

文章编号:1006-396X(2018)03-0001-06

投稿网址: <http://journal.lnpu.edu.cn>

## 汽油分子组成模型构建

崔 晨, 蔡广庆, 张霖宙

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

**摘 要:** 针对汽油建立了分子库,并开发了汽油分子组成模拟的方法,使所得结果可以用于以后的加工模拟和调和模拟中。根据汽油分子的结构特点,预定义了 166 个分子,并采用模拟退火的方法优化,通过汽油的宏观性质反算其分子组成。研究采用一套催化裂化汽油的数据验证了模型的准确性。所得关键性质的预测值与实验值平均相对偏差小于 2%,全性质平均相对偏差小于 5%。所得 PIONA 组成分布趋势与实验值基本一致,可以认为模型模拟所得的汽油分子组成能够代表该汽油样品的实际组成。

**关键词:** 汽油; 分子管理; 分子组成; 模拟退火

**中图分类号:** TE622

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1006-396X.2018.03.001

## Compositional Model Development for Gasoline

Cui Chen, Cai Guangqing, Zhang Linzhou

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

**Abstract:** The present work develops a computer-aided algorithm to transform gasoline bulk property into molecular composition. We pre-defined 166 representative gasoline molecules according to the compositional characteristics. Simulated annealing method was used to find a molecular distribution that has bulk property very closed to the measured data. The accuracy of the model is verified by using a set of FCC gasoline data. The relative error of predicted and measure key property is lower than 2% and the overall relative error is lower than 5%. The predicted PIONA composition is in good agreement with experimental results, indicating that the obtained compositional information is in consisted with the actual composition.

**Keywords:** Gasoline; Molecular management; Molecular composition; Simulated annealing

轻质油品的加工及使用对其质量和组成的要求十分苛刻。为了满足炼厂效益和产品质量标准,对轻质油品的加工和调和过程实行分子管理变得越来越重要。而实行分子管理首先需要解决的问题即是获取原料的分子组成。

汽油馏分组成相对简单,可以通过仪器手段对其组成进行详细检测。研究者利用气相色谱-氢火焰离子检测器(GC-FID)做了大量工作,并形成了一系列标准方法<sup>[1-3]</sup>。但是用 GC-FID 的方法仍然会遇到一些问题,一方面虽然分析仪器对低碳数部分(通常为 C8 以前)的检测效果很好,但随着碳数增加,异构体数目显著上升,导致目前的分析手段会不可避免地遇到无法完全将异构体分开并准确识别的

情况。近年来二维气相色谱(2D GC)<sup>[4-6]</sup>、气相色谱-真空紫外检测器(GC-VUV)<sup>[7-8]</sup>的出现在一定程度上解决了这个问题,但仍未形成标准方法;另一方面,仪器分析方法通常较为耗时,难以满足现代炼厂实时优化的需求。最后,仪器分析方法还需考虑实验成本和人员培训成本。因此,采用计算机模拟快速获取油品分子组成的方法受到了广泛关注。这种方法主要是以有限的宏观性质信息作为约束,求解对应的关键分子组成,实现基于模型的组成“软检测”。

早在 20 世纪 90 年代,计算机辅助重建的方法便成功应用于构建分子级的石油馏分组成信息。R. J. Quann 等<sup>[9-11]</sup>提出结构导向集总(SOL)的方法

收稿日期:2017-12-29 修回日期:2018-05-15

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(21506254);中国石油大学(北京)科研基金资助(2462014YJRC020)。

作者简介:崔晨(1988-),男,博士研究生,从事汽油分子组成和性质模型方面的研究;E-mail:cuichen0497@foxmail.com。

通信联系人:张霖宙(1987-),男,博士,副教授,从事重油化学及转化规律研究;E-mail:Lzz@cup.edu.cn。

来构建分子级的组成模型。P.Ghosh 等<sup>[12]</sup>将 SOL 方法成功应用于催化裂化石脑油的加氢脱硫分子级过程模拟。M.Neurock 等<sup>[13]</sup>基于蒙特卡洛的方法,对在不同统计分布下的结构基元进行随机抽样,建立了一套分子集,使其性质与油品的实验值接近。D.Hudebine 等<sup>[14]</sup>扩展了该方法,即在随机抽样后,又引入了最大熵方法,使其重建所得分子集性质与油品实验值更为接近。Y.Pan 等<sup>[15]</sup>也采用这种策略,对 SOL 向量随机抽样后,再用最大熵方法微调,重建了汽油的分子组成。但是,这种随机抽样建立分子集的方法耗时较长,因此,对于组成相对简单的汽油馏分,通常采用预置分子库的方式来构建其组成。经过多年研究,研究者们开发了多种建立汽油分子库的方法。B.Peng<sup>[16]</sup>提出用分子类型同系物矩阵(MTHS)的方法来描述油品的分子组成。M.M.S.Aye 等<sup>[17-18]</sup>分别基于 MTHS 方法建立了汽油组成模型。但是 MTHS 矩阵中没有明确规定具体分子。也有研究者从气相色谱检测结果中筛选分子建立分子库。T.A.Albahri<sup>[19]</sup>选取了 68 个代表性分子,针对石脑油建立了分子库。D. Hudebine 等<sup>[20]</sup>选取了 230 个分子,针对催化裂化汽油建立了分子库。P.Ghosh 等<sup>[21]</sup>提出采用气相色谱分析数据与油品性质实验值结合的方法建立油品分子组成。这种方法是以前气相色谱分析数据为初值,再根据油品实验值建立目标函数进行微调。此外,目前

所有针对汽油的分子库都未涉及杂原子组成,从而难以满足一些特殊场景的需求,如加氢脱硫的过程模拟,汽油调和过程中对硫含量的约束等。因此,迫切需要建立一个简单易用,并可以满足所有加工和调和模拟需求的汽油分子库和模拟方法。

本文根据气相色谱检测结果及经验,选取了 166 个分子,涵盖了烃类分子和杂原子分子,建立了一个通用的汽油分子库。然后结合特定的统计分布与全局优化算法,构建了汽油分子组成模型,可以用于各类汽油的分子组成模拟。

## 1 模拟方法

### 1.1 模拟计算流程

图 1 为模拟计算的流程。首先在建立分子库后,查找或计算库中分子的热力学性质。然后,以汽油宏观性质的实验值,如馏程分布、PIONA 含量、RVP 等,为模型的输入项,并通过关联方程估算其他的宏观性质。宏观性质的实验值经关联方程计算所得的性质值视为实验值。通过优化方法,本文中为模拟退火法(Simulated Annealing, SA),生成汽油的分子组成,结合各分子的性质和混合规则,计算所得的汽油性质视为预测值。不断循环优化后,得到最佳的分子组成,使汽油性质的预测值与实验值差异达到最小。

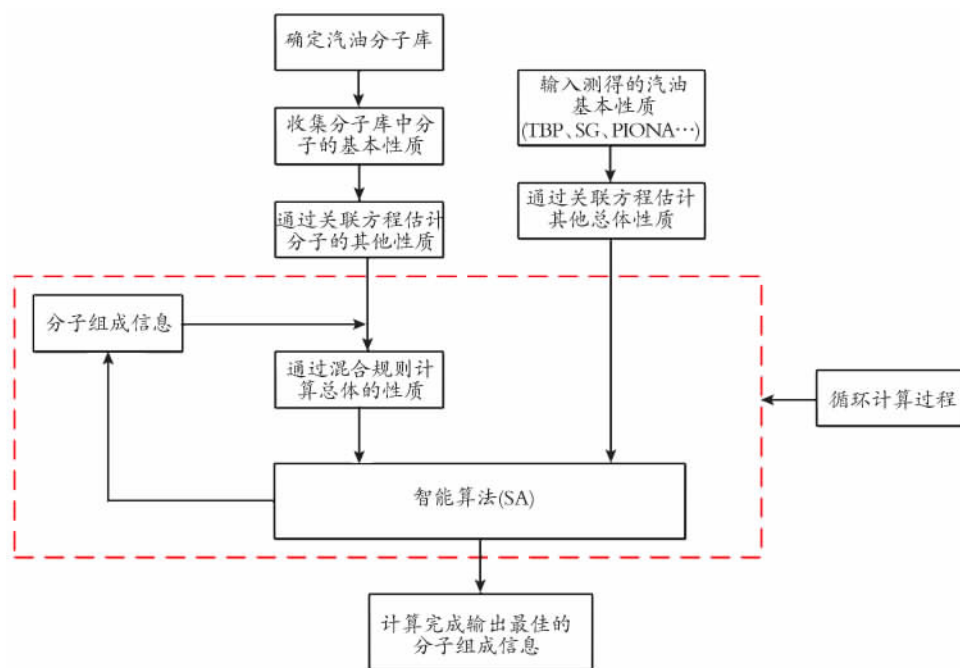


图 1 模拟计算流程

Fig.1 Flowchart of molecular composition model development

## 1.2 确定分子库

总结前人的工作,并结合国内某些炼厂的 GC、GC-MS、GC-SCD 分析结果(见图 2),建立了一套新的分子库,覆盖 C4 到 C12 的分子,分为烃类部分和非烃类部分。烃类部分含正构烷烃(NP)、单甲基异构烷烃(MP)、二甲基异构烷烃(DP)、三甲基异构烷烃(TP)、正构烯烃(NO)、异构烯烃(BO)、五元环烯烃(CO\_5)、六元环烯烃(CO\_6)、五元环烷烃(N5)、六元环烷烃(N6)、芳烃(A),共 11 个系列。非烃类部分含硫醇、硫醚、环硫醚、噻吩、苯并噻吩、苯胺、吡啶、吡咯、四氢吡咯以及苯酚,共 10 个系列。分子库共含分子 166 个。

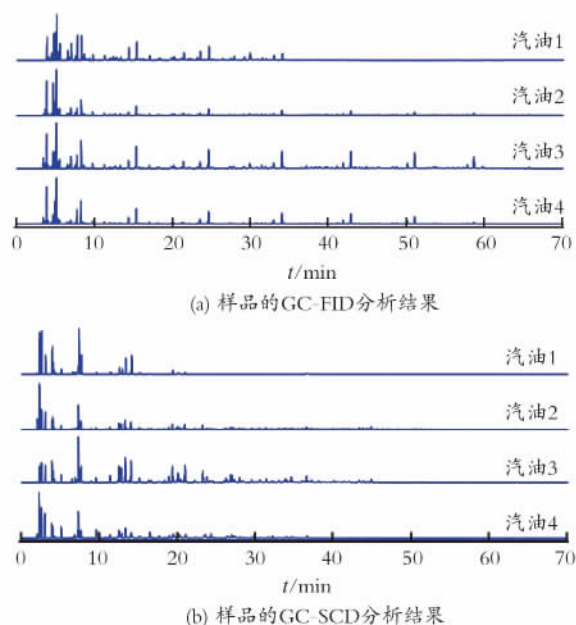


图 2 汽油样品的气相色谱图

Fig.2 GC result of gasoline sample

## 1.3 分子组成转化方法

1.3.1 分布函数 以往研究表明,石油组成是连续的,且服从一定的统计分布规律,M. T. Klein 等<sup>[22]</sup>建议采用 Gamma 分布。本文采用了 3 个参数的 Gamma 分布函数:

$$p(x) = \frac{(x - \eta)^{(\alpha-1)} e^{-(x-\eta)/\beta}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (1)$$

每个分子系列都有一个独立的分布函数,再加上各系列的相对含量也需要优化的参数。因此,每个系列需要优化 4 个参数。本文所建立的分子库中共有 21 个分子系列,共有 84 个参数需要优化。相比目标变量,即 166 个分子的相对含量,需要优化的参数显著减少。

### 1.3.2 数学模型及优化方法

优化过程使用的目标函数为:

$$\text{Obj} = \sum \left( \frac{p_i^{\text{msd}} - p_i^{\text{pred}}}{p_i^{\text{msd}}} \times w_i \right)^2 \quad (2)$$

其中,  $p^{\text{msd}}$  表示性质的实验值,  $p^{\text{pred}}$  表示性质的预测值,  $w$  表示权重。在实际操作中,将实验测得的性质项的权重设置高一点。通过优化方法不断搜索可能的分子组成,当目标函数达到最低时,即认为已经达到最优化状态,此时所得分子组成即为最优分子组成。

本文采用的优化方法为模拟退火算法。模拟退火是一种通用的随机搜索算法,它以一定的概率选择邻域中目标值相对较小的状态,是一种理论上的全局最优算法。

## 2 结果与讨论

为了验证模型,本文选用了参考文献[23]中的一套催化裂化汽油数据为案例进行研究。需要说明的是,由于这套汽油的数据并未提供硫氮含量的数据。因此,模拟时暂时不考虑杂原子分子。本次模拟用到的输入项为馏程分布、PIONA 含量、RVP、RON 以及 MON。所得模拟结果不仅可以得到与输入项吻合较好的性质,更可以预测出汽油的近 30 种宏观性质,以及详细的分子组成分布情况。从性质与组成两方面的模拟结果来看,该方法能得到较好结果,可以认为模拟所得汽油分子组成可以代表样品汽油的组成,从而为以后的汽油加工和调和模拟建立了基础。

### 2.1 馏程分布对比

馏程是石油产品的主要指标之一,主要用于判定油品轻、重馏分组成的多少,控制产品的质量和性能等,对于汽油有重要意义。图 3 为馏程分布实验值与预测值对比结果。从图 3 可以看出,馏程分布的实验值与预测值吻合较好。

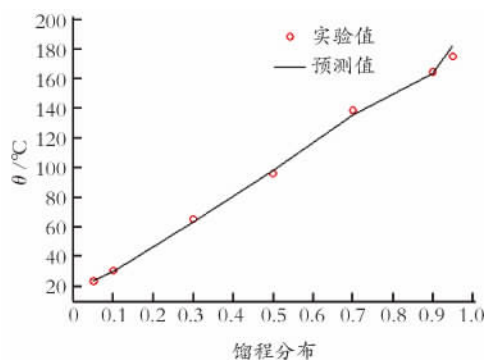


图 3 馏程分布实验值与预测值对比

Fig.3 Comparison between predicted oiling point cumulative distribution and experimental data

### 2.2 PIONA 体积分数对比

图 4 为 PIONA 体积分数的实验值与预测值的对比。由图 4 可以看出,预测值与实验值基本吻合。

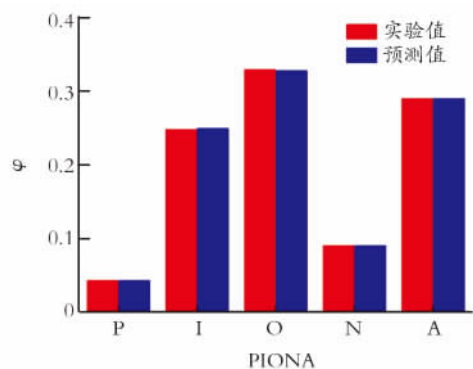


图 4 PIONA 体积分数对比

Fig.4 Comparison between predicted PIONA volume fractions and experimental data

### 2.3 PIONA 体积分数分布对比

需要说明的是,馏程分布与 PIONA 体积分数在模拟中均作为输入项,模拟结果是向输入值拟合,而 PIONA 体积分数的具体分布情况则为纯模型预测,模拟结果见图 5。从图 5 可以看出,PIONA 体积分数按碳数分布的趋势基本一致,符合预期,对于后续的加工模拟有参考意义。

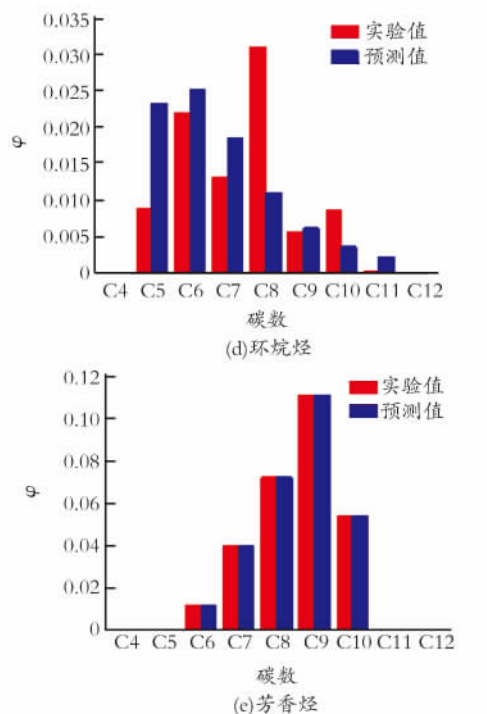


图 5 PIONA 体积分数分布对比

Fig.5 Comparison of the predicted distribution of PIONA content and experimental data

### 2.4 全性质对比

虽然作为输入项的性质只有几种,但通过模型预测可得汽油的近 30 种性质数据。因此可对样品汽油有个较全面的认识。图 6 为该模型可预测的所有性质的实验值与预测值的对比,其平均相对偏差小于 5%。其中,作为输入项的关键性质平均相对偏差小于 2%。表 1 列出了计算时用到的所有性质的实验值和预测值。性质计算时用到的关联方程和混合规则均来自文献[24]。在汽油调和过程中意义重大的性质 RVP、RON、MON,其相对偏差分别为 0.38%、0.79%、1.67%。由于这套汽油数据未提供杂原子含量,因此,模拟结果中不含杂原子含量项。

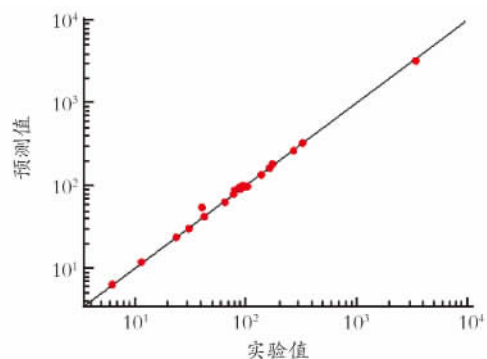


图 6 全性质对比

Fig.6 Comparison of the all predicted properties and experimental data



表1 FCC汽油性质参数实验值和预测值对比

Table 1 Comparison of experimental and model-predicted properties for the FCC gasoline

性质参数	实验值	预测值
5%馏出温度/℃	23.8	23.8
10%馏出温度/℃	30.9	30.2
30%馏出温度/℃	65.3	63.1
50%馏出温度/℃	96.1	98.3
70%馏出温度/℃	138.5	135.7
90%馏出温度/℃	164.5	163.1
95%馏出温度/℃	175.1	182.5
相对密度	0.750	0.746
RVP/kPa	42.54	42.38
RON	90.89	91.61
MON	78.06	79.37
碳氢质量比	6.28	6.43
分子质量/(g·mol <sup>-1</sup> )	93.8	94.8
质量平均沸点/℃	104.2	98.4
摩尔平均沸点/℃	79.1	87.9
立方平均沸点/℃	94.3	100.6
中平均沸点/℃	86.6	94.2
体积平均沸点/℃	99.1	98.1
临界压力/kPa	3 443.42	3 235.04
临界温度/℃	272.4	265.2
临界体积/(m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	0.003 82	0.004 07
折射率	1.416	1.418
特性因素	11.54	11.95
苯胺点/℃	40.5	54.7
偏心因子	0.275	0.297
临界压缩因子	0.267	0.270
运动黏度 100 F/(m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	5.36×10 <sup>-7</sup>	5.37×10 <sup>-7</sup>
运动黏度 210 F/(m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	3.11×10 <sup>-7</sup>	3.77×10 <sup>-7</sup>
液体比热容/(kJ·kg <sup>-1</sup> ·℃ <sup>-1</sup> )	2.056	2.095
理想气体比热容/(kJ·kg <sup>-1</sup> ·℃ <sup>-1</sup> )	1.414	1.443
正常沸点下的蒸发热/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	327.2	328.9
浊点/℃	-115.2	-78.6
φ(P)/%	4.21	4.21
φ(D)/%	24.80	24.93
φ(O)/%	32.99	32.83
φ(N)/%	8.97	9.00
φ(A)/%	29.02	29.02

## 2.5 各系列分子体积分数分布

除了得到 PIONA 体积分数按碳数的分布,可以预测得到更详细的分子组成信息。图7反应了规定的分子库中11类烃类分子的详细分布情况。

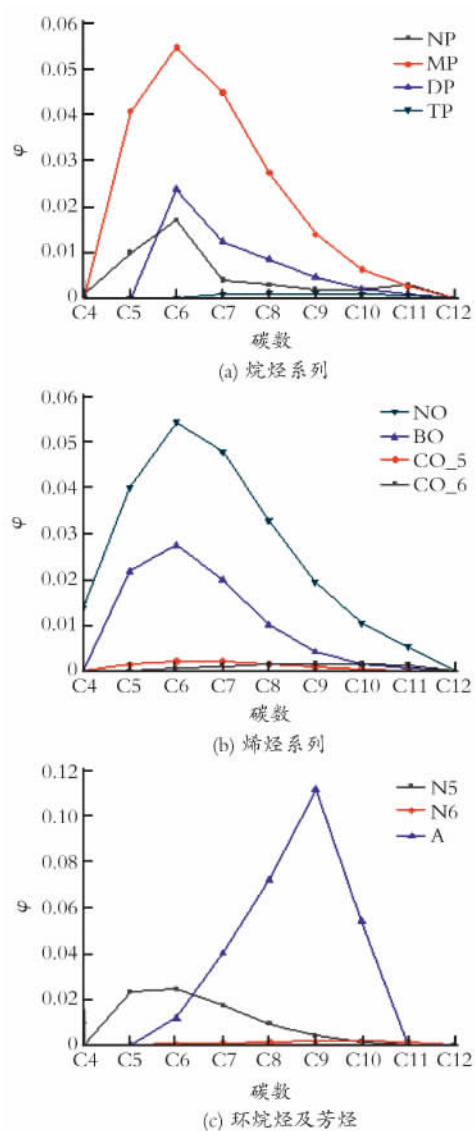


图7 预测的分子组成分布

Fig.7 All types of hydrocarbons species distribution produced by simulation

## 3 结论

针对汽油建立了一个新的分子库,并开发了相应的组成模拟方法。新的分子库中包含了烃类和非烃类部分,覆盖了C4到C12的分子,可以用于各种来源汽油的组成模拟。通过一个催化裂化汽油案例的研究,验证了模拟的准确性。所得关键性质的预测值与实验值平均相对偏差小于2%,全性质的平均相对偏差小于5%。总体来说 PIONA 体积分数的趋势比较一致,可以认为模型模拟所得的汽油分子组成能够代表该汽油样品的实际组成。

## 参 考 文 献

- [1] ASTM. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100 metre capillary high resolution gas chromatography: ASTM D6729-14[S]. In ASTM International, 2014.
- [2] ASTM. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100-metre capillary (with precolumn) high-resolution gas chromatography: ASTM D6730-01(2016)[S]. In ASTM International, 2016.
- [3] ASTM. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 50-metre capillary high resolution gas chromatography: ASTM D6733-01(2016)[S]. In ASTM International, 2016.
- [4] Gröger T, Gruber B, Harrison D, et al. A vacuum ultraviolet absorption array spectrometer as a selective detector for comprehensive two-dimensional gas chromatography: Concept and first results[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(6): 3031-3039.
- [5] Egeness M J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: Method development and verification by characterisation of petroleum fractions[D]. Institutt for kjemi, 2012.
- [6] Lorentz C, Laurenti D, Zotin J L, et al. Comprehensive GC  $\times$  GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review[J]. Catalysis Today, 2017, 292: 26-37.
- [7] Walsh P, Garbalena M, Schug K A. Rapid analysis and time interval deconvolution for comprehensive fuel compound group classification and speciation using gas chromatography-vacuum ultraviolet spectroscopy[J]. Analytical chemistry, 2016, 88(22): 11130-11138.
- [8] Weber B M, Walsh P, Harynuk J J. Determination of hydrocarbon group-type of diesel fuels by gas chromatography with vacuum ultraviolet detection[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(11): 5809-5817.
- [9] Quann R J, Jaffe S. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(10): 1615-1635.
- [10] Quann R J, Jaffe S B. Structure-oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31 (11): 2483-2497.
- [11] Quann R J. Modeling the chemistry of complex petroleum mixtures[J]. Environmental Health Perspectives, 1998, 106 (Suppl 6): 1441.
- [12] 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.
- [13] Neurock M, Nigam A, Trauth D, et al. Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49 (24): 4153-4177.
- [14] Hudebine D, Verstraete J J. Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59 (22-23): 4755-4763.
- [15] Pan Y, Yang B, Zhou X. Feedstock molecular reconstruction for secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by maximum information entropy method[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 945-952.
- [16] Peng B. Molecular modelling of petroleum process[D]. UNIST; UMIST, 1999.
- [17] 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.
- [18] Wu Y, Zhang N. Molecular characterization of gasoline and diesel streams[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49 (24): 12773-12782.
- [19] Albahri T A. Molecularly explicit characterization model (MECM) for light petroleum fractions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(24): 9286-9298.
- [20] Hudebine D, Verstraete 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.
- [21] Ghosh P, Hickey K J, Jaffe S B. Development of a detailed gasoline composition-based octane model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1): 337-345.
- [22] Klein M T, Hou G, Bertolacini R, et al. Molecular modeling in heavy hydrocarbon conversions[M]. CRC Press, 2005.
- [23] Wu Y, Zhang N. Molecular management for refining operations[D]. UK: University of Manchester, 2010.
- [24] Riazi M. Characterization and properties of petroleum fractions[M]. US: ASTM International, 2005.

(编辑 闫玉玲)