic model for the catalytic cracking of alkanes on a USY zeolite in the Presence of coke formation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(5): 1337-1347.
- [83] Moustafa T M, Froment G F. Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(1): 14-25.
- [84] Roberto Q S, Thybaut J W, Hooman A, et al. Single-event Microkinetics for coke formation in catalytic cracking [J]. Catalysis Today, 2005, 107(44): 619-629.
- [85] R Quintana-Sol' o' rzano, Thybaut J W, Marin G B. A single-event microkinetic analysis of the catalytic cracking of (cyclo) alkanes on an equilibrium catalyst in the absence of coke formation [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(18-20): 5033-5038.
- [86] R Quintana-Sol' o' rzano, Thybaut J W, Marin G B, et al. Single-event microkinetics for coke formation during the catalytic cracking of (cyclo) alkane/1-octene mixture [J]. Catalysis Today, 2007, 127(1-4): 17-30.
- [87] Martinis J M, Froment G F. Alkylation on solid acids. Part 2. Single-event kinetic modeling [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(3): 954-967.
- [88] Park T Y, Froment G F. Kinetic modeling of the methanol to ole-

- fins process. 1. model formulation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2001 40(20):4172-4186.
- [89] Park T Y, Froment G F. Kinetic modeling of the methanol to olefins Process. 2. Experimental results, model discrimination, and parameter estimation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2001 40(20):4187-4196.
- [90] Park T Y, Froment G F. Analysis of fundamental reaction rates in the methanol-to-olefins Process on ZSM-5 as a basis for reactor design and operation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2004 43(3):682-689.
- [91] Alwahabi S M, Froment G F. Single event kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on SAPO-34 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2004 43(17):5098-5111.
- [92] Ugi I, Bauer J, Brandt J, et al. New applications of computers in chemistry [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1979, 18(2):111-123.
- [93] Broadbelt L J, Stark S M, Klein M T. Computer generated pyrolysis modeling: on-the-fly generation of species, reactions, and rates [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33(4):790-799.
- [94] 于博, 周祥, 郭锦标. 石油组分分子水平划分方法研究进展 [J]. 计算机与应用化学 2014 31(5):583-586.
- [95] Hou Z, Bennett C A, Klein M T, et al. Approaches and software tools for modeling lignin pyrolysis [J]. Energy & Fuels 2009, 24(1):58-67.
- [96] Bennett C A, Klein M T. Using mechanistically informed pathways to control the automated growth of reaction networks [J]. Energy & Fuel 2012 26(1):41-51.
- [97] Campbell D M, Klein M T. Construction of a molecular representation of a complex feedstock by Monte Carlo and quadrature methods [J]. Appl. Catal. A-Gen. 1997 160(1):41-54.
- [98] Hou Z, Bennett C A, Klein M T, et al. Approaches and software tools for modeling lignin pyrolysis [J]. Energy & Fuel 2010, 24(1):58-67.
- [99] Wu qing. Molecular Engineering & Molecular Management for Heavy Petroleum Fractions[C]//9th Symposium on Heavy Petroleum Fractions: Chemistry, Processing and Utilization. Beijing, China, May 24-25 2016.
- [100] Klein G, Rodgers R, Teixeira M, et al. Petroleomics: Electrospray ionization FT-ICR Mass Analysis of NSO Compounds for Correlation Between Total Acid Number, Corrosivity, and Elemental Composition [J]. Preprint Symposium-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 2003 48(1):14-15.
- [101] Yeo I, Lee J W, Kim S, et al. Application of clustering methods for interpretation of petroleum spectra from negative-mode ESI FT-ICR MS [J]. Bull. Korean Chemical Society, 2010, 31(11):3151-3155.
- [102] Hur M, Yeo I, Park E. Combination of Statistical Methods and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for More Comprehensive Molecular-level Interpretations of Petroleum Samples [J]. Analytical Chemistry 2010 82(1):211-218.
- [103] Hur M, Yeo I, Kim E, et al. Correlation of FT-ICR Mass Spectra with the Chemical and Physical Properties of Associated Crude Oils [J]. Energy & Fuels 2014 24(1):5524-5532.
- [104] Qian K, Edwards K E, Dechert G J, et al. Measurement of total acid number (TAN) and TAN boiling point distribution in petroleum products by electrospray ionization mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry 2008 80(3):849-855.
- [105] Vaz B G, Abdelnur P V, Rocha W F, et al. Predictive petroleomics: measurement of the total acid number by electrospray fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis [J]. Energy & Fuels 2013 27(4):1873-1880.
- [106] 包木太, 孙培艳, 崔文林, 等. 基于石油烃特征比值的多元统计方法进行原油鉴别 [J]. 分析化学 2008 36(4):483-488.
- [107] Ventura G T, Raghuraman B, Nelson R K. Compound class oil fingerprinting techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) [J]. Organic Geochemistry, 2010 41(9):1026-1035.
- [108] Eide I, Zahlse K. A Novel method for chemical fingerprinting of oil and petroleum products based on electrospray mass spectrometry and chemometrics [J]. Energy & Fuels 2005 19(3):964-967.
- [109] Zahlse K, Eide I. Standardizing the novel method for chemical fingerprinting of oil and petroleum products based on positive electrospray mass spectrometry and chemometrics [J]. Energy & Fuels 2006 20(1):265-270.
- [110] Smaniotto A, Montanari L, Flego C, et al. Can crude oils be distinguished by different component distribution obtained by laser desorption ionization mass spectrometry and evaluated by chemometrics? [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry 2008 22(10):1597-1606.
- [111] Nguyen H P, Ortiz I P, Temiyasathit C. Laser desorption/ionization mass spectrometry fingerprinting of complex hydrocarbon mixtures: application to crude oils using data mining techniques [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry 2008 22(14):2220-2226.
- [112] Chiaberge S, Fiorani T, Savoini A, et al. Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FT-ICR Mass Spectrometry [J]. Fuel Processing Technology 2013 106:181-185.
- [113] Fernandez-Varela R, Andrade J, Muniategui S, et al. Selecting a reduced suite of diagnostic ratios calculated between petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons to characterize a set of crude oils [J]. Journal of Chromatography A 2010, 1217(52):8279-8289.
- [114] Ventura G T, Hall G J, Nelson R K. Analysis of petroleum compositional similarity using multiway principal components analysis (MPCA) with Comprehensive two-dimensional gas Chromatographic data [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(58):5284-5292.
- [115] 李长秀, 杨海鹰, 王征. 一种新的汽油辛烷值的气相色谱测定方法 [J]. 色谱 2003 21(1):81-84.

- [116] 刘颖荣, 许育鹏, 杨海鹰. 基于单体烃分析的辛烷值测定方法中模糊聚类技术的应用研究[J]. 色谱, 2004, 22(5): 486-489.
- [117] 李长秀, 王征, 杨海鹰. 用气相色谱单体烃数据计算汽油的多项物性[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(5): 68-72.
- [118] 孙忠超, 山红红, 刘熠斌, 等. 用于 FCC 汽油辛烷值预测的非线性数学模型[J]. 炼油技术与工程, 2012, 42(2): 60-64.
- [119] 凌文, 吕大伟. 用柴油的烃族组成预测十六烷值和密度[J]. 石化技术与应用, 2004, 22(3): 215-217.
- [120] 李凤敏, 张启平, 黄燕民, 等. 柴油低温流动性性质和烃组成的关联[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(2): 207-212.
- [121] 熊春华, 田高友, 任连岭. 柴油理化性质与烃族组成关联[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(4): 551-555.
- [122] Yang H, Ring Z, Briker Y, et al. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS[J]. Fuel, 2002, 81(1): 65-74.
- [123] Yang H, Briker Y, Szynekarczuk R, et al. Prediction of density and cetane number of diesel fuel from GC-FIMS and PIONA hydrocarbon composition by neural network[J]. Preprint Symposium-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 2004, 49(1): 81-83.
- [124] Aquino M, Ciotta F, Creton B. Composition analysis and viscosity prediction of complex fuel mixtures using a molecular-based approach[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(4): 2220-2230.
- [125] Chen J, McLean N, Hager D. Prediction of molecular weight by boiling point distribution of middle distillates from gas chromatography-field ionization mass spectrometry (GC-FIMS) [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(2): 719-726.
- [126] Krishna R, Joshi G C, Purohit R C, et al. Correlation of pour point of gas oil and vacuum gas oil fractions with compositional parameters[J]. Energy & Fuels, 1989, 3(1): 15-20.
- [127] 李诚炜, 田松柏, 刘泽龙. 直馏减压馏分运动粘度的预测[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(3): 452-456.
- [128] 马安. 烯烃定向转化, 实现提质增效的统一[C]//第七届(2016)炼油与石化工业技术进展交流会, 北京: 2016.
- [129] 吴青, 彭成华, 赵晨曦, 等. CDOS-FRCN 全馏分催化汽油选择加氢脱硫工艺技术的工业应用[J]. 山东化工, 2015, 44(8): 122-124.
- [130] 赵晨曦, 王旭, 彭成华, 等. CDOS-FRCN 全馏分催化汽油选择加氢脱硫技术的首次工业应用[J]. 现代化工, 2013, 33(9): 100-104.
- [131] 王丽景. 浅谈柴油质量升级到国 IV、国 V 的技术对策[J]. 中国石油和化工, 2014(11): 67-70.
- [132] Heckel T, Thakkar V, Behraz E. Developments in distillate fuel specifications and strategies for meeting them[C]//NAPRA Annual Meeting, San Francisco: 1998, AM-98-24.
- [133] 鞠雪艳, 蒋东红, 胡志海, 等. 四氢萘类化合物与萘类化合物混合加氢裂化反应规律的考察[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(11): 1-5.
- [134] 杨平, 辛靖, 李明丰, 等. 四氢萘加氢转化研究进展[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(8): 1-6.
- [135] 王雷, 邱建国, 李奉孝. 四氢萘加氢裂化反应动力学[J]. 石油化工, 1999, 28(4): 240-243.
- [136] 吴青. 助力炼厂提质增效的石油分子工程及管理[C]//亚洲炼油和石化科技大会(2016), 北京: 2016.
- [137] 吴青, 吴晶晶. 基于分子工程理念的催化轻循环油(LCO)提质增效研究[C]//中国工程院化工、冶金与材料工程第十一届学术会议论文集, 宁波: 2016: 155-161.

(编辑 漆萍)

Research on molecular engineering & molecular management for petroleum and its applications (Part II)

Wu Qing

(CNOOC Oil & Petrochemical Co., Ltd., Beijing, 100029)

Abstract: This paper is mainly focused on the simulation and computing techniques of “Molecular Engineering & Management for Petroleum”, such as Molecular Type Homologous Series matrix (MTHS), Monte Carlo, Lumping and Refactoring of Entropy Maximum (REM), etc. Examples of the application in research and production & operations management were also introduced in this paper, such as, the application of petroleum molecular database for property prediction of new crude oil or mixed crude oil fraction cutting and the property prediction of product oil, the application of complex reaction network modulation and precise conversion for product oil upgrading and value addition, and the molecular engineering in development of new catalyst and selection of catalyst materials.

Key Words: molecular engineering for petroleum, molecular management, simulation and computing techniques, petroleum molecular data base; property prediction of crude oil and product oil, complex reaction network modulation, precise conversion, screening of catalyst materials