

石油分子工程及其管理的研究与应用(I)

吴 青

(中海石油炼化有限责任公司 北京市 100029)

摘要: 提出了石油分子工程及其管理的概念, 并对其框架结构、核心技术进行了简要描述, 主要内容包括: ①石油及其馏分的分子水平表征, 尽可能详细地获得石油的分子信息, 如单体化合物、族组成和结构组成等信息; ②石油分子信息的信息化描述, 按照相关编码与规则, 结合石油及其馏分的分子组成与相应性质, 建立石油分子信息库; ③石油分子信息与反应性的关联及分子动力学模型的建立, 按照石油加工过程化学反应规则库, 确定石油分子的化学反应网络体系, 并通过建立的分子反应动力学模型定量计算出动力学参数; ④模拟与优化, 实现石油资源价值最大化和资产价值最大化。

关键词: 石油分子工程 分子管理 分子表征 分子信息库 反应规则库 分子动力学模型 模拟与优化

1 概念提出

石油加工(炼制) 工业一直是国民经济的支柱产业。一方面, 石油资源总量逐渐减少, 现有资源和可利用资源又呈现不断重质化、劣质化趋势; 另一方面, 人类社会进步和生活水平的提高要求石油炼制者提供满足更严格环保法规排放需要的、更多的轻质油品和其他高质量清洁产品, 而石油炼制者还要适应降低成本、清洁生产和不断提升竞争力的内部需要。在这些大趋势和要求下, 如何充分利用好宝贵的石油资源, 在超越传统石油炼制认知体系下来重新认识并匹配好原料、催化剂、加工工艺与产品之间的关系, 进而做到绿色、高效和高选择性地实现资源价值最大化和成本最小化, 提出“石油分子工程及其管理”可谓机遇巧合正当时。

石油分子工程及其管理的概念, 是笔者在综合分析了化学与化学工程学科关于分子工程、分子管理相关概念^[1-4]、结合石油加工与相关工业领域有关技术的进展后提出的。简单地说, 石油分子工程是在分子水平上研究石油及其馏分组成、结构及反应性能的相互关系, 并以此为基础如何将石油及其馏分精准和高效地转化为当今技术所能使用的能源或石化产品的一门工程学科; 石油分子管理则定义为对石油分子工程的优化利用的技术与工艺。

石油分子工程及其管理属于新兴的工程学科, 通过对石油及其馏分的分析表征、模拟与识

别, 获得石油及其馏分在分子水平上的各种信息; 将这些分子信息和石油及其馏分的性质、反应性相关联, 从而建立分子动力学模型, 并模拟石油炼制加工反应过程; 预测、关联反应产物分布及其产物性质; 为原料优化、催化剂开发、表征、设计、筛选、使用, 石油炼制工艺过程操作管理与优化, 以及新的工艺过程开发等提供有益的指导与帮助, 提升石油炼制的效率与效益。

因此, 为了实现石油资源价值最大化和加工成本最小化, 石油分子工程及其管理概念一方面需要具备“分子水平—变换过程—目的产品—循环利用”的全局思维与集成解决方案; 另一方面又随着石油及其馏分的分析表征、模拟与识别技术水平, 先进控制信息化技术水平以及催化剂与石油炼制新工艺等技术的进步而不断进步与完善。

2 核心技术

2.1 石油及其馏分的分析表征技术

对石油及其馏分的科学认知、优化加工和利用离不开原料的分析表征。对于石油分析而言,

收稿日期: 2016-07-14; 修改稿收到日期: 2016-10-28。

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。

已经从最初古人对石油的感性认识即古代石油分析(主要是对颜色、气味、黏稠性、流动性和粘结性与可燃性等的认识)、问题导向型的近代石油分析(主要包括对石油的馏程、密度、折光率、黏度、凝固点等宏观物性的测试),发展到如今系统严谨的学科体系为特点的现代石油分析(主要包括物性测试、元素组成、化合物组成、结构族组成及快速分析等)^[5-8]。现代石油分析的研究手段以石油化学结合现代仪器分析为主,研究对象也已经涵盖石油及其馏分和某些单体化合物。

对石油分子工程及其管理而言,要实现从分子水平上认识石油及其馏分并予以绿色高效转化、利用,最高境界是把原油及其馏分油中的单个分子分别予以分离、鉴别,至少也要尽可能详细地获得分子组成的碳数、结构等信息。与分子工程及其管理相关的部分分析表征技术简要介绍如下:

(1) 元素组成分析

从元素角度来看,组成石油的主要元素有碳、氢、硫、氮、氧,而微量元素则主要包括镍、钒、铜、铁、钙、镁、砷等。其中,碳、氢是最主要的元素组成,两者之和占总数的85%乃至95%以上,因此碳氢比是表征石油平均结构的重要指标;硫、氮、氧这三种杂原子的含量直接影响石油加工工艺设备与产品性质;而微量元素则对石油加工过程催化剂以及环保等产生较大影响。

目前,有机元素碳、氢基本上用传统燃烧法测定,硫、氮含量分析广泛采用微库伦法、X射线法、紫外荧光法、化学发光法等,而微量元素则通常采用原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱等方法测定。

(2) 烃类与非烃类的组成分析

石油分子由烃类与非烃类化合物组成,目前主要完成了干气、液化石油气、石脑油、汽油的单体化合物组成分析,以及煤油和柴油馏分部分化合物的鉴别与分析,更重的馏分(如蜡油、常渣、减渣以及沥青等)的组成、化合物还无法逐一鉴定出来,在目前的技术水平下也没有必要进行全部鉴别。

在石油馏分中,随碳原子数目的增加,同一个化学式的同分异构体数量也呈指数级上升,如石油馏分不同碳数的链烷烃可能存在的异构体数量如下^[9]:

碳数	异构体数量	馏分
5	3	汽油
8	18	
10	75	
12	355	柴油、中间馏分
15	8347	
20	36.6×10^4	
25	36.7×10^6	减压蜡油
30	41.1×10^8	
35	49.3×10^{10}	
40	62.4×10^{12}	减压渣油
45	82.2×10^{14}	
60	221.5×10^{20}	
80	1056.4×10^{28}	
100	5920×10^{38}	

因此,鉴别石油中单体化合物的数量和难度是极其巨大和空前的。所以采取其他表征方法进行归类分析是完全必要的,并更加具有应用价值。

受仪器和技术水平的限制,早期对于石油单体烃进行分析的方法和步骤较复杂,费时又耗力^[10],但随着高分辨毛细管气相色谱技术的出现以及不断完善,对于石脑油、汽油等低沸点馏分的单体烃组成分析已经较为完善,且已成为标准分析方法^[11-13]。对于比汽油更重的馏分,如原油、柴油及以上馏分,结合其他先进的分析手段,也只能部分获得某些特征单体化合物的分子信息。

目前,烃类和非烃类化合物组成的常用或流行分析手段包括色-质联用技术(GC-MS)^[14-16]、全二维气相色谱技术(GC×GC),并通过配备各种选择性检测器(如原子发射光谱检测器AED、脉冲火焰光度检测器PFPD、硫化学发光检测器SCD、氮化学发光检测器NCD等)和飞行时间质谱(TOFMS),来获得柴油、蜡油馏分中更多的单体烃组成^[17-18]。

(3) 烃族组成及结构族组成

石油的化学组成可以用族组成的方式表达,“族”的概念是指化学结构类似的一类化合物。当仅限于烃类化合物的表述时称之为烃族组成。根据原料轻重情况、分析表征手段的不同以及实际需要的差异,烃族组成的表述可以是饱和烃、链烷烃(可以按正构、异构进行细分)、环烷烃(可以按环数细分)、烯烃、芳烃(可按环数或轻、中、重组分进行细分)、胶质、沥青质中的部分或全部。

汽油的烃族组成有PIONA(正构烷烃、异构烷烃、烯烃、环烷烃、芳烃)、PONA(烷烃、烯烃、环烷烃、芳烃)和SOA(饱和烃、烯烃、芳烃)等几种表示方法。采取的分析手段包括荧光指示剂吸附法^[19]、多维气相色谱法^[20]等。

煤油、柴油和某些重油馏分的族组成有多种

表示方法,如液相色谱分析的表达为饱和烃、芳烃(轻芳烃、中芳烃、重芳烃)和胶质;质谱分析如果是煤油、柴油馏分则表达为链烷烃、环烷烃(一至三环环烷烃)、芳烃(一至三环芳烃)和胶质,如果是重馏分油则表达为链烷烃、环烷烃(一至六环环烷烃)、芳烃(一至五环芳烃)、噻吩类(苯并噻吩、二苯并噻吩和萘苯并噻吩)和胶质。

更重的馏分,如减压渣油,其烃族组成基本上采取饱和分(Sa)、芳香分(Ar)、胶质(Re)、沥青质(As)的四组分表述法(SARA)。为了进一步研究的需要,也可将芳烃、胶质进一步细分为轻、中、重三个细组分,采取的分析方法均为溶剂处理的液相色谱法^[21]。

结构族组成是描述更为复杂石油烃类结构组成的一种方法,它可以给出同族化合物的详细分子类型和碳数分布,以及关键单体化合物的信息。例如,不同碳数分布的链烷碳(CP)、环烷碳(CN)和芳香碳(CA)情况,以及总环数(RT)、环烷环数(RN)和芳香环数(RA)。结构族组成描述的是石油组成的平均结构参数,一般采取n-d-M法^[22]、红外光谱法^[23-24]和核磁共振法^[25-27]测定。

在实际工作中,可能还需要更多的分子信息,这就需要更加高端、精密的仪器和各种预处理手段、解析方法,或者采取组合的方式。例如,采用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)技术,依靠其超高质量分辨能力,进一步获得渣油中芳烃化合物、含硫芳烃的碳数分布等,以满足对加氢过程组成变化的探索^[28]。傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)技术是目前石油重油组成分析方面应用最多、最广的一类技术,它可以获取原油中各种元素(及其同位素)组成的化合物的精确组成,并将原油中的化合物按照环和双键数目之和(DBE值)划分成不同的组;按照原子类型和数量划分为不同的类;按照化合物中所含有的亚甲基数量的不同给出碳数分布信息^[29-30],其相关综述文献见[31]。

2.2 石油及其馏分性质与分子信息的信息化描述

要实现石油馏分的分子工程与管理,首先需要建立石油分子信息库。利用先进的分析仪器等表征手段,获得石油资源分子水平组成与结构信息后,结合石油馏分其他性质如密度、沸点、辛烷值等宏观性质以及热焓、比热等热力学性质,通过一定的分子分类方法与分子的编码规则,形成

石油的分子信息库。

石油分子信息库的建设是一个十分重要的基础工作,是石油分子工程与管理的基础。通过整理、收集石油及其馏分、石油产品(低碳烃、石脑油、汽油、煤油、柴油、芳烃、润滑油等)中的主要分子,采取特定的分类方法以及对分子骨架结构等的信息化编码规则,辅以单个物料数据(如密度、沸点等基本物性以及辛烷值、十六烷值等使用性质)的收集与计算、单体热力学数据(如热焓H、吉布斯自由能G、比热C_p)的收集与计算,通过相应的分子信息维护形成石油分子信息库。

分子结构的信息化描述或表达,可以有多种方法。例如,戊烷分子的键-电子(BOND-ELECTRON, BE)图论(Graph-Theory)矩阵法^[32-33]表达如图1所示。

	C1	C2	C3	C4	C5	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
C1	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2	1	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
C3	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
C4	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
C5	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
H1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H5	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H6	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H7	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H8	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H9	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H10	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H11	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H12	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

图1 戊烷分子的BE图论矩阵表达

Fig. 1 Digital expression for pentane by Bond-Electron matrix

采用结构导向(SOL)向量法^[34],一些化合物的分子信息化表示方式如图2所示。

分子信息库的建设,要以方便信息的存储、检索,特别是方便建立分子动力学模型以及产品调合模型使用为前提。

2.3 石油分子反应性及其分子动力学模型

石油分子转化规律及其信息化描述是开展石油分子工程与管理最核心技术之一。

2.3.1 石油分子的转化规律

石油分子由烃类和非烃类化合物组成。石油加工前、后对物料的烃类和非烃类组成的详细表

征,可以了解发生反应的种类以及每一类反应的进展等情况,从而认清反应规律和杂质脱除的难

易程度,为指导操作、优化反应过程以及开发新工艺和催化剂等提供指导。

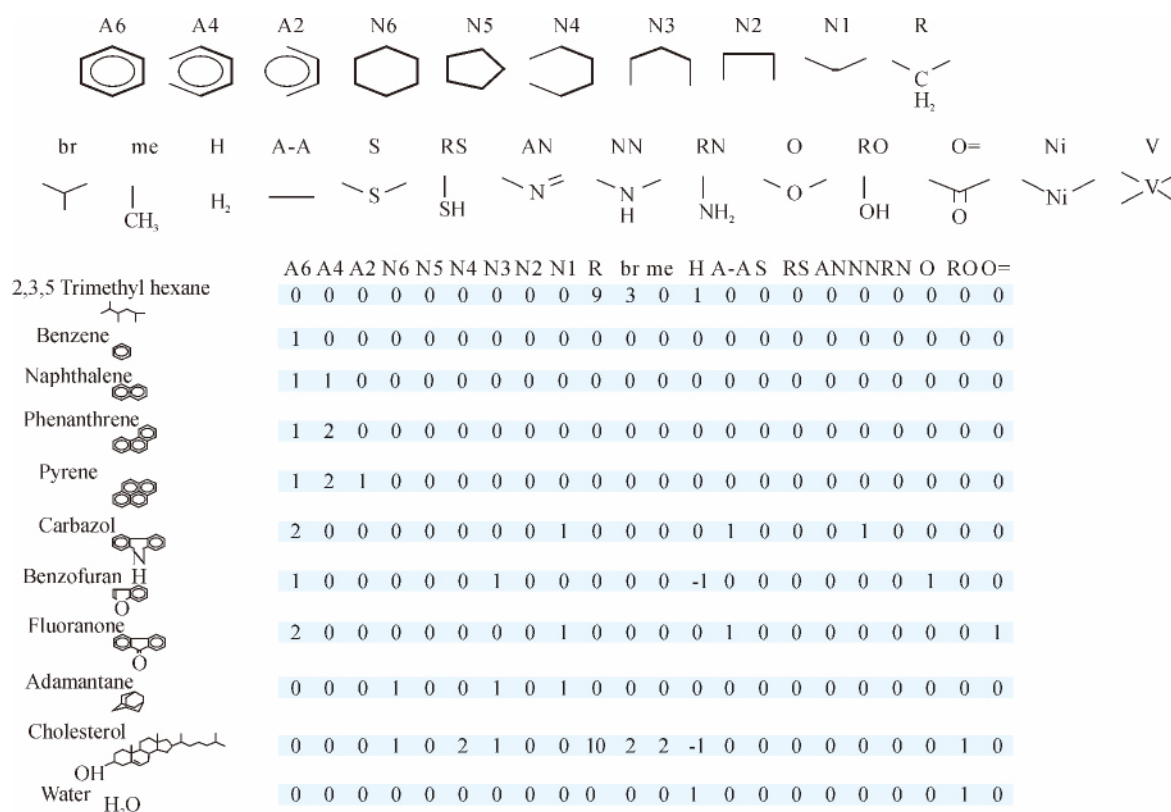


图2 结构导向向量法的化合物分子信息化描述

Fig. 2 Digital expression of molecules by Structure-Oriented Lumping(SOL)

在杂原子化合物转化规律方面,前人已经做过大量工作。对于硫化物,汤海涛等人经过大量实验获得了催化裂化过程的硫转移规律^[35]; Muller 等和张会成等则考察了减压渣油(VRDS)加氢前后的含硫化合物变化情况,并获得了渣油加氢过程的硫转移规律^[36-37];崔文龙等人考察了常渣热裂化过程的硫转移规律^[38]; Purcell 等通过研究沥青中硫化物在固定床、沸腾床加氢前后的变化,获得其硫转移规律^[39]。对于氮化物,不同工艺有不同的转化规律,如催化裂化过程^[40-41]、加氢过程^[42-48]和溶剂抽提过程^[49]的脱氮规律就各不相同。石油馏分中存在的含氧化合物大多以环烷酸形式存在,其转化如何对设备腐蚀、产品性质影响较大,Smith 等人研究了热转化过程中氧化物的变化规律^[50]。此外,石油馏分中的一些微量金属元素通常会对石油加工过程所用的催化剂造成毒害,人们对金属元素在不同转化工艺中的变化规律也进行了一些

研究,例如对催化裂化等过程^[51-52]的影响规律的研究。

在烃类转化规律方面,也已开展了大量的研究。如 Rodgers 等人研究了汽油、煤油、柴油在储存、老化过程中化合物的变化规律^[53]; Ogbunike 等人研究了热裂化过程的烃类变化规律^[54];在催化裂化方面,王威等人则研究了指纹化合物的转化规律^[55]。

2.3.2 石油加工过程化学反应规则库

石油加工过程涉及众多的化学反应与反应机理,例如,正碳离子反应机理的催化裂化反应、加氢裂化与加氢精制反应、异构化反应、烷基化反应、重整反应、热裂化反应等。这些化学反应的归类有多种方法,例如,可以归纳为酸催化反应类型、金属催化反应类型、自由基反应类型等等^[56]。表1归纳了石油炼制过程的主要化学反应与机理的名称,表2则为石油炼制过程化学反应规则库的主要内容。

表 1 石油炼制过程主要化学反应与机理名称汇总
Table 1 List of reactions and mechanisms in refining processes

反应路径	反应机理
Isomerization 异构化反应	Bond fission 键断裂
Cyclization 环化反应	Radical hydrogen abstraction 自由基夺氢
Hydrogenolysis 氢解反应	Radical β -scission 自由基 β -位断链
Cracking 裂化反应	Radical addition 自由基加成
Double bond shift 双键转移反应	Radical termination 自由基终止
Hydrogenation 加氢反应	Ionic isomerization 离子异构化
Hydrodesulfurization 加氢脱硫反应	Ionic hydride shift 离子型氢化物转移
Denitrogenation 脱氮反应	Ionic methyl shift 离子型甲基转移
Ring saturation 环饱和反应	Ionic β -scission 离子 β -位断链
Dealkylation 脱烷基反应	Ionic hydrogen abstraction 离子夺氢
Side chain cracking 侧链裂解反应	Ionic protonation 离子质子化
Ring closure 闭环反应	Ionic deprotonation 离子脱质子化
Ring opening 开环反应	Ionic ring closure 离子闭环
Ring isomerization 环异构化反应	Ionic ring expansion 离子扩环
	Ionic addition 离子加成
	Hydrogenation 加氢
	Dehydrogenation 脱氢
	Hydrogenolysis 氢解

表 2 石油炼制过程化学反应规则库
Table 2 Reaction rules for metal acid and thermal chemistry

反应系(族)	反应规律
金属反应系(族)	
脱氢反应	饱和化合物(链烷烃和环烷烃)的所有位置或有限的随机选择的位置上发生在异构烷烃的支链、 β -位支链和含支链环烷烃的支链、 β -位支链上发生
加氢反应	在烯烃和含双键环烷烃的所有双键位置上发生
饱和反应	芳香环逐一饱和,生成环烷烃
芳构化反应	允许所有的六元环烷烃芳构化
氢解反应	只形成轻质气体(C_1 和 C_2)
酸反应系(族)	
质子化裂解和夺氢反应	对于饱和化合物(链烷烃和环烷烃)是确定性的(有限数量)或随机的(所有位置上均有可能)在异构烷烃的支链、 β -位支链、烯丙基、 β -位烯丙基以及含支链、烯丙基环烷烃的支链、 β -位支链、烯丙基、 β -位烯丙基位置上发生
氢化物迁移反应,甲基迁移反应,异构化反应,扩环反应,缩环反应	根据碳数确定的有限数量的反应 对于低酸度过程异构化反应不会形成季位支链 异构化反应通常导致支链的增加或侧链的延长 只会从一个不太稳定的离子形成更加稳定的离子($1^\circ \rightarrow 2^\circ \rightarrow 3^\circ$)
β -位断链	对于低酸度过程和高碳数分子只允许 A (3° to 3°) 和 B (2° to 3°) 型的裂化反应不会形成乙烯基 ($C=C=C$) 化合物
闭环反应,开环反应,环增长反应	闭环形成五元或六元环烷环 只开环形成稳定离子 只允许 $C_1 \leq C_N \leq C_4$
热反应系(族)	
起始反应和夺氢反应	对于饱和化合物(链烷烃和环烷烃)是确定性的(有限数量)或随机的(所有位置上均有可能)在异构烷烃的支链、 β -位支链、烯丙基、 β -位烯丙基以及含支链、烯丙基环烷烃的支链、 β -位支链、烯丙基、 β -位烯丙基位置上发生
自由基异构化反应以及扩环、缩环反应	根据碳数确定的有限数量的反应 对于低温过程异构化反应不会形成季位支链 异构化反应通常导致支链的增加或侧链的延长 只会从一个不太稳定的自由基形成更加稳定的自由基($1^\circ \rightarrow 2^\circ \rightarrow 3^\circ$)
β -位断链	允许 β -位断开成烯丙基、支链或 β -位支链自由基 不会形成乙烯基 ($C=C=C$) 化合物
闭环反应,开环反应,环增长反应	闭环形成五元或六元环烷环 只开环形成稳定的自由基 只允许 $C_1 \leq C_N \leq C_4$

对于石油加工过程,上述反应规则需要用信息化的方式来表达。为了简化过程,可以分别对反应分子和产物分子制定相应的选择规则和生成规则。

例如,图3所示的多环芳烃饱和过程,反应分

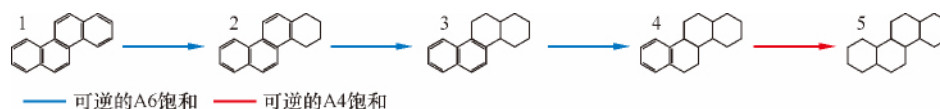


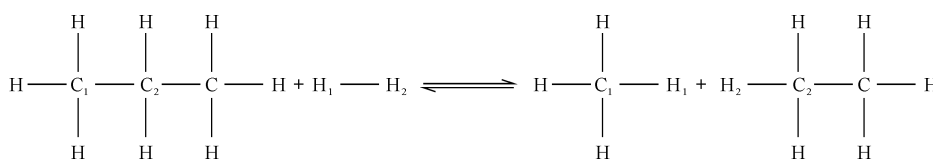
图3 多环芳烃饱和反应规则

Fig. 3 Reaction rules for PAH saturation

2.3.3 化学反应的信息化表述

可以采取多种方法对化学反应过程进行信息

化表述。例如,下述加氢反应的键-电子图论矩阵模式表述如图4所示^[57]。



键-电子矩阵模式表述为:

	C ₁	C ₂	H ₁	H ₂
C ₁	0	1	0	0
C ₂	1	0	0	0
H ₁	0	0	0	1
H ₂	0	0	1	0

反应物矩阵

	C ₁	C ₂	H ₁	H ₂
C ₁	0	-1	1	0
C ₂	-1	0	0	1
H ₁	1	0	0	-1
H ₂	0	1	-1	0

反应矩阵

	C ₁	C ₂	H ₁	H ₂
C ₁	0	0	1	0
C ₂	0	0	0	1
H ₁	1	0	0	0
H ₂	0	1	0	0

产物矩阵

图4 化学反应的键-电子图论矩阵模式表达

Fig. 4 Digital expression for reactions by Bond-Electron matrix

2.3.4 化学反应网络生成

用虚拟组分代替性质相近的一系列组分,建立集总模型反应网络,列出所有可能的化学反应路径。由于反应类型、反应机理和反应深度的不同,反应网络中的基元反应数量十分庞大,对此,可以利用计算机软件来实现反应网络的自动生成。

首先是原料分子结构的设置,访问石油分子信息库,对分子骨架结构及其原子连接方式进行解析,建立模型化合物;其次,访问化学反应规则库,设置反应搜索深度并搜索出可能发生的化学反应过程;最后,综合考察体系中串/并行反应,以及中间产物和产物分子的输出,对冗余反应进行分析与筛选,即可实现分子水平模型反应网络的自动生成。

2.3.5 分子反应动力学模型

建立分子动力学模型,进行转化过程的定量计算,确定动力学参数,并判断最可能的反应路

径。动力学计算软件主要涉及以下内容。

2.3.5.1 数据输入

(1) 分子信息库访问接口软件,读取单体化合物、特征化合物或模型化合物的物性及热力学/动力学基础数据;

(2) 反应动力学设置模块,设置工艺条件、催化剂物化性质、反应速率方程以及动力学参数初值等;

(3) 反应器模拟模块,进行物料与催化剂接触形式和催化剂床层的设置。

2.3.5.2 数据输出

(1) 线性自由能计算模块,获得各反应的热力学参数,以及动力学/热力学的参数关联;

(2) 大规模微分方程组求解模块,求解刚性微分方程组,获得各反应的反应速率,并对产物组成进行模拟计算;

(3) 动力学参数校正模块,通过输入产物组成分析数据、设置动力学参数阈值,进行分布式并

行优化计算。

如此大量的计算,在最新的云计算环境下,可以提供大量分布式计算核心,并利于计算结果的存储、分析与展示。

2.3.6 油品分子的组成模拟

2.3.6.1 油品分子组成模拟软件的开发

利用 GC、MS、NMR 等油品组成分析数据,设置分子结构类型,进行油品分子组成的计算,获得各类型分子的碳数分布;从分子信息库中选取油品中所含的分子结构及分子性质数据,结合油品

宏观性质(密度、流程、RON、蒸汽压等),构建其分子组成与宏观性质的关联关系。

2.3.6.2 油品分子组成模拟软件的应用

根据油品宏观性质分析数据,利用其分子组成与宏观性质关联式,对原料油的分子组成进行预判;或根据油品分子组成信息,利用其分子组成与宏观性质关联式,对产品的性质进行预测。

2.4 石油分子工程与管理的主要信息化构成体系

图5是石油分子工程及其管理的主要软件与炼化生产信息化体系融合的简要示意图。

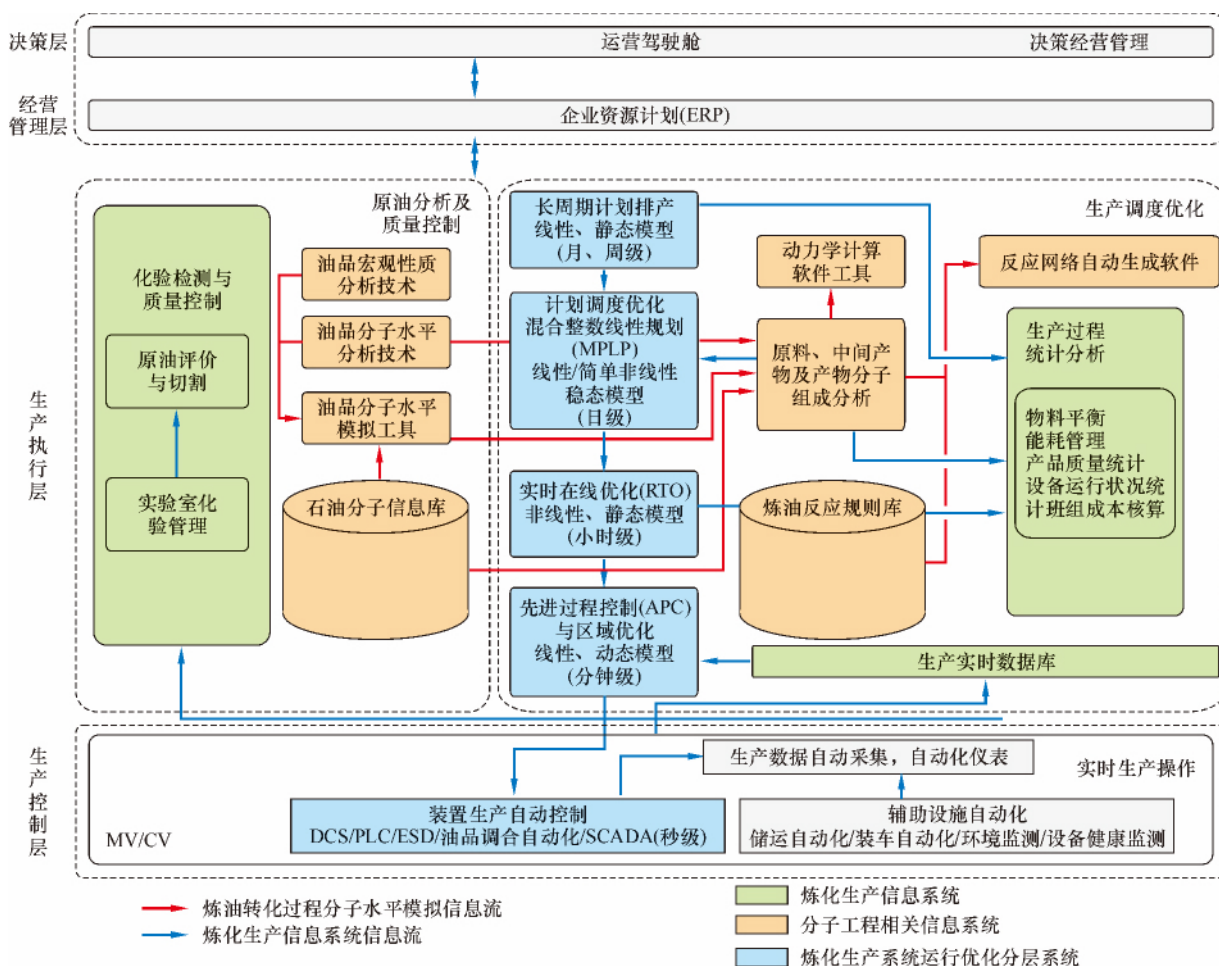


图5 石油分子工程及其管理的软件与生产信息化体系融合

Fig.5 Integrated figure for info system of refinery with soft and information system of molecular engineering and management for petroleum resource

3 小 结

石油分子工程及其管理以石油分子水平表征为基础,以石油分子信息库和炼油反应规则库为支撑,以分子信息与反应性的关联为核心,建立分子反应动力学模型,通过模拟与优化,实现反应转化率、产物分子组成、产品收率、关键组分产率以

及产品性质的精确预测,并进一步应用于原料及反应条件优化、催化剂开发及性能评价、工艺开发及过程操作管理等方面,从而实现石油炼制从粗放到精细、从馏分到分子级的转变。

第一步,利用先进的分析仪器和表征手段,获得石油及其馏分的分子信息,对其进行分类和编

码,并辅以相应的宏观物性、结构参数、热力学性质等内容,建立石油分子信息库。

第二步,建立石油分子信息与反应性的关联,结合炼油化学反应规则库,确定石油分子的化学反应网络体系,并定量计算动力学参数,对加工过程中的化学问题进行细致探究。

第三步,基于石油组成结构特征的炼油转化过程分子水平模拟,预测产品及产品分布,指导催化剂与新工艺的开发以及加工过程的整体能量优化,使石油资源物尽其用。

简言之,石油分子工程及其管理就是从分子层次进一步认识石油、利用石油并用好石油。

参考文献

- [1] A Von Hippel. Molecular Engineering [J]. Science, 1956, 123 (3191): 315-317.
- [2] K Eric Drexler. Molecular Engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation [C]// Proc. Natl Acad. Sci. USA, September 1981, 78 (9): 5275-5278.
- [3] 唐有祺. 分子工程学学科建设刍议 [J]. 科学, 1996, 48 (6): 8-10.
- [4] 胡英, 刘洪来. 分子工程和化学工程 [J]. 化学进展, 1995, 7 (3): 235-249.
- [5] Rodgers R P, Schaub T M, Marshall A G, et al. Petroleomics: MS Returns to Its Roots [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77 (1): 20A-27A.
- [6] Marshall A G, Rodgers R P. Petroleomics: Chemistry of the underworld [J]. PNAS, 2008, 105 (47): 18090-18095.
- [7] Rodgers R P, Mekenna A M. Petroleum Analysis [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83 (1): 4665-4687.
- [8] 田松柏, 龙军, 刘泽龙. 分子水平重油表征技术开发及应用 [J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31 (2): 282-291.
- [9] Boduszynski M M. Composition of Heavy Petroleum 2. Molecular Characterization [J]. Energy & Fuels, 1988, 2 (5): 597-613.
- [10] Rossini F D, Mair B J, Streiff A J. Hydrocarbons from Petroleum [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1952.
- [11] ASTM D5134—2013 Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthans through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography [S]. American: American ASTM, 2013.
- [12] ASTM D6623—2001 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by High Resolution Gas Chromatography [S]. American: American ASTM, 2001.
- [13] SH/T 0714—2002 石脑油中单体烃组成测定法(毛细管气相色谱法) [S]. 中国: 国家石油和化学工业局, 2002.
- [14] Williams P T, Andrews GE, Bartle K D, et al. Analysis of the polycyclic aromatic compounds of diesel fuel by gas chromatography with ion-trap detection [J]. Biomedical & Environmental Mass Spectrometry, 1988, 15 (9): 517-519.
- [15] Wang Z, Fingas M, Li K. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, part II [J]. Journal of Chromatography Science, 1994, 32 (9): 367-382.
- [16] Dinh H T, Mushrush G W, Beal E J. Determination of Nitrogen compound distribution from three source fuels [J]. Petroleum Science and Technology, 1999, 17 (3-4): 383-427.
- [17] 许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 全二维气相色谱技术及其进展 [J]. 色谱, 2001, 19 (2): 132-136.
- [18] 阮春梅, 叶芬, 孔宏伟, 等. 石油样品全二维气相色谱分析的分选特性 [J]. 分析化学, 2002, 30 (5): 548-551.
- [19] ASTM D1319—2010 Standard Test Method for Hydrocarbon Type in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption [S]. American: American ASTM, 2010.
- [20] 徐广通, 杨玉蕊. 多维气相色谱快速测定汽油中的烯烃、芳烃和苯含量 [J]. 石油炼制与化工, 2003, 34 (3): 61-65.
- [21] Corbett L W. Composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization [J]. Analytical Chemistry, 1969, 41 (4): 576-579.
- [22] Waterman H I, Boelhouwer C, Cornelissen J. Correlation between physical constants and chemical structure: graphical statistical methods of identification of mineral and fatty oils, glass, silicones and catalysts [M]. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1958.
- [23] 钱秉钧, 董庆年. 烃类结构族的红外光谱分析 I: 正构烃的测定 [J]. 燃料化学学报, 1965, 6 (2): 107-112.
- [24] 王宗明, 沈志鸿. 红外吸收光谱法分析饱和烃的结构族组成 [J]. 燃料化学学报, 1965, 6 (4): 358-368.
- [25] Knight S A. Analysis of aromatic petroleum fractions by means of absorption mode carbon-13 NMR spectroscopy [J]. Chemistry & Industry, 1967 (45): 1920-1930.
- [26] 李春锋, 张蓬洲, 钱树安. 用¹H-NMR 结合 IR 光谱解析法对我国若干重质油组成结构的研究 [J]. 燃料化学学报, 1982, 10 (4): 353-362.
- [27] 张蓬洲, 钱树安. 用¹³C-NMR 和¹H-NMR 波谱法对几种芳香性重质油馏分的结构解析 [J]. 燃料化学学报, 1983, 11 (1): 89-93.
- [28] 刁瑞. 渣油原料和加氢产品的分子水平认识 [D]. 北京: 石油化工科学研究院, 2013.
- [29] Marshall A G, Rodgers R P. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis [J]. Accounts of Chemical Research, 2004, 37 (1): 53-59.
- [30] Cho Y, Witt M, Kim Y H, et al. Characterization of Crude Oils at the Molecular Level by Use of Laser Desorption Ionization Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR-MS) [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84 (20): 8587-8594.

- [31] Mullins O C ,Sheu E Y ,Hammami A ,Marshall A G. Asphalt- enes ,Heavy Oils ,and Petroleumics [M]. New York ,USA: Springer 2007: 63-89.
- [32] McGreavy 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.
- [33] 方兴 魏顺安. 用拓扑指数 T 研究有机化合物定量构性的关系 [D]. 重庆: 重庆大学 2005.
- [34] 祝然 沈本贤. 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.
- [35] 汤海涛 凌珑 王龙延. 含硫原油加工过程中的硫转化规律 [J]. 炼油设计 ,1999 29(8) : 9-15.
- [36] Muller H ,Anderson J T ,Schrader W. Characterization of High- molecular-weight Sulfur-containing Aromatics in Vacuum Resi- dues using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [J]. Analytical Chemistry ,2005 ,77(8) : 2536- 2543.
- [37] 张会成 颜涌捷 孙万付 等. 渣油加氢处理过程中硫的分布与脱除规律研究 [J]. 燃料化学学报 2007 35(5) : 628-631.
- [38] 崔文龙 刘东 邓文安 等. 渣油热反应过程中类型硫的转化规律 [J]. 石油学报 2012 28(2) : 248-253.
- [39] Purcell J M ,Merdrignac I ,Rodgers R P. Stepwise Structural Characterization of Asphaltenes during Deep Hydroconversion Process Determined by Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spec- trometry [J]. Energy & Fuels 2009 24(4) : 2257-2265.
- [40] 沈本贤 陈小博 王劲 等. 含氮化合物对 FCC 催化剂中毒机理及其应对措施 [J]. 石油化工 2012 42(4) : 457-462.
- [41] 陈小博 沈本贤 孙金鹏 等. 焦化蜡油中碱性氮化合物的 ESI FT-ICR-MS 表征及其催化裂化反应特性 [J]. 石油炼制与化工 2013 44(7) : 22-27.
- [42] Kekalainen T ,Pakarinen J M H ,Wickstrom K ,et al. Composi- tional Study of Polar Species in untreated and Hydrotreated gas oil samples by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cy- clotron Resonance Mass Spectrometry (ESI FT-ICR-MS) [J]. Energy & Fuels 2009 23(12) : 6055-6061.
- [43] Kekalainen T ,Pakarinen J M H ,Wickstrom K ,et al. Composi- tional Analysis of Oil Residues by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [J]. En- ergy & Fuels 2013 27(4) : 2002-2009.
- [44] Klein G C ,Rodgers R P ,Marshall A G. Identification of Hydro- treatment-resistant Heteroatomic Species in a Crude Oil Distil- lation Cut by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cy- clotron Resonance Mass Spectrometry (ESI FT-ICR-MS) [J]. Fuel 2006 85(14) : 2071-2080.
- [45] 刘东 侯婷 郑凯元 等. 辽河常压渣油中含氮化合物悬浮床 加氢过程转化与分布规律研究 [J]. 燃料化学学报 2013 , 41(5) : 579-588.
- [46] Wu Z ,Rodgers R P ,Marshall A G ,et al. Comparative composi- tional analysis of untreated and hydro-treated oil by by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [J]. Energy & Fuels 2005 19(3) : 1072-1077.
- [47] Wu Y ,Zhang N. Molecular Management of gasoline Streams [J]. Chemical Engineering Transactions 2009 18: 749-754.
- [48] Zhang T ,Zhang L ,Zhou Y. Transformation of Nitrogen Com- pounds in Deasphalted Oil Hydrotreating: Characterized by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Reso- nance Mass Spectrometry [J]. Energy & Fuels 2013 27(6) : 2952-2959.
- [49] 高伟. 焦化蜡油中碱性氮化物高分辨质谱分析 [D]. 北京: 中国石油大学 2007.
- [50] Smith D F ,Rodgers R P ,Rahimi P ,et al. Effect of Thermal Treatment on Acidic Organic Species from Athabasca Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil ,Analyzed by negative-ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [J]. Energy & Fuels 2008 23(1) : 314-319.
- [51] 高媛媛 沈本贤 陈锦 等. 重油中金属卟啉化合物对催化裂 化性能的影响 [J]. 石油炼制与化工 2012 43(2) : 19-27.
- [52] 徐海 于道永 王宗贤 等. 镍和钒对石油加工过程的影响及 对策 [J]. 炼油设计 2000 30(11) : 1-5.
- [53] Rodgers R P ,Blumer E N ,Fretas M A ,et al. Complete Composi- tional Monitoring of the Weathering of Transportation fuels based on elemental compositions from Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [J]. Environmental Science & Technology 2000 34(9) : 1671-1678.
- [54] Ogburne K U ,Snape C E ,Andresen J M ,et al. Identification of a Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Indicator for the onset of Coke Formation during Visbreaking of a Vacuum Residue [J]. Energy & Fuels 2009 23(4) : 2157-2163.
- [55] 王威 刘颖荣 杨雪 等. 烃指纹技术及其在催化裂化反应中 的初步应用 [J]. 石油学报(石油加工) 2012 28(2) : 167-173.
- [56] Klein M T ,Hou G ,Bertolacini R J ,et al. Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions [M]. New York: CRC Press , Taylor & Francis Group 2006: PP 39-40.
- [57] Ugi I ,Bauer J ,Brandt J ,et al. New applications of computers in chemistry [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. ,1979 18(2) : 111- 123.

(编辑 漆 萍)

(下转第 16 页)

tion processes which can flexibly adjust products' slate can decrease diesel production and reduce the diesel to gasoline ratio by adjusting the distillation range of products and changing into chemical production catalysts. The middle-pressure hydro-upgrading process (MHUG) can produce naphtha with high aromatics of 10% ~ 35% and clean diesel with sulfur content less than 10 $\mu\text{g/g}$, whose cetane number increases by about 10 ~ 25 units as compared with feedstock; FCC diesel hydro-conversion process (FD2G) can convert diesel fraction of poor quality to gasoline product with high octane number (RON 91 ~ 94) and low sulfur of less than 10 $\mu\text{g/g}$, whose yield can reach over 50%. The gasoline product can be used as the blending component of Guo V standard gasoline. The middle-pressure hydrocracking process for FCC diesel (FDHC) can convert diesel fraction to high-quality jet fuel with the yield of 40% ~ 50% and smoke point from 26 to 31 mm, which can be applied as feedstock for producing high-quality 3[#] jet fuel and decrease the ratio of diesel to gasoline; The middle-pressure hydrocracking process for straight-run diesel (FD2J) can further lower the freezing point of jet fuel and increase its yield.

Key Words: reducing diesel production, diesel to gasoline ratio, hydrogenation technologies, product slates, adjustment

(上接第9页)

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

Wu Qing

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

Abstract: The concept of "molecular engineering & management" for petroleum is proposed, and its framework as well as the key techniques are described. The following items are studied: 1) characterization of oil and its fractions in molecular level to obtain the detailed molecular information, such as monomeric compounds, group compositions and structural components; 2) digital representation of the molecular information to create the molecular property database, in accordance with relevant encoding and rules, and also the molecules and their properties in petroleum fractions; 3) correlation between molecular information and reaction performance to establish the reaction network on basis of the database for chemical reaction rules and to calculate the kinetic parameters by the creation of molecular dynamic models; 4) simulation and optimization to realize the maximum value of petroleum resource and assets.

Key Words: molecular engineering for petroleum, molecular management, molecular characterization, molecular database, reaction rule database, molecular dynamic models, simulation and optimization

广告目次

江苏三星科技有限公司

北京三聚环保新材料股份有限公司

北京化大群星科技公司

中插一

中插二

中插三

安东帕(中国)有限公司中插五

山东美陵化工设备股份有限公司

中插四

封三