

中图分类号: TE624

单位代码: 11414

学 号: 2019215273



中国石油大学
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM

硕士专业学位论文

题 目 基于热力学的汽油蒸发性能的
机理模型开发

学科专业 化学工程

研究方向 石油与天然气化学

硕 士 生 孙宁

指导教师 张霖宙 副教授

现场导师 朱根权 研究员

二〇二二年五月

声明

郑重声明：本硕士专业学位论文是作者个人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他个人和集体已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得中国石油大学或者其它单位的学位或证书所使用过的材料。对本研究做出贡献的个人和集体，均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。作者和导师完全意识到本声明产生的法律后果并承担相应责任。该声明由作者和导师本人亲笔签名。

作者签名： 孙宁 日期： 2022.5.19

学校导师签名： 张霖宙 日期： 2022.5.19

现场导师签名： 朱根叔 日期： 2022.5.19

硕士专业学位论文授权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解中国石油大学（北京）学位论文版权使用的有关规定，使用方式包括但不限于：学校有权保留并向有关部门和机构送交学位论文的复印件和电子版；允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文；可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索。

本学位论文属于保密范围，保密期限0年，解密后适用本授权书。

本学位论文作者如需公开出版学位论文的部分或全部内容，必须征得导师书面同意，且须以中国石油大学（北京）为第一署名单位（另有协议约定的除外）。

该授权书由作者和导师本人亲笔签名。

作者签名： 孙宁 日期： 2022.5.19

学校导师签名： 张霖宙 日期： 2022.5.19

现场导师签名： 朱根叔 日期： 2022.5.19

摘 要

汽油作为重要的石化产品，在经济生产和国防安全等领域发挥着不可替代的作用。石油分子管理技术逐渐兴起，它从分子水平认识和优化石油加工过程，使炼厂向智能化、集成化和高效化的发展成了热门的研究方向。本文基于 Matlab 平台，从汽油分子组成出发，开发了基于机理的雷德蒸气压和恩氏蒸馏曲线预测模型，与传统关联模型相比，机理模型的预测结果更加精确且具有普适性，可以为石油加工行业提供指导。

首先开发了适用于复杂汽油体系的相平衡计算引擎，采用活度-逸度系数法（UNIFAC-SRK）进行汽液相平衡的计算。该计算引擎主要包括计算 UNIFAC 基团系数矩阵模块，汽油分子的热力学性质识别调用模块，泡露点计算模块和液液平衡计算模块。模型只需输入汽油分子组成信息，即可进行汽油体系的相平衡计算。与 Aspen Plus 的计算结果对比，泡露点计算和液液相平衡计算模块的相对误差分别在 0.2% 以内、0.8% 以内和 1.5% 以内。

然后开发了基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸气压预测模型。用 e-T 闪蒸模块模拟雷德蒸气压实验测量过程，认为当汽化分率不再变化时，体系的压力即为雷德蒸气压。首先考虑实验装置中氮气在油样中的溶解度，然后通过对闪蒸的物料衡算分析，将汽化分率用闪蒸后汽液相的体积和密度表示，对汽化分率进行试差计算。将成品汽油作为模型的输入，模型预测结果与实验值对比，相对误差均在 4% 以内。

最后开发了恩氏蒸馏曲线预测模型。简化实验装置，保留蒸发釜、温度计、冷凝浴和量筒的功能，通过不断移走平衡泡点的汽相组成，模拟蒸发釜的间歇蒸馏过程，建立了基于泡点计算的恩氏蒸馏曲线预测模型。然后考虑了蒸馏烧瓶内壁回流和初馏点前轻组分损失等因素，建立了基于泡露点计算和雷德蒸气压关联汽相损失的恩氏蒸馏曲线预测模型。最后在此基础上又进一步改进，使用 e-P 闪蒸模块来模拟冷却管的回流作用，建立了基于 e-P 闪蒸的机理的恩氏蒸馏曲线预测模型。采用不同类型的实际汽油来验证模型的精度，精度较高，普适性较好。与实验值对比，汽油全馏程的相对误差均在 3% 以内。

关键词：UNIFAC 基团贡献法；汽液相平衡；液液相平衡；雷德蒸气压；恩氏蒸馏曲线

Development of Mechanism Model of Gasoline Evaporation

Performance Based on Thermodynamics

ABSTRACT

As an important petrochemical product, gasoline plays an irreplaceable role in the fields of economic production and national defense security. The molecular management technology of petroleum is gradually emerging. It recognizes and optimizes the petroleum processing process at the molecular level, which makes the development of refinery towards intelligence, integration and high efficiency become a hot research direction. In this paper, based on Matlab platform, from the molecular composition of gasoline, a mechanism-based prediction model of Reid vapor pressure and ASTM D86 distillation curve is developed. Compared with the traditional correlation model, the prediction result of the mechanism model is more accurate and universal, which can provide guidance for petroleum processing industry.

Firstly, a phase equilibrium calculation engine for complex gasoline system is developed, and the activity-fugacity coefficient method is used to calculate the gas-liquid equilibrium. The calculation engine mainly includes a matrix module for calculating UNIFAC group coefficient, a thermodynamic property identification calling module for gasoline molecules, a bubble point and dew point calculation module and a liquid-liquid equilibrium calculation module. The model can calculate the phase equilibrium of gasoline system only by inputting the molecular composition information of gasoline. Compared with the calculation results of Aspen Plus, the relative errors of bubble point and dew point calculation module and liquid-liquid equilibrium calculation module are within 0.2%, 0.8% and 1.5% respectively.

Then, the prediction model of Reid vapor pressure based on e-T flash module is developed. E-T flash module is used to simulate the experimental measurement process of Reid vapor pressure. It is considered that the pressure of the system is Reid vapor pressure when the vaporization fraction is no longer changed. Firstly, consider the

solubility of nitrogen in the oil sample in the experimental device. Then through the material balance analysis of flash evaporation, the vaporization fraction is expressed by the volume and density of the gas and liquid phase after flash evaporation, and the trial and error calculation of the vaporization fraction is carried out. The finished gasoline is used as the input of the model, and the relative errors between the predicted results of the model and the experimental values are all within 4%.

Finally, the prediction model of ASTM D86 distillation curve is developed. The experimental device is simplified, and the functions of the evaporator, thermometer, condensation bath and measuring cylinder are kept. The batch distillation process of the evaporator is simulated by constantly removing the gas phase composition of the equilibrium bubble point, and a prediction model of the ASTM D86 distillation curve based on bubble point calculation is established. Then, considering the reflux of the inner wall of the distillation flask and the loss of light components before the initial distillation point, a prediction model of the ASTM D86 distillation curve based on the calculation of bubble dew point and the gas phase loss associated with the Reid vapor pressure is established. Finally, on this basis, the e-P flash module is used to simulate the reflux of the cooling pipe, and the prediction model of ASTM D86 distillation curve based on the mechanism of e-P flash is established. Using different types of actual gasoline to verify the accuracy of the model, the accuracy is high and the universality is good. Compared with the experimental values, the relative errors of the whole distillation range of gasoline are all within 3%.

Key Words: UNIFAC group contribution method; Gas-liquid phase equilibrium; Liquid-liquid equilibrium; Reid vapor pressure; distillation curve.

目 录

声明	I
硕士专业学位论文版权使用授权书	II
摘 要	III
ABSTRACT	IV
引 言	1
第 1 章 文献综述	2
1.1 汽油主要性能指标	2
1.2 汽油分子数字化表示	4
1.2.1 SMILES 语言	4
1.2.2 SMARTS 语言	4
1.3 活度系数模型的发展	5
1.4 汽油气化性能指标实验测定法	7
1.4.1 雷德蒸气压	7
1.4.2 恩式蒸馏曲线	8
1.5 汽油气化性能指标模型预测法研究进展	9
1.5.1 雷德蒸气压模型预测法	9
1.5.2 恩式蒸馏曲线模型预测法	10
1.6 文献综述小结	11
1.7 本文主要研究内容	12
第 2 章 适用于复杂汽油体系相平衡的计算引擎	14
2.1 引言	14
2.2 纯物质饱和蒸气压计算	14
2.3 UNIFAC 基团系数矩阵计算	15
2.4 汽油热力学性质库的构建	18
2.5 汽液相平衡计算	20
2.5.1 基于 UNIFAC-SRK 的泡点温度计算程序	20
2.5.2 基于 UNIFAC-SRK 的露点温度计算程序	23
2.6 液液相平衡计算	25
2.7 小结	28

第 3 章 汽油雷德蒸气压预测模型构建	29
3.1 引言	29
3.2 基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸气压预测模型	29
3.2.1 物料衡算	29
3.2.2 基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸气压预测模型	30
3.3 小结	36
第 4 章 汽油恩式蒸馏曲线预测模型构建	37
4.1 引言	37
4.2 基于泡点计算程序的 D86 预测模型	37
4.3 基于泡露点计算程序和 RVP 修正的 D86 预测模型	39
4.4 基于 e-P 闪蒸的 D86 预测模型	43
4.5 小结	47
第 5 章 结 论	49
参 考 文 献	50
致 谢	55

引 言

随着国家环保标准的日益严格，汽油国标对汽油的各项指标均做出了严格规定。汽油的分子组成种类繁多，碳数范围分布广泛，汽油的各项性能指标取决于所含每个分子的贡献以及分子之间的相互作用。随着分析技术的发展，获得油品的分子组成信息变得可能，从分子水平出发进行建模，去准确的预测汽油的各项指标，是分子管理技术的主要目标之一。本文紧紧围绕评价汽油挥发性的两大重要指标，雷德蒸气压（RVP）和恩式蒸馏曲线（D86）展开研究，基于 Matlab 平台进行了相关建模。

RVP 和 D86 能反映出汽油的气化性能、气阻趋势、加速性能、尾气排放等性能的优劣，国内采用国标 GB8017-2012《石油产品蒸气压测定法-雷德法》作为蒸气压的行业测量标准，测量石油产品在温度为 37.8 °C，汽液比为 4:1 条件下，处于特定实验装置中石油产品蒸气的压力。对于 RVP 预测模型，研究人员开发了性质关联法和汽液相平衡法。前者将 RVP 和 API 重度、临界性质、色谱光谱数据等关联起来，通过实验值拟合参数，普适性较差。后者从汽液相平衡机理出发，描述汽相和液相分子的行为，精度高，且能被广泛应用。国内采用国标 GB6536-2010 号《石油产品常压蒸馏特性测定法》来测定石油产品的恩式蒸馏曲线，将 100 mL 油样在国标规定的条件下进行前处理操作，再用实验室间歇蒸馏仪进行蒸馏，得到 D86 曲线。对于 D86 预测模型，研究人员开发了经验关联式法和汽液相平衡法。关联式法同样面临和 RVP 一样的局限性，不能反映燃料组成的变化，不具有普适性。而汽液相平衡法考虑传质和传热问题，将实验装置简化成相应的模块进行建模，可以体现轻重组分的蒸发速率，模型更加机理。

本文首先开发了适用于复杂汽油体系的相平衡计算引擎，在此基础上，对 RVP 和 D86 实验装置进行合理简化，开发了从汽油分子热力学性质出发的机理的 RVP 和 D86 预测模型。

第1章 文献综述

1.1 汽油主要性能指标

2016年12月23日,我国实施了新的《车用汽油》国家标准(GB17930-2016),全面代替《车用汽油》国家标准(GB17930-2013)。国VI标准分为VIA标准和VIB标准,VIA作为国V和VIB的过渡标准,全国范围内国VIA的实施时间为2020年7月1日,VIB的实施时间2023年7月1日,二者的区别主要体现在烯烃含量上,VIA标准的烯烃含量为不大于18%,VIB标准为不大于15%。显然,VIB标准的排放要求更高,更加的低碳环保,符合时代的背景需求。此外,国标中对汽油的研究法辛烷值、抗爆指数、蒸气压、馏程、烯烃含量、芳烃含量、硫含量、苯含量、锰含量、氧含量、甲醇含量等指标也做了规定,具体如表1.1所示。

表 1.1 车用汽油国 VI 标准
Table 1.1 motor gasoline VI standard

项目	国 VIA	国 VIB
RON	89 92 95	89 92 95
(RON+MON)/2	84 87 90	84 87 90
蒸气压/kPa:		
11月1日至4月30日	45-85	45-85
5月1日至10月31日	40-65	40-65
馏程:		
T ₁₀ / °C	≧70	≧70
T ₅₀ / °C	≧110	≧110
T ₉₀ / °C	≧190	≧190
终馏点/ °C	≧205	≧205
残留量(体积分数)/%	2	2
硫含量/(mg/kg)	≤10	≤10
芳烃含量(体积分数)/%	≤35	≤35

表 1.1 车用汽油国 VI 标准(续)
Table 1.1 motor gasoline VI standard

项目	国 VIA	国 VIB
苯含量（体积分数）/%	≤ 0.8	≤ 0.8
烯烃含量（体积分数）/%	≤ 18	≤ 15
锰含量/（mg/L）	≤ 2	≤ 2
氧含量（质量分数）/%	≤ 2.7	≤ 2.7
甲醇含量（质量分数）/%	≤ 0.3	≤ 0.3

本文所关注的两个重要指标是车用汽油国 VI 标准中的蒸气压和馏程：

（1）蒸气压是汽油混合物最重要的物理性质之一，它决定了汽油混合物的挥发性。我国车用汽油国 VI 标准中规定在每年的 11 月 1 日至次年的 4 月 30 日，车用汽油的蒸气压范围为 45~85 kPa，在 5 月 1 日至 10 月 31 日，汽油的蒸气压范围为 40~65 kPa。同时考虑到我国纬度跨度大，气候的多样性，对部分地区做了特殊要求。汽油国标中如此规定，是因为在冬天，需要通过提高 RVP 来改善车用汽油发动机的冷起动性能，使汽油在较低温度下可以产生足够多的油气，顺利的在发动机中点火启动，以此来控制 RVP 的下限。而在夏天，温度较高，汽油气化变得容易，如果 RVP 过高，汽油会在发动机输油管路中气化产生气阻，中断供油管路，造成汽车动力下降。此外，在贮运过程中，也会导致汽油的浪费以及运输安全问题，这就决定了 RVP 的上限。

（2）馏程也是反映油品轻重和挥发性能的重要指标。我国车用汽油国 VI 标准中对 T₁₀、T₅₀、T₉₀、终馏点和残留量都做了明确规定，T₁₀ 不大于 70 °C、T₅₀ 不大于 110 °C、T₉₀ 不大于 190 °C、终馏点不大于 205 °C 和残留量不大于 2%。T₁₀ 表示汽油在恩氏蒸馏实验中馏出 10% 体积时对应的温度，它代表汽油中轻组分含量的高低，T₁₀ 越低，汽油的挥发性能越强，有利于汽油在发动机中完全燃烧；T₅₀ 是在恩氏蒸馏实验中馏出 50% 体积时对应的温度，反映出汽油的平均蒸发性能，T₅₀ 过高，汽油的挥发性能变差，使汽油在发动机中燃烧不完全，排放一氧化碳等有害物质，污染空气；T₉₀ 和终馏点，反映的是汽油中重组分含量的高低。T₉₀ 和终馏点温度过高，汽油挥发性能变差且难以在发动机中充分燃烧，导致发动机内产生积碳，影响车辆使用寿命。

1.2 汽油分子数字化表示

1.2.1 SMILES 语言

SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry System) 中文名称是简化分子线性输入规范, 它是一种用 ASCII 字符串来描述分子的三维化学结构的方法。SMILES 规定脂肪族的碳用大写字母 'C' 表示; 芳香族的碳用小写字母 'c' 表示; 氢原子可以省略; 单键、双键和三键分别用 '-'、'=' 和 '#' 表示; 用 '@' 表示手性; 用 '(C)' 表示侧链; 用角标数字表示开环位置; 用 '\' 和 '/' 表示顺反异构。SMILES 与其它分子表示方法相比更具适用性, 作为一种描述分子结构的化学语言, 仅使用简单的词汇和少数语法规则, 就可以表示唯一分子, 方便了研究人员间的化学信息交流。此外, 与大多数其他表示结构的方法相比, SMILES 语言能减少内存需求, 占用的空间比二进制表减少 50% 至 70%。本文第二章就是基于 SMILES 语言表示分子的能力, 开发了自动识别分子的热力学性质程序, 表 1.2 展示了几种分子的 SMILES 表示形式:

表 1.2 分子的 SMILES 形式
Table 1.2 Molecular forms of SMILES

组分	SMILES
正丁烷	CCCC
异丁烷	CC(C)C
甲基环丁烷	CC1CCC1
1-丁烯	C=CCC
乙醇	CCO
2,2,3-三甲基丁烷	CC(C)(C)C(C)C

1.2.2 SMARTS 语言

SMARTS (Smiles Arbitrary Target Specification) 中文名称是 SMILES 任意目标规范, 也是一种用于描述分子结构的语言。作为 SMILES 语言的延伸, SMILES 的语言和语法同样适用。但 SMARTS 在 SMILES 基础上也做了改进, 增加了逻辑操作符和额外的分子描述符, 并且定义了不同的优先级, 可以表示碳原子上氢原子的

数量、键属性和是否为环状化合物。相较于 SMILES, SMARTS 可以表示的更加细节,能够快速定位寻找的分子片段,方便使用计算机进行结构搜索。先通过输入分子的 SMILES 化学式,再和结构的 SMARTS 比对,从而得到计算结果。本文第二章计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序就是基于 SMARTS 语言对 UNIFAC 基团表示的能力进行开发的。表 1.3 所示为部分汽油基团的 SMARTS 表示形式:

表 1.3 UNIFAC 基团的 SMARTS
Table 1.3 UNIFAC groups of SMARTS

UNIFAC 基团	SMARTS
CH ₃	'[C;H3;X4;!R]'
CH ₂	'[C;H2;X4]'
CH	'[C;H1;X4]'
CH=CH ₂	'[C;H2;X3;!R]=[C;H1;X3;!R]'
CH=CH	'[C;H1;X3;!R]=[C;H1;X3;!R]'
C=CH ₂	'[C;H2;X3;!R]=[C;H0;X3;!R]'
CH=C	'[C;H1;X3;!R]=[C;H0;X3;!R]'
C=C	'[C;H0;X3;!R]=[C;H0;X3;!R]'

1.3 活度系数模型的发展

长期以来,研究人员都在努力的探索微观世界中液体混合物分子间相互作用机理,也一直渴望寻找到一种普适性的理论或模型可以用来描述液体混合物分子间相互作用关系。但当前的研究手段限制了研究人员对微观世界的认知,而且分子的结构复杂多样,也为研究人员揭开分子间相互作用关系的面纱带来了巨大挑战。因此目前的所有理论必须靠简化假设来克服这方面的不足,这就导致理论或模型对于一类混合物十分合理,但却不适用于对于其他类混合物,所以研究者们不可避免地解决问题时选用不同简化假设的理论和模型。

半经验半理论的活度系数模型主要分为以下几类:基于正规溶液理论的 Wohl^[1]型方程,如 Margules 方程、Van Laar 方程等, Wohl 型方程作为早期的经验展开式,为后来的活度系数方程的发展奠定了基础;基于无热溶液理论的局部组成模型,

Wilson^[2]方程,可以计算极性体系且具有外推性,但不能用于部分互溶体系;NRTL方程^[3],可以计算部分互溶体系但参数数量上升;UNIQUAC方程^[4],首次提出活度系数由组合项和剩余项两部分组成,可以计算部分互溶体系且仅有两个参数,对聚合物体系也有较高的精度,但参数受温度范围限制。还有基于基团贡献理论的ASOG基团解析法和UNIFAC基团贡献法等,这些模型有着广泛的应用^[5-7]。

自1975年UNIFAC法问世以来,模型的基团参数和相互作用参数便不断被扩充修订^[8-13]。从有限的基团参数出发,假设基团对混合物的贡献是相互独立的,用二元基团相互作用参数来表示二元组分间的相互作用,来计算混合物的物性,具有普适性。可以用来推测未知体系的物性,减少了实验操作,降低了物性预测成本。但也正是认为基团间没有相互作用的假设造成了UNIFAC模型的局限性,对于部分体系,如非电解质体系、临界体系和聚合物体系是不适用的^[14]。本节主要介绍一下UNIFAC基团贡献法。

1969年Derr等人提出了基团解析法^[15]。1975年Fredenslund等人将基团解析法和UNIQUAC模型结合,提出了“通用化学基团活度系数法”(universal quasi-chemical functional group activity coefficient method),简称UNIFAC法^[16]。其基本思想是把体系的热力学性质假设为所有基团性质贡献的加和。UNIFAC法沿用了UNIQUAC活度系数模型的表达形式,将活度系数 γ_i 分为组合项和剩余项,如式(1.1)所示。 γ_i^C 组合活度系数用式(1.2)表示,反映溶液中各种基团的形状与大小; γ_i^R 剩余活度系数用式(1.3)表示,反映溶液中各种基团相互作用的影响。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1.1)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{x_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (1.2)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^m v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1.3)$$

式中, Z 为晶体的配位数,一般取 Z 为10; x_i 为溶液中 i 组分的摩尔分数; θ_i 和 Φ_i 分别为 i 组分的平均表面分数和平均体积分。数。 Γ_k 为基团 k 的剩余活度系数; $\Gamma_k^{(i)}$ 为基团在仅含 i 组分分子的参考溶液中的剩余活度系数; m 为溶液中所含有的基团种数; $v_k^{(i)}$ 为 i 组分中基团 k 的个数,对 $v_k^{(i)}$ 进行自动识别计算,是通过UNIFAC基团贡献法计算复杂体系相平衡的前提。

1.4 汽油气化性能指标实验测定法

1.4.1 雷德蒸气压

雷德蒸气压是描述汽油挥发性的重要指标，根据汽油的性能特征及其贮存情况，美国炼油工业一般利用三种方法（ASTM D-323、D-4953 和 D-5191）来测定蒸气压^[17]，我国采用的国标 GB8017-2012《石油产品蒸气压测定法-雷德法》起草修改自美国实验与材料协会标准 ASTM D-323-08《石油产品蒸气压标准实验方法-雷德法》，规定了测定汽油和其它易挥发性石油产品蒸气压的方法，依据油品的蒸气压不同，规定了 4 种方法，A 法适用于测定蒸气压小于 180 kPa 的汽油和其他石油产品。B 法及其改进步骤采用半自动水平浴测定仪，同样适用于测定 A 法的测定范围。C 法适用于测定蒸气压大于 180 kPa 的样品。D 法适用于测定蒸气压约为 50 kPa 的航空汽油。

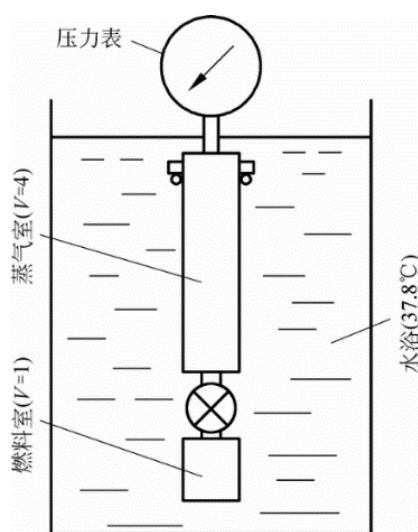


图 1.1 雷德蒸气压测量装置简图

Fig 1.1 Reid vapor pressure measuring system diagram

这里主要介绍一下方法 A，图 1.1 所示的为雷德蒸气压测量装置图，主要装置包括恒温水浴槽、气体室、液体室、连接阀和压力表。实验开始前要校正压力表，检查气体室和液体室有无漏液现象，因为样品的蒸发损失和组分的微小变化都严重影响最终结果，所以在取样和操作时必须谨慎操作。样品贮存温度为 0~1 °C 之间，实验前将液体室和样品转移装置也放置在 0~1 °C 的冷水浴中，放置 10 min 以上，但要保持液体室和样品连接装置的干燥。将压力表和气体室连接，再将气体

室浸入 37.8 °C 的水浴中，保持 10 min 以上。将冷却油品加入液体室，与气体室在 10 s 内完成对接，避免气体室和空气对流，影响实验结果。气体室和液体室的体积比为 4:1，将组装好的仪器倒置，上下剧烈摇动仪器 8 次，使汽油样品进入气体室，再使压力表向上，放入 37.8 °C 的水浴中，5 min 后，轻轻敲击压力表，并观察其读数。将仪器从水浴中取出，重复上述步骤，直到最后两次相邻的压力读数相同，表示装置中的油样已达到汽液平衡状态，此时体系的压力就是雷德蒸气压。

1.4.2 恩式蒸馏曲线

馏程作为反映油品轻重和挥发性能的重要指标，国内采用国标 GB6536-2010 号《石油产品常压蒸馏特性测定法》来进行测定。该标准起草修改自美国试验与材料协会的 ASTM D86 标准，结合我国国情进行了适当修改，所以该曲线被称为恩氏蒸馏曲线或 D86 曲线。D86 曲线提供了燃料的组成、性质和使用性能的信息，比如燃料中的高沸点组分可显著影响发动机的积碳程度。汽油的挥发性对其安全和使用性能也有着极为重要的影响，是决定烃类混合物形成潜在爆炸性蒸气趋势的主要因素，还会影响发动机启动情况和油品的升温性能，以及气阻趋势。

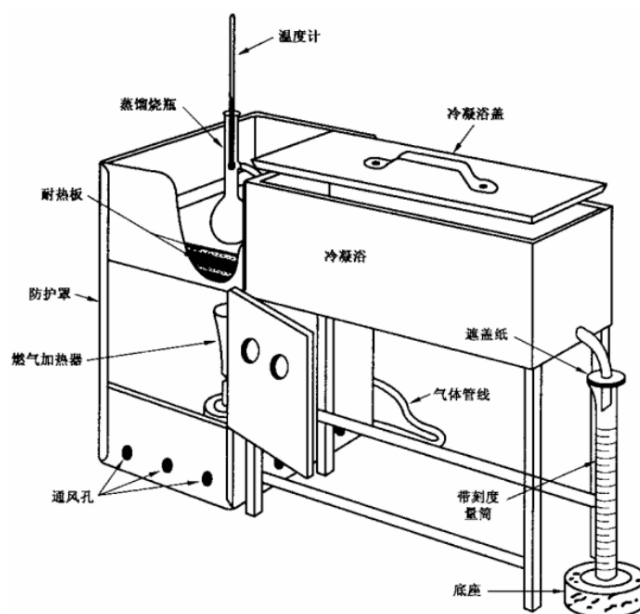


图 1.2 恩氏蒸馏实验装置图

Fig 1.2 Diagram of distillation experimental device

国标 GB6536-2010 中规定了使用实验室间歇蒸馏仪器定量测定常压下石油产品蒸馏特性的方法,包括手动仪器和自动仪器的测定方法,这里主要介绍一下手动仪器法。实验装置如图 1.2 所示,主要装置包括燃气加热器、蒸馏烧瓶、温度计、冷凝浴和密封带刻度的量筒。根据油样蒸气压和组成等信息,将油样分成五类。每类样品有相应的贮存条件和前处理操作。称量 100 mL 油样加入到蒸馏烧瓶中,用实验室间歇蒸馏仪器进行蒸馏,在实验过程中要调整加热功率,使蒸发速率和冷凝速率维持在规定的区间,以第 0 组为例,从开始加热到初馏点的时间要控制在 2-5 min,从初馏点到 10%回收体积的时间要控制在 3-4 min,从蒸馏烧瓶中 5 mL 残留物到终馏点的时间要小于等于 5 min。如果不满足上述规定,就要重新进行蒸馏。在加热过程中,油样中的轻组分先蒸发出来,然后逐渐变重,直至蒸馏到最后,挥发出的蒸气被冷凝收集到量筒中。冷凝管中出现第一滴液滴时的温度记为初馏点,观测并记录后续温度读数和量筒中对应的回收体积,蒸馏所达到的最高温度记为终馏点,将温度和蒸发体积对应作图得到 D86 曲线。

1.5 汽油气化性能指标模型预测法研究进展

1.5.1 雷德蒸气压模型预测法

RVP 的模型预测法主要分为关联式法和汽液相平衡法。John B 用 FT 拉曼光谱与偏最小二乘回归分析相结合,构建了高度相关的模型,将石油燃料的拉曼光谱与雷德蒸气压关联起来,RVP 模型的平均绝对误差为 0.425 lbf^[18]。Oliveira 提出了一种通过详细碳氢化合物分析(DHA)和高温气相色谱(HTGC)结合最小二乘法回归估计原油 RVP 的方法,测试了从巴西沉积盆地采集的 107 个原油样本,得到的雷德蒸气压结果,平均误差为 0.4 kPa^[19]。Albahri 基于石油馏分的 ASTM D86 蒸馏曲线,使用前馈单层神经网络算法来估计石油馏分的 RVP。使用 362 个汽油样本,训练集和测试集的总体相关系数为 0.995,总平均偏差和最大偏差分别为 0.0228 lbf 和 0.1385 lbf^[20]。Gisele Mendes 用偏最小二乘回归结合蒸馏曲线(ASTM D86)预测了车用汽油的雷德蒸气压^[21]。Hayder M 通过 API 重度和临界性质关联,提出了一种精确预测轻质原油 RVP 关联式,测试了 745 个轻质原油样品,平均绝对偏差为 3.61%^[22]。

无论是将光谱和色谱与 RVP 关联,还是用蒸馏曲线关联都受到测试样品数据范围的限制,不具有普适性。因此,研究人员开发了基于汽液相平衡法的 RVP 预

测模型,从汽液相平衡机理出发,能够反应分子挥发性的差异,结果较好,且具有普适性。Shiller 假设汽油的汽液平衡符合理想拉乌尔定律,通过与 9 种无铅汽油燃料的测量值进行比较,验证了所做的假设和模型结果。计算的 RVP 平均误差在 5% 以内^[23]。Furzer 提出了一种可以预测含 MTBE、乙醇和甲醇等含氧化合物汽油雷德蒸气压的方法。通过 UNIFAC 方法估算液相活度系数,该方法解释了液相分子间相互作用的显著偏差,也正是这些偏差决定了雷德蒸气压的预测结果^[24]。Alexander 使用 SAFT- γ 方法开发了三个模型,评估了含氧化合物的 RVP,其预测的复杂性和准确性各不相同^[25]。

1.5.2 恩式蒸馏曲线模型预测法

D86 曲线的预测方法主要分为经验关联式法和基于相平衡的机理模型。Green 等人将气相色谱数据和石油的蒸馏曲线数据关联起来,相比于实验法来说,极大的节省了计算时间,但初馏点和终馏点还存在误差。为了减少繁杂的实验工作,研究人员建立了不同类型蒸馏曲线间的关联式,但都有其局限性^[26, 27]。Ednuster、Okatamto、Nelson 等人基于大量实验数据,提出了恩氏蒸馏曲线(D86)、实沸点蒸馏曲线(TBP)以及平衡气化曲线(EFV)之间的换算方法^[28-31]。Ford 使用 ASTM 试验(D 2887-73)数据基于多元线性回归分析得到了可以预测 ASTM (D 86-67)数据的相关方程^[32]。Riazi 和 Daubert 等人开发了模拟蒸馏数据(SD)、实沸点蒸馏数据(TBP)和恩式蒸馏数据(D86)之间的转换方法,他们三者之间有的是单向转换,有的可以双向转换。平均绝对误差约为 5 °C且初馏点和终馏点的误差较大^[33-35]。Riazi 提出了一种适用于石油体系的概率分布函数,得到了实沸点蒸馏曲线(TBP)^[36]。Sergio 等人同样基于概率分布函数提出了蒸馏曲线预测模型。分析了 25 种概率分布函数对石油馏分蒸馏数据的拟合能力^[37]。

上述的关联式法都是经验公式,不能反映燃料组成的变化,当燃料成分发生变化时,必须使用不同的公式,对于轻重组分的蒸发速率也难以体现,不同类型数据转换的关联式法对初始数据的温度范围还有要求。因此,又有大量的研究人员基于汽液相平衡理论,开发了更加机理的反应器模型。Chen 通过不断迭代等温闪蒸来实现对恩式蒸馏过程的模拟。第一次等温闪蒸在 1 atm, 300 K 的条件下,已知模型油的组成,通过不断移走平衡的汽相来模拟冷却过程,随着温度的升高,液相组成也在不断变化,并用氮气修正了初馏点偏高的情况^[38]。Walter Spieksma 为了模拟真实的恩式蒸馏实验过程,基于详细的碳氢化合物分析,考虑了蒸发、扩散和温

度计尖端的质量交换等过程，搭建了逸度-液膜模型来预测石油的 D86 曲线，通过 RVP 修正了初馏点数据，结果令人满意^[39]。Greenfield 提出的模型利用物质和能量平衡，将恩式蒸馏实验过程视为一个两级非稳态蒸馏过程，耦合一个含有空气的连续搅拌釜式反应器（CSTR）。从第二级排出热量，以模拟实验装置的对流损失。开始加热时，认为每种物质的浓度基本保持不变，直到混合物温度接近该物质的沸点，之后其浓度稳定下降。将含有乙醇的模型燃料的 D86 曲线与模型预测进行比较，该模型正确地预测了乙醇耗尽后观察到的温度“阶跃”升高，也体现了液体和蒸汽区域之间的温差^[40]。Eckert 在 Greenfield 模型的基础上进行了修改，区别于 Greenfield 的 UNIFAC 液相活度系数模型，Eckert 使用 NRTL 液相活度系数模型，并认为汽相是理想气体。同样考虑实验装置内部最初存在的空气的影响，取第三级全混流反应器的温度作为 D86 曲线^[41]。Rafael 同样在 Greenfield 模型的基础上进行了修改，通过实验验证了温度计位置对实验结果的影响是巨大的，还评估了烧瓶内空气存在的影响。建议考虑蒸馏烧瓶内壁上存在的温度梯度，并对冷凝器进行建模来模拟体系的热量损失，以便获得的曲线尽可能接近实验获得的 D86 曲线^[42]。Richard 用 16 个分子组成的模型油近似代替真实油品，基于汽液相平衡的泡点计算程序，通过不断减少液相组成来模拟蒸馏烧瓶中汽相的快速扩散过程，并考虑了初始空气在油样中溶解的氮气和氧气对初馏点的影响，最终得到了 D86 曲线^[43]。

1.6 文献综述小结

我国现行的 VIA 汽油国家标准作为世界上最严格的车用汽油质量标准之一，对汽油的各项指标都做了严格的规定。RVP 和 D86 作为评估汽油质量的重要物理参数，它与燃油的挥发性有关，而挥发性直接影响发动机性能。蒸气压过低，汽油挥发性变差，导致发动机冷启动困难；蒸气压过高，汽油容易蒸发产生蒸汽，形成气阻，中断供油，同时会造成汽油在储运过程中的损失。 T_{10} 越低，汽油的挥发性能越强，有利于汽油在发动机中完全燃烧； T_{50} 反映出汽油的平均蒸发性能， T_{50} 过高，汽油的挥发性能变差，汽油在发动机中燃烧不完全，排放的污染物增加； T_{90} 和终馏点温度过高，汽油挥发性能变差且难以在发动机中充分燃烧，导致发动机内积碳，影响发动机使用寿命。我国采用国标 GB8017-2012《石油产品蒸气压测定法-雷德法》和国标 GB6536-2010 号《石油产品常压蒸馏特性测定法》分别对蒸气压和 D86 进行测量，国标中对测量方法和实验细节都做了明确规定。

SMILES 和 SMARTS 作为一种化学语言使用简单的词汇和少数语法规则，可以唯一的表示分子，然后通过计算机进行识别和调用，实现了对汽油分子的数字化表示，进而可以对包含大量分子的成品汽油进行性质计算。此外，活度系数模型的发展提高了研究人员对真实液相行为的认识，从基于正规溶液理论的 Wohl 型方程到基于无热溶液理论的局部组成模型再到基于基团贡献理论 UNIFAC 模型，提高了汽液相平衡计算的广度和精度。

为了减少实验的工作量，还能获得满意的汽油指标的数据，研究人员建立了大量的模型来对 RVP 和 D86 进行预测。对于 RVP 来说，主要分为性质关联法和汽液相平衡法。前者将 RVP 和 API 重度、临界性质、色谱光谱数据等关联起来，普适性不好，对于不同类型的汽油需要输入不同的参数值，且精度不高。后者从汽液相平衡机理出发，能描述汽相和液相分子的行为，结果精度较好，且具有普适性。对于 D86 来说，主要分为经验关联式法和反应器模型。关联式法同样面临和 RVP 一样的局限性，不能反映燃料组成的变化，不具有普适性。而相平衡模型考虑质量衡算、热量衡算和相平衡计算，将恩式蒸馏实验过程简化成相应的模块进行建模，可以体现轻重组分的蒸发速率，对于不同的油品也具有普适性。

1.7 本文主要研究内容

本文在对 RVP 和 D86 的实验测量装置充分理解的基础上，基于气液相平衡法对 RVP 和 D86 的测量过程进行建模，开发机理的 RVP 和 D86 预测模型。主要研究内容分为三个章节，第二章开发了适用于复杂汽油体系且计算高效的相平衡计算引擎，并和 Aspen plus 流程模拟软件的计算结果进行了对比。在此基础上，第三章开发了汽油雷德蒸气压预测模型。第四章开发了汽油恩式蒸馏曲线预测模型。以上模型均以 Matlab 2018a 版本为平台进行开发。

(1) 第二章适用于复杂汽油体系相平衡的计算引擎介绍了纯物质饱和蒸气压的计算、UNIFAC 基团系数矩阵计算以及汽油热力学性质库的构建。汽油热力学性质数据库包括分子式、标准沸点汽化热、分子量、临界温度、临界压力、偏心因子、沸点、25 °C 标准液相摩尔体积、溶解度参数和 Antoine 参数等信息。然后基于 SMILES 和 SMARTS 语言编写了映射函数，实现了相平衡所需输入参数的自动识别与调用。在此基础上开发了基于活度-逸度系数法 (UNIFAC-SRK) 的泡点计算和露点计算程序，以及基于 UNIFAC 活度系数模型的液液相平衡计算程序，结果与 Aspen plus 流程模拟软件进行了对比，取得了良好的一致性。

(2) 第三章介绍了汽油雷德蒸气压预测模型，基于 e-T 闪蒸模块，考虑实验装置中氮气的影响，通过关联式计算氮气的逸度系数，用 SCATCHARD-HILDBRAND 方程计算氮气的活度系数，利用氮气和油样之间的相平衡计算氮气在油样中的溶解度。将实验法测量雷德蒸气压过程作为平衡闪蒸过程进行建模，通过物料衡算推导得到了新的汽化分率，并和一次平衡闪蒸后汽液相的密度关联起来，为下一次 e-T 闪蒸的迭代计算提供了初值，汽相密度采用 SRK 状态方程计算，液相密度采用改进的 Rackett 方程计算，最终开发了一个机理的雷德蒸气压预测模型。

(3) 第四章介绍了 D86 预测模型的演变，在对实验装置进行合理简化的基础上，保留蒸馏烧瓶、温度计、冷凝浴和量筒的功能，考虑汽液平衡和质量衡算，忽略扩散过程和传热过程，开发了基于泡点计算程序的 D86 预测模型。然后在此基础上进行改进，考虑了温度计尖端和蒸馏烧瓶内壁的回流以及轻组分损失对初馏点的影响，加入了回流关联式和 RVP 关联初馏点前汽相损失的模块，开发了基于泡露点计算程序和 RVP 修正初馏点关联式的半经验半机理的 D86 预测模型。最后用 e-P 闪蒸模拟一个平衡级的分流作用代替回流关联式和 RVP 初馏点关联式，开发了基于 e-P 闪蒸的机理的 D86 预测模型。

第2章 适用于复杂汽油体系相平衡的计算引擎

2.1 引言

汽液平衡数据作为化工和炼油行业的基础，对理论研究和实际操作都有重要的指导意义。当汽液两相接触时，由于存在温度、压力和组分浓度的差异，两相间将发生物质和能量的交换，直到各相的性质不再随时间发生变化，此时即达到了相平衡状态。实际上，相平衡是一种动态平衡，平衡时相间的传质还在进行，只不过此时的传质速率相等。相平衡理论主要研究的是平衡体系的温度、压力、平衡组成、焓和熵等热力学函数间的关系。

为了开发一套适用于复杂汽油体系且计算高效的相平衡计算引擎，本章前三节主要研究了纯物质饱和蒸气压的计算程序、UNIFAC 基团系数矩阵计算程序和汽油热力学性质库的构建，实现了计算相平衡所需输入参数的自动识别与调用，并与后两节的基于活度-逸度系数法（UNIFAC-SRK）的汽液相平衡计算程序，包括泡点和露点计算程序，以及基于 UNIFAC 活度系数模型的液液相平衡计算程序相结合，完成了适用于复杂汽油体系相平衡计算引擎的开发，同时也为后续建立分子层次的汽油雷德蒸气压和恩氏蒸馏曲线预测模型奠定了基础。

2.2 纯物质饱和蒸气压计算

饱和蒸气压指的是在一定温度下的密闭空间中，当分子挥发速度与液化速度一致时，体系达到相平衡时所产生的压力。对于纯物质，据相律可知，体系的自由度为 1，压强仅为温度的函数，通过压强对温度作图，即可得到纯物质的饱和蒸气压曲线。

饱和蒸气压作为重要的基础热力学性质，不仅在化学化工领域，而且在冶金和环境工程乃至航空航天领域都具有重要的地位^[44]。饱和蒸气压预测结果的准确性直接影响着体系相平衡计算的精度。大多数石油和天然气处理作业都需要蒸气压数据来估算相平衡。同时饱和蒸气压也是评价液体蒸发速率的重要指标^[45]。饱和蒸气压的测定方法很多，如静态法、拟静态法、动态法、饱和气流法和蒸发率法，但对于特定的物质，并非所有的方法都能提供精确的检测数据，测量方法的选择至关重要^[46]。本文为了满足对于复杂汽油体系相平衡计算的速度和精度要求，选取拓展的五参数 Antoine 方程来计算纯物质的饱和蒸气压，其具体形式如式 2.1 所示：

$$\log P_V = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT + ET^2 \quad (2.1)$$

式中， P_V 即所求纯物质的饱和蒸气压（mmHg）； T 对应温度（℃）； A, B, C, D, E 为五个关联参数。

将上式用 Matlab 软件编程，基于自动识别调用分子热力学性质程序，得到分子的 Antoine 参数，即可计算对应温度下纯物质的饱和蒸气压。本研究计算了戊烷、环己烷、甲苯、乙醇、2,2,4-三甲基戊烷的饱和蒸气压值，并和实验值进行了对比，具体结果如表 2.1 所示，相对误差均在 2% 以内。

表 2.1 饱和蒸气压计算结果

Table 2.1 Calculation result of saturated vapor pressure

化合物	T/K	实验值/kPa	预测值/kPa	相对误差/%
戊烷	297.49	66.66	66.82	0.23
环己烷	320.92	33.33	33.50	0.50
甲苯	325.09	13.33	13.31	0.19
乙醇	321.55	26.66	26.20	1.73
2,2,4-三甲基戊烷	308.66	10.67	10.67	0.00

2.3 UNIFAC 基团系数矩阵计算

本文主要基于活度-逸度系数法（UNIFAC-SRK）进行相平衡的计算。基团系数矩阵 v_k^i ，为化合物中所含基团 k 的个数，是 UNIFAC 活度系数模型中重要的基础参数，用于计算组合活度系数 γ_i^C 和剩余活度系数 γ_i^R 。UNIFAC 基团系数矩阵自动识别计算是开发适用于计算复杂汽油体系相平衡引擎的前提，解决了相平衡计算前手动输入基团系数矩阵参数的问题。以乙醇为例，可以用一个‘-CH₃’基团，一个‘-CH₂’基团，一个‘-OH’基团来表示。本研究定义了如表 2.2 所示的基团的 SMILES 和 SMARTS，包括烷烃、烯烃、芳环、芳环（侧链）、羟基、甲醇、羰基、炔烃等基团。这些基团已经满足了本研究对汽油体系计算的需求。

表 2.2 基团的 SMILES 和 SMARTS
Table 2.2 Groups by SMILES and SMARTS

类别	基团	SMILES	SMARTS
烷烃	CH ₃	'-CH ₃ (nonRing)'	'[C;H ₃ ;X ₄ ;!R]'
	CH ₂	'-CH ₂ -'	'[C;H ₂ ;X ₄ ']
	CH	'>CH-'	'[C;H ₁ ;X ₄ ']
	C	'>C<'	'[C;H ₀ ;X ₄ ']
烯烃	CH=CH ₂	'-CH=CH ₂ (nonRing)'	'[C;H ₂ ;X ₃ ;!R]=[C;H ₁ ;X ₃ ;!R]'
	CH=CH	'-CH=CH-(nonRing)'	'[C;H ₁ ;X ₃ ;!R]=[C;H ₁ ;X ₃ ;!R]'
	C=CH ₂	'>C=CH ₂ (nonRing)'	'[C;H ₂ ;X ₃ ;!R]=[C;H ₀ ;X ₃ ;!R]'
	CH=C	'-CH=C<(nonRing)'	'[C;H ₁ ;X ₃ ;!R]=[C;H ₀ ;X ₃ ;!R]'
	C=C	'>C=C<(nonRing)'	'[C;H ₀ ;X ₃ ;!R]=[C;H ₀ ;X ₃ ;!R]'
芳环	ACH	'=CH-(Ring)'	'[c;H ₁ ;X ₃ ;R]'
	AC	'=C<(Ring)'	'[c;H ₀ ;X ₃ ;R]'
	ACCH ₃	'=C-CH ₃ (Ring)'	'[c;H ₀ ;X ₃ ;R]-[C;H ₃ ;X ₄ ;!R]'
环芳	ACCH ₂	'=C-CH ₂ -(Ring)'	'[c;H ₀ ;X ₃ ;R]-[C;H ₂ ;X ₄ ;!R]'
	ACCH	'=C-CH<(Ring)'	'[c;H ₀ ;X ₃ ;R]-[C;H ₁ ;X ₄ ;!R]'
羟基	OH	'-OH(nonRing)'	'[O;H ₁ ;X ₂ ;!R]'
甲醇	CH ₃ OH	'CH ₃ -OH(nonRing)'	'[C;H ₃ ;X ₄ ;!R]-[O;H ₁ ;X ₂ ;!R]'
	CH ₃ O	'CH ₃ -O-(nonRing)'	'[C;H ₃ ;X ₄ ;!R]-[O;H ₀ ;X ₂ ;!R]'
	CH ₂ O	'-CH ₂ -O-(nonRing)'	'[C;H ₂ ;X ₄ ;!R]-[O;H ₀ ;X ₂ ;!R]'
羰基	CHO	'-CH-O-(nonRing)'	'[C;H ₁ ;X ₄ ;!R]-[O;H ₀ ;X ₂ ;!R]'
	THF	'-CH ₂ -O-(Ring)'	'[C;H ₂ ;X ₄ ;R]-[O;H ₀ ;X ₂ ;R]'
炔烃	CH≡C	'-CH#C-(nonRing)'	'[C;H ₁ ;X ₂ ;!R]#[C;H ₀ ;X ₂ ;!R]'
	C≡C	'-C#C-(nonRing)'	'[C;H ₀ ;X ₂ ;!R]#[C;H ₀ ;X ₂ ;!R]'

在定义好汽油基团的 SMILES 和 SMARTS 以后, 本研究又通过 Aspen Plus 的帮助文档收集了 UNIFAC 基团贡献法的 50 组主基团所包含的 108 个子基团的体积参数、表面积参数和交互作用参数等信息。然后将基团的 SMILES 和 SMARTS

以及交互作用参数等信息内置到所开发的程序当中。如果要对非汽油体系进行平衡计算，只需扩展定义好的基团 SMILES 和 SMARTS 即可。

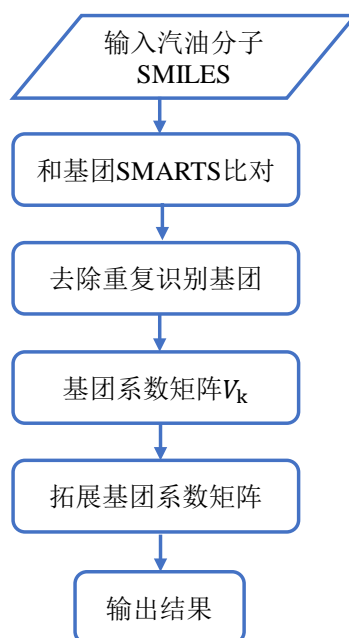


图 2.1 计算 UNIFAC 基团系数矩阵流程图

Fig 2.1 Flow chart of calculating UNIFAC group coefficient matrix

按照如图 2.1 所示流程，即可完成分子的基团系数矩阵的计算，具体计算流程分为以下几部分：

- （1）输入汽油分子组成信息，获得汽油分子的 SMILES 信息；
- （2）通过分子的 SMILES 匹配基团的 SMARTS，计算每一个汽油分子含有的基团类别和数目；
- （3）去除重复识别的基团系数，如‘-ACCH3’基团包含‘-AC’基团，要在‘-ACCH3’基团系数矩阵的位置减去 1，同理应用到其它基团包含关系；
- （4）拓展基团系数矩阵为 108*108 方阵，以便和基团的体积参数、表面积参数和交互作用参数保持计算维度一致，并输出最终结果。

本研究用乙醇、异戊烷、环己烷、甲苯和葵烷等五种常规的汽油分子对计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序进行了验证，得到的计算结果如表 2.3 所示，和手动计算结果一致，验证了程序的准确性。

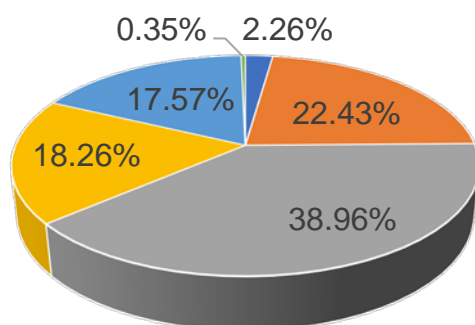
表 2.3 化合物的基团系数矩阵
Table 2.3 Group coefficient matrix of compounds

	‘-CH3’	‘-CH2-’	‘-OH’	‘-CH-’	‘-ACH’	‘-ACCH3’
乙醇	1	1	1	0	0	0
异戊烷	3	1	0	1	0	0
环己烷	0	6	0	0	0	0
甲苯	0	0	0	0	5	1
癸烷	2	8	0	0	0	0

2.4 汽油热力学性质库的构建

众所周知,临界温度 T_c 、临界压力 P_c 、偏心因子等基本热力学参数是使用 SRK 状态方程计算逸度系数所必要的信息。对于简单模型油的相平衡计算,手动输入参数是可行的,但是对于成品汽油,一般包含 200 多种分子,手动输入分子的热力学参数不仅耗时,而且容易出错,不利于模型的验证和修改。为了计算复杂汽油体系的相平衡,开发自动识别生成每种分子的基本热力学参数程序就显得尤为重要。

那么第一步工作就是收集汽油分子的基本热力学参数。本研究使用 Aspen V9 版本下安装的 Database Manager 软件,在 APV 90 菜单下,输入需要查询的分子。在“性质与参数”子菜单下,选择“纯组分”,数据库选择“PURE35”,就可得到分子所有的基本热力学参数。使用这种方法,收集了 602 种汽油分子的热力学参数,包括分子的中英文名称、SMILES、分子式、标准沸点汽化热、分子量、临界温度、临界压力、偏心因子、沸点、25 °C 标准液相摩尔体积、溶解度参数和 Antoine 参数等信息。汽油热力学性质库分子的碳数分布为 C₁-C₁₂,利用本课题组开发的族组成计算程序,得到汽油热力学性质库的族组成分布如图 2.2 所示,烯烃含量占比 38.96%,异构烷烃含量占比 22.43%,环烷烃含量占比 18.26%,芳烃含量占比 17.57%,正构烷烃含量占比 2.26%,含氧物质含量占比 0.35%。



■ 正构烷烃 ■ 异构烷烃 ■ 烯烃 ■ 环烷烃 ■ 芳烃 ■ 氧

图 2.2 汽油热力学性质库族组成

Fig 2.2 Composition of gasoline thermodynamic property library

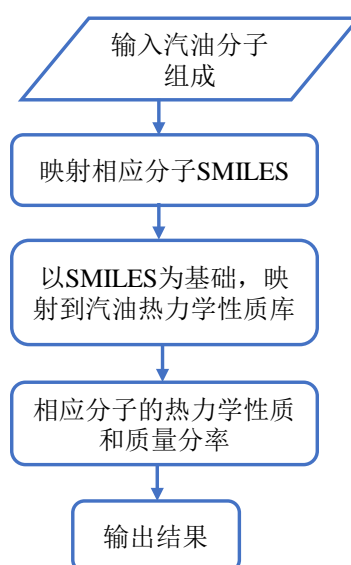


图 2.3 自动识别分子热力学性质流程图

Fig 2.3 Flow chart of automatic recognition of thermodynamic properties of molecules

汽油热力学性质库建成以后，下一步就是开发对其调用程序，通过输入汽油分子组成信息，来自动识别调用相应分子的热力学性质，开发了如图 2.3 所示的计算程序：

(1) 将汽油分子组成处理成标准的 Excel 文件格式，输入汽油分子的中文名称和质量分率；

(2) 将汽油分子的中文名称映射到本课题组自建的包含 1600 多种分子的 SMILES 库，得到相应分子的 SMILES；

(3) 再通过分子的 SMLIES 信息, 映射到所构建的汽油热力学性质库;

(4) 最终得到和所输入 Excel 文件相对应的分子热力学性质和质量分率。

为了验证程序的准确性, 将由环戊烷、异戊烷、正戊烷、1-己烯和甲苯五个分子组成的 Excel 文件作为输入, 运行如图 2.3 所示的自动识别分子热力学性质程序, 得到结果如表 2.4 所示, 均能准确的对应每种分子。对于包含 200 多种组分的汽油组成文件, 调用程序的时间也仅为 10 秒左右。

表 2.4 自动识别分子热力学性质结果

Table 2.4 automatically identify molecular thermodynamic properties

化合物	SMILES	MW	T _C /K	P _C /Pa	w
环戊烷	'CCCCC'	72.15	469.70	3370000	0.251506
异戊烷	'CC(C)CC'	72.15	460.40	3380000	0.227875
正戊烷	'C1CCCC1'	70.13	511.70	4510000	0.194874
1-己烯	'C=CCCCC'	84.16	504.00	3210000	0.285121
甲苯	'CC1=CC=CC=C1'	92.14	591.80	4110000	0.264012

2.5 汽液相平衡计算

汽液相平衡是在一定的温度和压力下, 由 N 个组分的混合物构成的汽液共存的封闭系统, 当两相达到平衡时, 各组分的化学势相等, 其反映的是体系处于平衡时的压力、温度及汽液相组成之间的关系。典型的汽液相平衡计算包括泡点计算、露点计算和平衡闪蒸计算, 同时泡点和露点计算也是设计精馏塔时逐板计算的基础, 在工程设计上具有重要作用。在 UNIFAC 基团系数矩阵计算程序和汽油分子热力学性质调用程序开发完成以后, 本研究在此基础上开发了基于活度-逸度系数法的 (UNIFAC-SRK) 的泡点和露点温度计算程序。

2.5.1 基于 UNIFAC-SRK 的泡点温度计算程序

对于纯化合物, 泡点是在一定压力下的沸点。对于混合物, 泡点是体系在加热过程中出现第一个气泡时的温度^[47]。由液相组成计算一定压力下的泡点和汽相组成, 称为泡点计算。

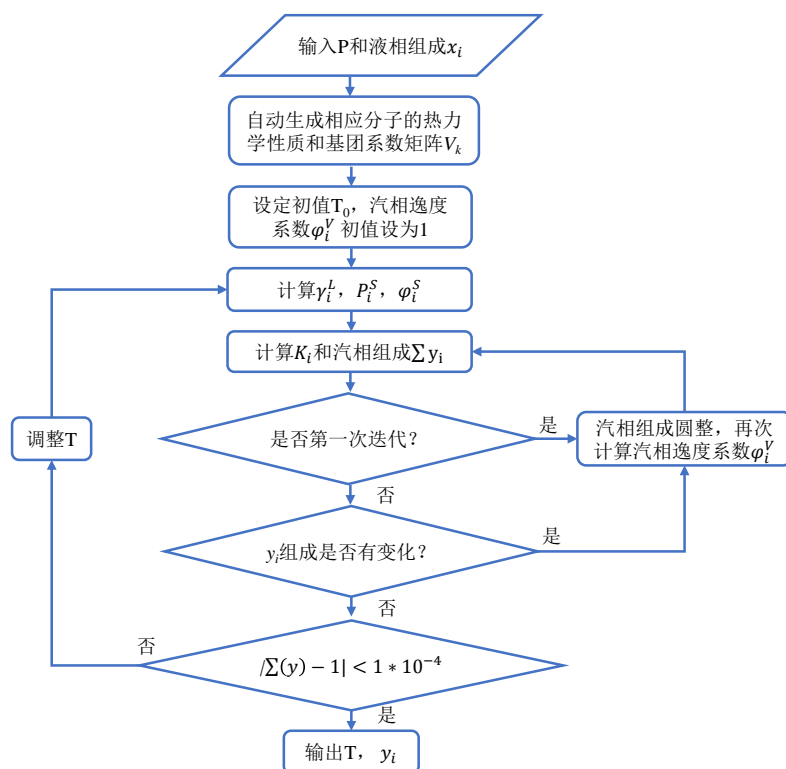


图 2.4 泡点计算流程图

Fig 2.4 Bubble point calculation flow chart

按照如图 2.4 所示的流程, 即可得到泡点计算结果:

(1) 输入压力 P 、液相组成 x_i , 用自动识别生成分子热力学参数程序, 输出分子的 SMILES、式量、临界性质、偏心因子、Antoine 参数等热力学性质, 用计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序得到所有分子的基团系数矩阵;

(2) 取所输入分子中最低的沸点温度作为初值 T_0 , 汽相各组分逸度系数 ϕ_i^v 的初值设置为 1;

(3) 使用 Antoine 方程计算各组分的饱和蒸气压 p_i^s , 用 SRK 状态方程求得各组分在温度 T 及其对应的饱和蒸气压 p_i^s 下的逸度系数 ϕ_i^s , 用 UNIFAC 活度系数模型计算温度 T 下液相的活度系数 γ_i ;

(4) 利用式 (2.2) 计算各组分的相平衡常数 K_i , 进而求得平衡汽相组成 y_i 和 $\sum y_i$;

$$K_i = \frac{\gamma_i p_i^s \phi_i^s}{\phi_i^v P} \quad (2.2)$$

(5) 第一次计算得到的 $\sum y_i$ 显然难以满足 $\sum y_i = 1$ 的要求, 所以要对 y_i 值进行归一化处理, 即将第一次计算得到的 y_i 值除以 $\sum y_i$, 得到校正后的 y_i 值。用 SRK 状态方程计算得到新的 ϕ_i^v 。

(6) 再次计算各组分的相平衡常数 K_i 和平衡汽相组成 $\sum y_i$, 如果 $\sum y_i$ 有变化, 重新对 y_i 值进行归一化处理, 并重复第四步;

(7) 判断目标函数, 式 2.3 是否小于设置的精度要求, 精度设置为 1×10^{-4} 。如果目标函数值满足精度要求, 则输出平衡温度 T 和汽相组成。如果不满足精度要求, 使用牛顿迭代法调整温度的值, 进行新一轮的循环, 返回第 (3) 步, ϕ_i^v 的值采用上一轮迭代的计算值。

$$f(x) = \sum y_i - 1 \quad (2.3)$$

为了验证泡点计算程序的准确性, 本研究构建了三组包含不同组分的模型油, 包括加入乙醇的含氧模型油, 具体组成情况如表 2.5 所示。

表 2.5 模型油组成数据
Table 2.5 Composition data of model oil

组成/mass%	模型油 1	模型油 2	模型油 3
环戊烷	30	30	30
正丁烷	50	50	50
丙烯	20	-	-
甲苯	-	20	-
乙醇	-	-	20
总计	100	100	100

基于 Matlab 平台对图 2.4 所示流程进行编程, 计算了上述三组模型油的泡点温度, 并和 Aspen Plus 软件计算的泡点温度结果进行对比, 具体预测结果如表 2.6 所示, 相对误差均在 0.2% 以内, 对于包含醇类体系的模型油 3, 也能取得较高的精度。

表 2.6 泡点计算结果
Table 2.6 Bubble point calculation results

油品	Aspen plus	Matlab 预测值	相对误差/%
模型油 1	251.34	250.87	0.19
模型油 2	285.62	285.19	0.15
模型油 3	282.29	282.12	0.06

2.5.2 基于 UNIFAC-SRK 的露点温度计算程序

对于纯化合物，露点是在一定压力下的凝点。对于混合物，露点是体系在恒压冷却的过程中，出现第一批液滴时的温度，也就是一定组成的气体在一定压力下与液相达到汽液平衡时的温度^[47]。由汽相组成计算一定压力下的温度和液相组成，称为露点计算。

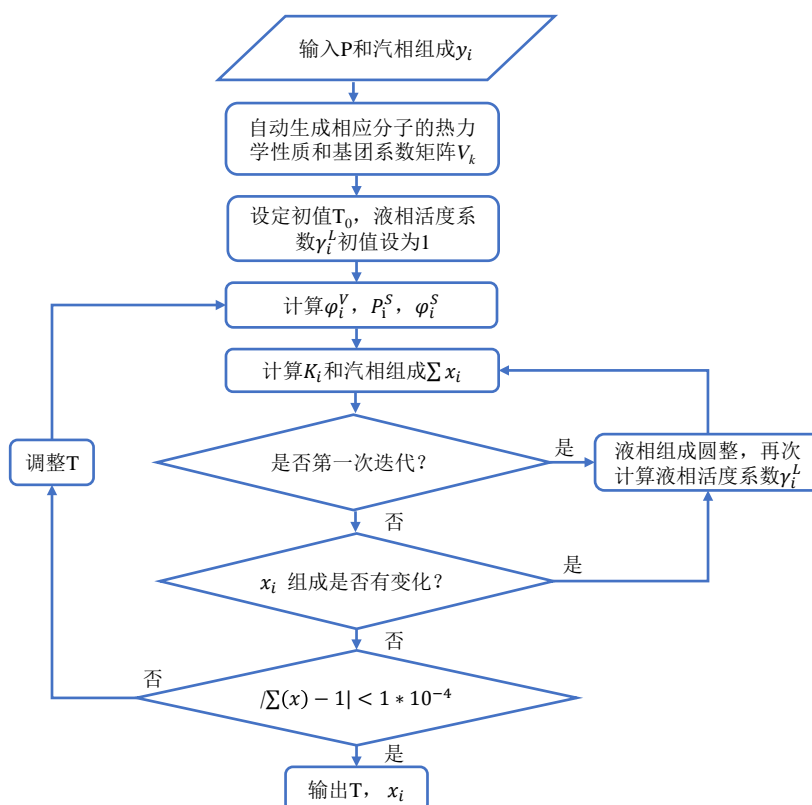


图 2.5 露点计算流程图

Fig 2.5 Dew point calculation flow chart

与泡点计算流程相似，露点计算流程如图 2.5 所示：

(1) 输入压力 P 、汽相组成 y_i ，用自动识别生成分子热力学参数程序，输出分子的 SMILES、式量、临界性质、偏心因子、Antoine 参数等热力学性质，用计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序得到所有分子的基团系数矩阵。

(2) 取所输入分子中最低的沸点温度作为露点温度初值 T_0 ，液相各组分的活度系数 γ_i^L 的初值设置为 1；

(3) 用 Antoine 方程计算各组分的饱和蒸气压 p_i^s ，用 SRK 状态方程求得纯组分在温度 T 及其对应的饱和蒸气压 p_i^s 下的逸度系数 ϕ_i^s 和汽相组分的逸度系数 ϕ_i^v ；

(4) 利用式 (2.2) 计算相平衡常数 K_i ，进而求得平衡汽相组成 x_i 和 $\sum x_i$ ；

(5) 第一次计算得到的 $\sum x_i$ 显然难以满足 $\sum x_i = 1$ 的要求，所以要对 x_i 值进行归一化处理，即将第一次计算得到的 x_i 值除以 $\sum x_i$ ，得到校正后的 x_i 值。用 UNIFAC 活度系数模型计算得到新的 γ_i^L 。

(6) 再次计算各组分的相平衡常数 K_i 和平衡汽相组成 $\sum x_i$ ，如果 $\sum x_i$ 有变化，重新对 x_i 值进行归一化处理，并重复第四步；

$$f(x) = \sum x_i - 1 \quad (2.4)$$

(7) 判断目标函数，式 2.4 是否满足精度要求，精度设置为 1×10^{-4} 。如果目标函数满足精度要求，则输出平衡温度 T 和液相组成。如果不满足精度要求，使用牛顿迭代法调整温度的值，进行新一轮的循环，返回第 (3) 步， γ_i^L 的值采用上一轮迭代的计算值。

将表 2.5 所示的三组模型油作为模型的输入，使用如图 2.5 所示的露点计算程序，计算其露点温度，并和 Aspen Plus 软件的计算结果进行对比，具体预测结果如表 2.7 所示，相对误差均在 0.8% 以内。

表 2.7 露点计算结果
Table 2.7 Dew point calculation results

油品	Aspen plus	Matlab 预测值	相对误差/%
模型油 1	291.92	292.10	0.06
模型油 2	333.46	330.95	0.76
模型油 3	321.52	321.52	0.00

2.6 液液相平衡计算

化工生产中的液液分离或汽液液三相分离的问题被广泛研究。如从石脑油等多组分碳氢化合物原料中分离芳烃等工艺，在工业上一般选择极性溶剂，使用液-液萃取法进行分离操作^[48, 49]，避免了精馏法的高温条件对产品结构造成破坏。液液平衡与汽液平衡区别很大，因为液液平衡主要与温度有关，在常压下，压力对活度系数的影响可以忽略。液液平衡是液体组分相互达到饱和溶解度时液相和液相的平衡，一般出现在与理想溶液有较大正偏差的溶液，即同组分分子间的吸引力明显大于异组分分子间的吸引力，在这种情况下，当溶液组成达到一定范围时，溶液便会出现相分裂的现象^[47]。对于体系的多组分液-液平衡的实验数据和工业数据都相当缺乏，从有限的实验信息中可靠地预测液液平衡数据对液液萃取系统的设计和分析是至关重要的。本节主要介绍了基于 UNIFAC 活度系数模型的液液相平衡计算程序。

如图 2.6 所示，本研究使用 Aspen Plus 软件的倾析器模块搭建了液液分离流程。在一定温度下，进料的均相混合物在相当于一块理论板上充分传质接触，根据溶液中分子间吸引力的不同，达到液液相平衡后发生相分离，分成萃取相和萃余相。

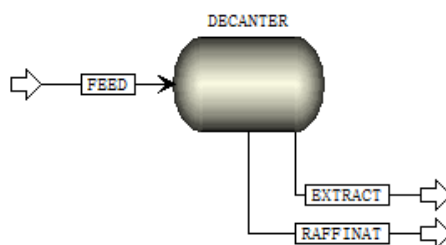


图 2.6 Aspen Plus 的倾析器模块

Fig 2.6 The Decanter module of Aspen Plus

在倾析器模块中，已知进料的总组成 z_i ，发生相分裂后生成了两个液相，萃取项用 A 表示，组成为 x_{iA} ，萃余相用 B 表示，组成为 x_{iB} ，萃取项质量分率用 M 表示。对 i 组分进行物料衡算得到式 2.5，联立相平衡方程式 2.6 和组分约束方程式 2.7、2.8，可得到目标函数式 2.9，以此为目标函数 $f(M) = 0$ ，这样就变成了一个单变量非线性方程求解的问题，使用牛顿迭代法求解萃取相质量分率 M 。

$$z_i = x_{iA}M + x_{iB} * (1 - M) \quad (2.5)$$

$$x_{iA} = K_i x_{iB} \quad (2.6)$$

$$\sum x_{iA} = 1 \quad (2.7)$$

$$\sum x_{iB} = 1 \quad (2.8)$$

$$\sum \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + M * (K_i - 1)} = 0 \quad (2.9)$$

通过对液液平衡的物料衡算分析，本研究基于 2.3 节开发的计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序，利用 Matlab 平台设计了等温液液平衡计算程序。

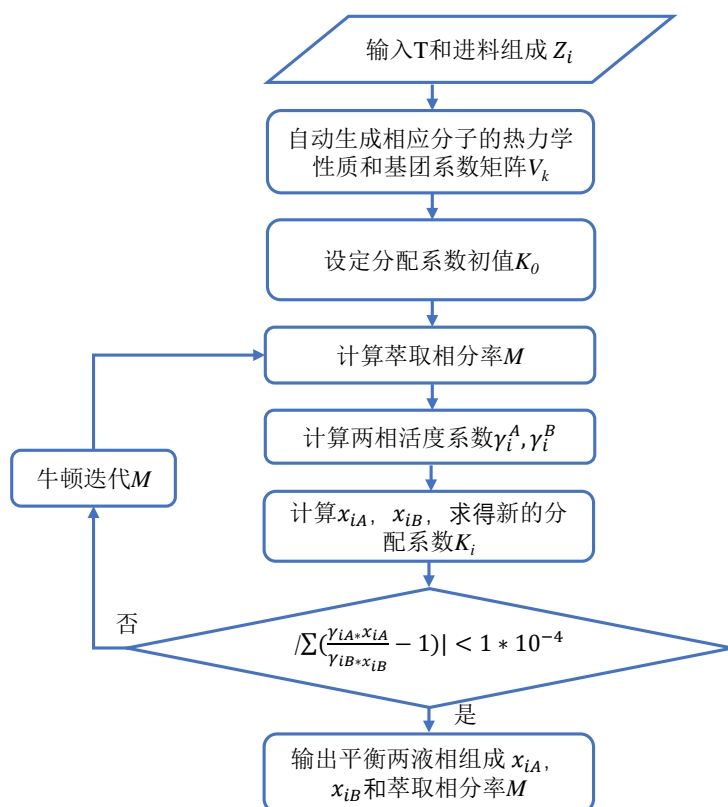


图 2.7 等温液液平衡计算流程图

Fig 2.7 Isothermal liquid-liquid equilibrium calculation flow chart

按照如图 2.7 所示流程，即可计算等温液液平衡的两相组成和萃取相分率：

- (1) 输入温度 T、进料组成 z_i ，用计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序得到所有分子的基团系数矩阵；
- (2) 输入分配系数的初值 K_0 ，可依据经验或者取实验值作为初值；

- (3) 将式 2.9 作为目标函数，用牛顿迭代法进行求解，得到萃取相分率 M ；
- (4) 用 UNIFAC 活度系数模型计算萃取相和萃余相的活度系数 γ_i^A, γ_i^B ；
- (5) 联立物料衡算方程式 2.5 和相平衡方程式 2.6，可求得两相的组成 x_{iA} ， x_{iB} ，并计算新的分配系数 K_i ；
- (6) 以式 2.10 作为判据，精度设置为 1×10^{-4} ，如果计算结果满足精度要求，则输出平衡两相组成 x_{iA} 和 x_{iB} ，如果不满足精度要求，则使用上次计算的分配系数 K_i ，重新计算萃取相分率 M 的值，进行新一轮的循环，返回第 (3) 步。

$$|\sum (\frac{\gamma_{iA} x_{iA}}{\gamma_{iB} x_{iB}} - 1)| < 1 \times 10^{-4} \quad (2.10)$$

为了对程序的准确性进行验证，选取了辛烷-甲苯-环丁砜体系，以工业上广泛应用的环丁砜作为萃取剂^[50, 51]，萃取辛烷中高附加值的甲苯。计算了该体系在三种不同温度下的液液相平衡，并和 Aspen Plus 软件的倾析器模块的计算结果相对比，预测结果如表 2.8 所示，萃取相分率的相对误差均在 1.5% 以内。

表 2.8 三元液液相平衡结果对比

Table 2.8 Comparison of liquid phase equilibrium results of ternary liquid

体系/摩尔分率	温度/K	平衡萃取相组成		平衡萃余相组成		萃取相分率		相对误差/%
		Aspen Plus	预测值	Aspen Plus	预测值	Aspen Plus	预测值	
辛 烷, 0.4 甲 苯, 0.1 环丁砜, 0.5	300	0.0199	0.0385	0.8457	0.8342			
		0.0614	0.0724	0.1453	0.1331	0.4603	0.4543	1.30
		0.9188	0.8891	0.0090	0.0327			
	350	0.0279	0.0279	0.8429	0.8429			
		0.0674	0.0674	0.1388	0.1388	0.4566	0.4565	0.01
		0.9047	0.9047	0.0183	0.0183			
		0.0385	0.0385	0.8342	0.8342			
	400	0.0724	0.0724	0.1331	0.1331	0.4544	0.4543	0.03
		0.8891	0.8891	0.0327	0.0327			

2.7 小结

本章主要基于 Matlab 平台开发一套适用于复杂汽油体系的相平衡计算引擎，为建立后续的分子层次的机理的汽油雷德蒸气压和恩氏蒸馏曲线预测模型奠定了基础。纯物质的饱和蒸气压作为相平衡计算中需要反复迭代计算的重要参数，本研究选用拓展的五参数 Antoine 方程来进行计算，计算了常见的几种汽油分子的饱和蒸气压并和实验值进行对比，相对误差均在 2% 以内，虽然它是关联式形式，但是其计算精度、速度和稳定性可以得到保证。然后建立了基于 SMILES 和 SMARTS 化学语言的 UNIFAC 基团系数矩阵计算程序，验证了乙醇、异戊烷等汽油分子，可以实现对分子 UNIFAC 基团系数矩阵的准确计算。随后又对汽油热力学性质库进行构建，使用 Aspen V9 版本安装的 Database Manager 软件，收集了 602 种汽油分子计算相平衡时所需的热力学参数，制成了 Excel 格式数据库，基于 SMILES 语言和编写的映射函数，只需输入分子的中文名称，就可以对相应分子的热力学性质实现调用。至此，相平衡计算输入参数的程序化已经完成。在此基础上，本研究开发了基于活度-逸度系数法（UNIFAC-SRK）的泡点计算和露点计算程序，计算了三种模型油的泡露点温度，并和 Aspen Plus 软件计算结果进行对比，泡点计算程序的相对误差均在 0.2% 以内，露点计算程序的相对误差均在 0.8% 以内，对于含有醇类的极性体系，也能取得较好的预测结果。最后又开发了基于 UNIFAC 活度系数模型的液液相平衡计算程序，选取了辛烷-甲苯-环丁砜体系，计算了该体系在三种不同温度下的液液平衡，并 Aspen Plus 软件的倾析器模块计算结果相对比，相对误差均在 1.5% 以内。最终完成了适用于复杂汽油体系且计算高效的相平衡计算引擎的开发工作。

第3章 汽油雷德蒸气压预测模型构建

3.1 引言

汽油是一种碳数分布为 C_4-C_{12} 的混合物，沸点分布范围在 $30-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间，其组成因提炼方法而异，包括直接蒸馏、裂化、重整、异构化和烷基化汽油等。在这种情况下，炼厂就越来越需要对汽油的各方面指标做出严格的限制来确保汽油产品满足发动机的要求，并且符合国家规定的排放标准。蒸气压作为石油产品的重要物理参数，它与燃油的挥发性有关，而挥发性直接影响发动机性能。在许多与石油相关的行业，如石油加工和运输行业，为了满足石油产品运输和贮存的要求，并将油品的蒸发损失降至最低，蒸气压是要考虑的一个关键因素。我国车用汽油国 VI 标准中对蒸气压做了明确的限制要求，对于不同的纬度和地区也做了特殊规定。我国采用国标 GB8017-2012《石油产品蒸气压测定法-雷德法》作为蒸气压的行业测定标准，测定石油产品在 $37.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下，汽液比为 4:1 的特殊实验装置中，石油产品蒸汽的压力，作为雷德蒸气压。本章在充分探究雷德蒸气压实验装置的基础上，对其进行了合理简化，考虑气体室中氮气的影响，基于 e-T 闪蒸模块开发了机理的雷德蒸气压预测模型。

3.2 基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸气压预测模型

雷德蒸气压作为石油产品挥发性的指标，其实验法测量过程费时费力。本节将雷德蒸气压实验过程作为闪蒸过程处理，对实验装置进行合理简化，通过物料衡算求得闪蒸过程中不断变化的汽化分率 e ，并将其和平衡闪蒸后汽液相的密度关联起来，考虑实验法测量过程中气体室中空气对油品挥发性的影响，主要考虑了氮气和油样的平衡，忽略了氧气和其它稀有气体的存在，基于 e-T 闪蒸模块开发了机理的雷德蒸气压预测模型。

3.2.1 物料衡算

GB/T 8017-2012《石油产品蒸气压的测定-雷德法》中规定了测定汽油和其它易挥发性石油产品蒸气压的方法。首先将液体室装满冷却后的试样，然后与处在 $37.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中的气体室相连，气体室与液体室的体积比为 4:1，最后将组装好的蒸气压测定仪完全浸入到 $37.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中，直至观测到压力表指针不再变化，此读数经校正后，即报告为雷德法蒸气压^[52]。实验法测量 RVP 的本质为油料

的汽液相平衡，本研究将其作为闪蒸过程处理^[53]，假设平衡汽相和液相的体积具有可加性，物料衡算可以用式 3.1 表示，式 3.2 是其变换形式。

$$F = V + L \quad (3.1)$$

$$F = \frac{\rho_L v_L}{MW_L} + \frac{\rho_V v_V}{MW_V} \quad (3.2)$$

式中， F 为初始液体室中加入汽油的摩尔量， V 和 L 分别为平衡汽相和液相的摩尔量。 ρ_L 是平衡液相的密度， ρ_V 是平衡汽相的密度， v_L 是平衡液相的体积， v_V 是平衡汽相的体积， MW_L 和 MW_V 分别是平衡液相和平衡汽相的分子量。

在雷德法实验过程中，油样首先在 0-1 °C (35 °F) 下保存，然后迅速转移至 37.8 °C (100 °F) 的水浴中进行稳定，油样经过升温过程，温度的变化会导致汽相体积发生一定的膨胀，本研究使用式 (3.3) 和式 (3.4) 对汽相体积进行修正。

$$v_0 = \rho_{60} \left(\frac{n+1}{\rho_{35}} - \frac{1}{\rho_{100}} \right) \quad (3.3)$$

$$v_v = v_0 + v_v \frac{\rho_V}{\rho_L} \quad (3.4)$$

式中， v_0 是汽相体积修正系数， ρ_{35} 、 ρ_{60} 、 ρ_{100} 分别是 35 °F、60 °F 及 100 °F 下油样的密度， n 是汽液比，这里设置为 4。

联立式 (3.1) ~ (3.4) 即可得到在雷德法实验条件下，油品达到汽液相平衡时的汽化分率 (V/F)，如式 (3.5) 所示。

$$\frac{V}{F} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_V \times MW_L}{\rho_L \times MW_V} \times \frac{v_0}{1 - \frac{\rho_V}{\rho_{LF}}}} \quad (3.5)$$

式中， ρ_V 是汽相密度， ρ_L 是液相密度， ρ_{LF} 是 100 °F 下油样的密度， MW_V 是汽相分子量， MW_L 是液相分子量。

3.2.2 基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸汽压预测模型

雷德蒸汽压实验法测量过程实际上是一个间歇蒸馏过程，将油样一次性加入到液体室后，放在 37.8 °C 的恒温水浴中，油样中的组分相继挥发，当液相的蒸发速率和汽相的冷凝速率一致时，即汽化分率不再变化，意味着体系达到了相平衡状态，此时可以观测到恒定的压力。在研究过程中可以把间歇蒸馏过程近似成平衡闪蒸过程处理，考虑实验过程中的物料衡算和汽液相平衡，这样避免了对间歇蒸馏过程中微分方程的求解，减小了计算难度。本研究从平衡闪蒸的物料衡算式出发，推

导得到了汽化分率 e ，将汽化分率和平衡闪蒸后汽液相的密度关联起来，为下一次 e - T 闪蒸的迭代计算提供了初值，当汽化分率不再变化时，输出体系的压力 RVP 。

实验法测量 RVP 的过程中，实验装置的气体室实际上不是处于真空条件下，其内部充满了空气，本研究考虑了气体室中空气对油样平衡的影响，主要是氮气，忽略了氧气及其它稀有气体，空气中的氮气经过传质进入到了油样当中，氮气和油样之间存在着动态平衡，影响着体系的汽化分率，进而影响模拟结果。氮气在油样中的溶解度 x_{N_2} 可以用式（3.6）求得。

$$x_{N_2} = \frac{y_{N_2} \varphi_{N_2} P}{\gamma_{N_2} f_{PureN_2}^L} \quad (3.6)$$

式中， y_{N_2} 为汽相中 N_2 的摩尔分率， φ_{N_2} 为汽相中 N_2 的逸度系数， P 为大气压 1atm， γ_{N_2} 为液相中 N_2 的活度系数， $f_{PureN_2}^L$ 为纯液相 N_2 的逸度。

本研究假设汽相为理想气体，气体室中的气体由纯氮组成，所以氮气的逸度系数为 1；假设平衡时汽相中氮气的摩尔分率为 0.1。由于氮气在 37.8℃ 时已属超临界体系，本研究采用 SCATCHARD-HILDBRAND 正规溶液模型计算氮气的活度系数 γ_{N_2} ，如式（3.7）-（3.9）所示，使用关联式（3.10）^[54] 来计算氮气的逸度系数 $f_{PureN_2}^L$ 。

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^L (\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (3.7)$$

$$\bar{\delta} = \sum_j \varphi_j \delta_j \quad (3.8)$$

$$\varphi_j = x_j v_j^L / \sum x_j v_j^L \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{f_{pureN_2}^L}{P_{cN_2}}\right) = & -5.0709 + 8.6274\left(\frac{T}{T_{cN_2}}\right) \\ & - 4.8967\left(\frac{T}{T_{cN_2}}\right)^2 + 1.2751\left(\frac{T}{T_{cN_2}}\right)^3 \\ & - 0.12805\left(\frac{T}{T_{cN_2}}\right)^4 \end{aligned} \quad (3.10)$$

式中， v_i^L 是 25℃ 时组分 i 的液相摩尔体积， R 气体常数， T 系统温度， δ_i 是组分 i 的溶解度参数， $\bar{\delta}$ 是 δ_i 的摩尔体积分数平均，可用式（3.8）表示， φ_j 是 25℃ 时组分 j 的摩尔体积分数，可用式（3.9）表示， T_{cN_2} 、 P_{cN_2} 是氮气的临界性质。

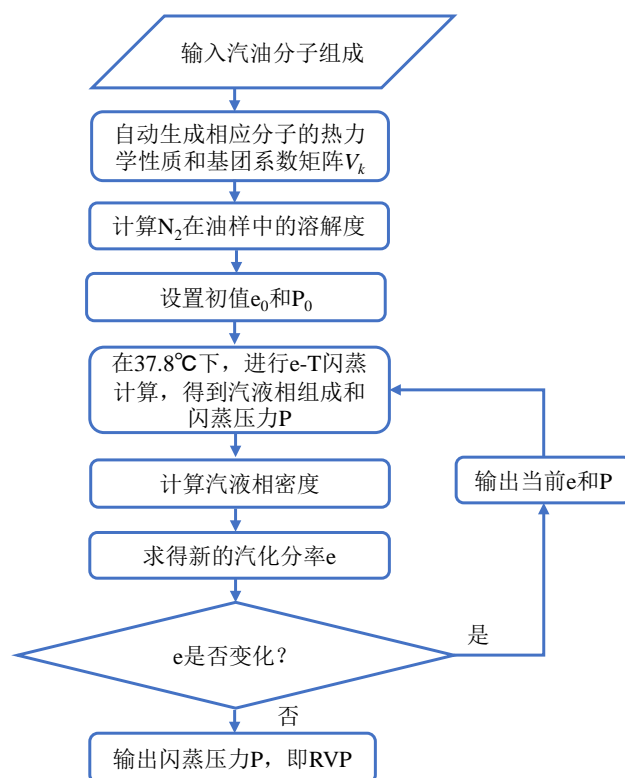


图 3.1 基于 e-T 闪蒸的雷德蒸气压计算流程图

Fig 3.1 Flow chart of Reid vapor pressure calculation based on e-T flash evaporation

按照如图 3.1 所示的流程, 即可计算汽油的雷德蒸气压:

- (1) 输入汽油分子组成, 用自动识别分子热力学参数程序, 得到分子的 SMILES、式量、临界性质、偏心因子、25 °C 液相摩尔体积、溶解度参数、Antoine 参数等热力学性质, 用计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序得到分子的基团系数矩阵;
- (2) 考虑 N_2 与油样的平衡, 计算 N_2 在 37.8 °C 条件下在油样中的摩尔分率;
- (3) 设置汽化分率的初值 e_0 为 0.01, 压力初值 P_0 为所有分子饱和蒸气压的摩尔平均值;
- (4) 在 37.8 °C 下, 运行等温 e-T 闪蒸运算, 输出汽相分子组成 y , 液相分子组成 x , 和压力 P ;
- (5) 使用 SRK 状态方程计算汽相的体积 V , 进而计算气相的密度, 使用改进的 Rackett 方程^[55]计算液相混合物的密度, 通过式 (3.6) 求得一次闪蒸后新的汽化分率 e ;
- (6) 判断两次汽化分率之差是否满足精度要求, 精度设置为 1×10^{-4} 。如果满

足精度要求，则输出闪蒸压力 **RVP**。如果不满足精度要求，使用当前迭代输出的汽化分率 **e** 和压力 **P**，进行下一次闪蒸计算，直至满足精度要求。

表 3.1 模型油的组成数据
Table 3.1 Model oil composition data

组成/ (mass%)	Synfuel	synfuel+ ETOH*	synfuel + MTBE*	Syngas	Indolene	Hesitation
ethanol	-	10.48	-	-	-	-
butane	-	-	-	-	4.69	2.66
cyclopentane	-	-	-	5.00	-	-
i-pentane	17.03	15.25	14.49	20.00	13.30	12.95
n-pentane	-	-	-	20.00	-	-
cyclohexane	24.23	21.60	20.62	-	18.93	18.43
1-hexene	-	-	-	5.00	-	-
MTBE	-	-	14.91	-	-	-
toluene	17.35	15.53	14.76	18.00	18.24	13.19
ethylbenzene	12.71	11.38	10.82	-	14.62	11.19
i-octane	19.11	17.11	16.26	20.00	14.93	14.53
n-octane	-	-	-	5.00	-	-
1,2,3- trimethylbenzene	-	-	-	7.00	-	-
naphthalene	1.08	1.05	0.92	-	3.19	5.38
n-decane	8.49	7.60	7.22	-	12.10	21.67
Total	100	100	100	100	100	100

汽油是一种碳数分布范围从 C_4 - C_{12} 的碳氢化合物的混合物，不同的提炼方法导致其化学成分各异。直接使用成品汽油分子组成进行建模，不利于模型的开发验证工作。研究人员一般先用简化的模型油来代替成品汽油，目的是尽量减少准确表示复杂混合物性质所需的成分数量，同时保持准确预测燃料性质的能力。本研究使用了 6 种文献中广泛应用的模型汽油^[40]，包括加入乙醇和甲基叔丁基醚的含氧汽

油，其组成情况如表 3.1 所示，验证了基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸汽压预测模型的准确性，并与炼厂数据的实验值相比，相对误差均在 3% 以内。对于含有乙醇和 MTBE 的模型油也能取得较好的预测结果，预测结果如表 3.2 所示，表中的“*”为 Greenfield^[40]等人的模拟值。

表 3.2 模型油 RVP 预测结果对比

Table 3.2 Comparison of MODEL oil RVP prediction results

模型油	实验值/kPa	预测值/kPa	相对误差/%
synfuel*	41.00	41.39	0.94
synfuel+ETOH*	50.50	49.70	1.59
synfuel +MTBE*	45.70	44.44	2.75
syngas	68.60	69.66	1.54
idolene	58.60	58.29	0.52
Hesitation fuel	48.30	47.25	2.18

在对模型油的雷德蒸汽压取得较好的预测结果之后，本研究又对模型的外推性进行了验证，将来自上海石化的 4 套催化汽油作为模型输入，计算其雷德蒸汽压。以催化汽油 01 为例，其部分分子组成如表 3.3 所示，利用课题组自建的族组成计算程序，得到其族组成分布如图 3.2 所示，正构烷烃含量最高，烯烃次之，但都超过了 30.00%，异构烷烃含量为 24.44%，环烷烃含量为 8.90%，芳烃含量最少为 3.90%。

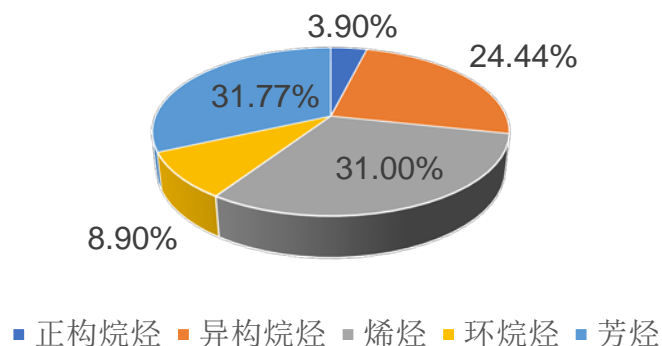


图 3.2 催化汽油 01 族组成分布

Fig 3.2 Group composition distribution of catalytic gasoline 01

表 3.3 催化汽油 01 部分分子组成
Table 3.3 Molecular Composition of Part 01 of Catalytic Gasoline

组成	质量分率/%
异戊烷	7.472
2-甲基-2-丁烯	4.825
2,3,3-三甲基戊烷	4.563
间二甲苯	4.027
2-甲基戊烷	3.274
1,2,4-三甲基苯	3.010
2-甲基-1-丁烯	2.510
反-2-戊烯	2.357
甲基环戊烷	2.083
邻二甲苯	1.967
间甲乙苯	1.928
3-甲基戊烷	1.885
乙苯	1.549
1-甲基环戊烯	1.367
顺-2-戊烯	1.330
正戊烷	1.216
对二甲苯	1.214
2-甲基-2-戊烯	1.113
反-5-甲基-2-己烯	1.106
3-甲基己烷	1.047

将 4 套催化汽油的组成和质量分率作为模型输入，每套催化汽油的分子数量在 200 以上，计算了其雷德蒸气压，并与实验值相比，具体结果如表 3.4 所示，相对误差均在 4% 以内。

表 3.4 催化汽油 RVP 预测结果对比
Table 3.4 Comparison of catalytic gasoline RVP prediction results

汽油	实验值/kPa	预测值/kPa	相对误差/%
催化汽油 01	54.50	52.40	3.85
催化汽油 02	66.50	68.54	3.06
催化汽油 03	59.75	59.82	0.12
催化汽油 04	56.50	56.27	0.40

3.3 小结

本章主要基于 Matlab 平台，在第二章开发的适用于复杂汽油体系的相平衡计算引擎的基础上，开发了基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸气压预测模型，实现了对汽油雷德蒸气压的预测。立足于实验法测量雷德蒸气压的过程，考虑实验法测量过程中气体室中空气的影响，主要考虑了氮气和油样的平衡，忽略了氧气和其它稀有气体的存在，对装置进行合理简化，将实验法测量雷德蒸气压过程作为平衡闪蒸过程进行建模，通过平衡闪蒸的物料衡算推导得到了新的汽化分率，并和一次平衡闪蒸后汽液相的密度关联起来，为下一次 e-T 闪蒸的迭代计算提供了初值，开发了一个机理的雷德蒸气压预测模型。本节首先输入了 6 组模型油的分子组成信息，计算了其雷德蒸气压，与实验值或文献模拟值相比，相对误差均在 3% 以内，然后为了验证模型的外推性，又输入了 4 套催化汽油的分子组成信息，与实验值相比，相对误差均在 4% 以内。

第 4 章 汽油恩式蒸馏曲线预测模型构建

4.1 引言

蒸馏是石油和石化行业广泛使用的一种工艺，用于对原料进行分离，为复杂混合物的分析提供重要的定性和定量信息。油品的定性分类不仅基于体积特性，如密度或粘度，还有许多实验蒸馏方法，例如恩氏蒸馏 ASTM D86、实沸点蒸馏 TBP 和平衡闪蒸 EFV，从这些方法中可以得到一条曲线，它表示液体混合物的沸腾温度与给定压力下蒸馏物的累积体积之间的关系^[38]。燃油的蒸馏曲线性质决定了燃油的蒸发特性，并对燃油喷射点火发动机的混合气制备过程产生重大影响，在汽车冷启动、预热过程、加速减速瞬时状态中，这些影响尤为重要。目前我国采用现行的最新标准，国标 GB6536-2010 号《石油产品常压蒸馏特性测定法》来测定石油产品的恩式蒸馏曲线，该标准起草修改自美国试验与材料协会的 ASTM D86 标准，结合我国国情进行了适当修改。按照国标的规定，称量 100 mL 油样，用间歇蒸馏仪进行蒸馏，得到 D86 曲线。本章首先介绍了基于泡点计算程序的机理的 D86 预测模型，发现其初馏点和终馏点存在较大误差。然后在进一步分析实验装置的基础上，加入了回流和初馏点前气相损失校正模块，开发了基于泡露点计算程序和 RVP 修正的半经验半机理的 D86 预测模型。随后又对其进一步改进，去掉了经验关联式，开发了基于 e-P 闪蒸的机理的 D86 预测模型。

4.2 基于泡点计算程序的 D86 预测模型

恩式蒸馏实验法规定，称量 100 mL 油样，在相当于一个理论塔板下，用实验室间歇蒸馏仪进行蒸馏，在加热过程中，汽相和液相的组成不断变化，油样中的轻组分先蒸发出来，此时汽相和油样间存在瞬时汽液相平衡，随着温度的升高，液相组分逐渐变重，直至将烧瓶中的液体蒸发完全，挥发出的蒸气经冷凝后被收集到量筒中。在充分理解实验装置的基础上，本研究保留了蒸馏烧瓶、温度计、冷凝浴和量筒的功能，考虑汽液平衡和质量衡算，忽略扩散过程和传热过程，将恩式蒸馏实验装置简化成图 4.1 所示的模型图进行建模，用平衡态的泡点计算程序来模拟蒸发蒸的功能，用泡点温度来模拟温度计的功能，记录蒸发液相的体积分率来模拟量筒的功能，定义第一次泡点计算的温度为 D86 曲线的初馏点，最后一次泡点计算的温度为终馏点。

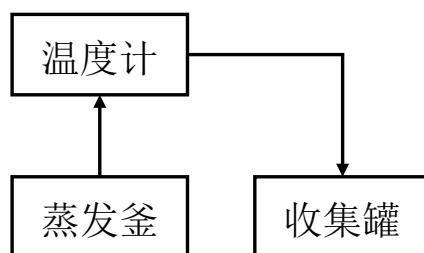


图 4.1 恩式蒸馏实验简化装置图

Fig. 4.1 Simplified Device Diagram of Engel Distillation Experiment

通过上述分析,本研究开发了如图 4.2 所示的基于泡点计算程序的机理的 D86 计算流程。输入汽油分子组成,用自动识别生成分子热力学参数程序,得到分子的 SMILES、式量、临界性质、偏心因子、25 °C 液相摩尔体积、沸点、Antoine 参数等热力学性质,用计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序得到分子的基团系数矩阵,通过泡点计算程序得到平衡汽相组成 y_I 和泡点温度,再用初始油样的摩尔组成减去 $4y_I$ 得到新的液相组成,计算剩余液相体积,直至剩余液相体积小于 0.1 时,跳出循环。记录泡点温度,作为 D86 曲线。

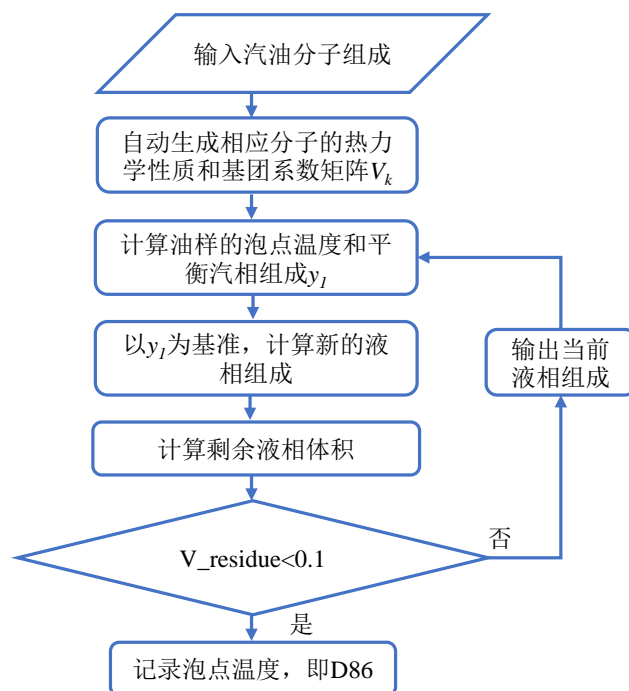


图 4.2 基于泡点计算的 D86 计算流程图

Fig 4.2 D86 calculation flow chart based on bubble point calculation

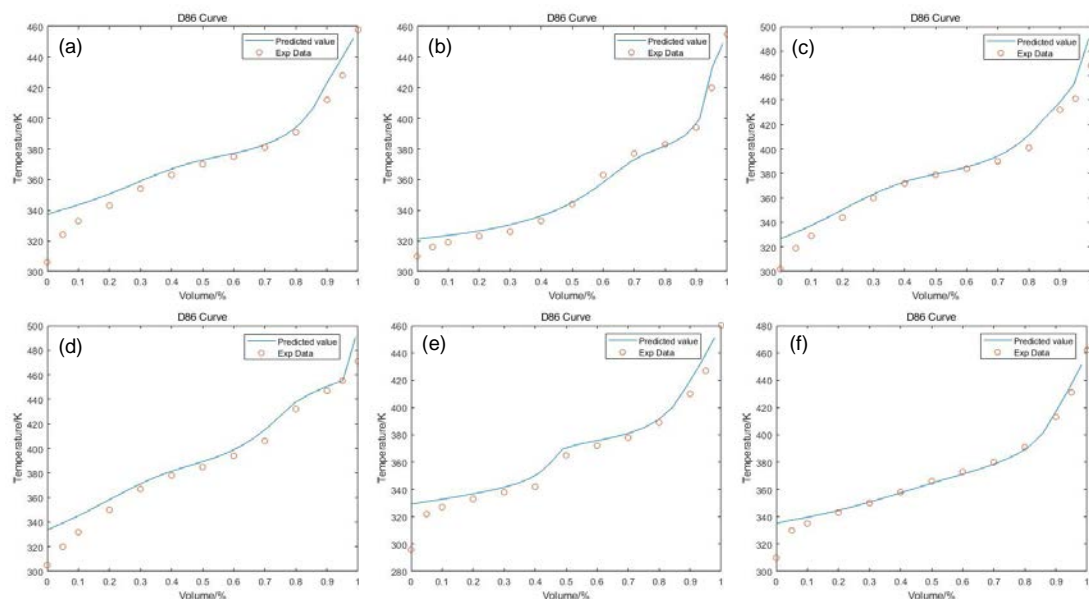


图 4.3 模型油 D86 预测结果:(a)synfuel; (b)syngas; (c)indolene; (d)hesitation;
(e)synfuel+ETOH; (f)synfuel+MTBE

**Fig 4.3 Prediction result of model oil D86: (a)synfuel; (b)syngas; (c)indolene; (d)hesitation;
(e)synfuel+ETOH; (f)synfuel+MTBE**

使用表 3.1 所示的 6 种模型油对程序进行验证，得到了如图 4.3 所示的模型油 D86 预测结果。从图中可以直观的看出 D86 曲线的整体趋势和实验值吻合，但是预测值普遍高于实验值，且初馏点和终馏点的误差较大。

4.3 基于泡露点计算程序和 RVP 修正的 D86 预测模型

基于泡点计算程序的 D86 模型的预测结果普遍高于实验值，也就是说模型在进行泡点计算记录温度之前，上升的组分太重，导致了和实验数据的偏差。

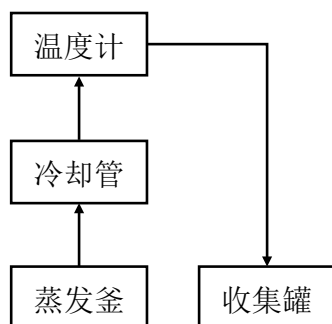


图 4.4 恩式蒸馏实验简化装置图

Fig. 4.4 Simplified Device Diagram of Engel Distillation Experiment

随后在基于泡点计算程序的 D86 预测模型的基础上, 对其进行了改进。如图 4.4 所示, 加入了冷却管模块。在 D86 实验过程中, 由蒸发釜上升的蒸汽并不会全部被收集, 部分蒸汽会冷凝在蒸馏烧瓶内壁和温度计尖端, 然后重新回流到蒸发釜。

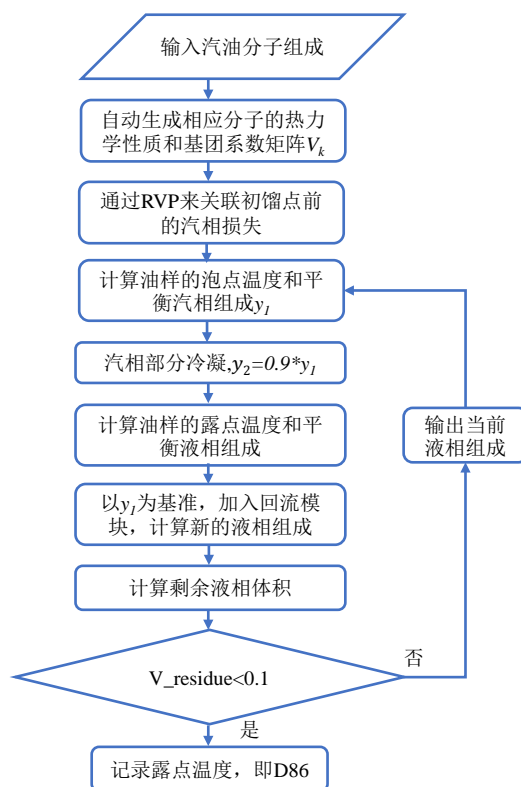


图 4.5 基于泡露点计算和 RVP 修正的 D86 计算流程图

Fig 4.5 D86 calculation flow chart based on bubble dew point calculation and RVP correction

除了在蒸发釜和温度计间加入冷却管, 让上升的汽相部分冷凝以外, 通过观察 D86 实验装置, 我们得知温度计没有直接插入蒸馏烧瓶的液体中, 而是在烧瓶支管出口附近, 温度计测量的实际是上升蒸汽冷凝在温度计尖端的露点温度, 而不是烧瓶中液体的泡点温度。此外, 通过文献调研发现, 在温度计开始记录温度读数以前, 油样中的部分轻组分会在没有到达泡点前就被蒸发收集了, 所以本研究通过油样的 RVP 来关联这部分轻组分的汽相损失。通过上述办法来修正记录泡点温度前的汽相组成, 最终建立了如图 4.5 所示的基于泡露点计算程序和 RVP 修正的 D86 计算流程:

(1) 输入汽油分子组成, 用自动识别生成分子热力学参数程序, 得到分子的 SMILES、式量、临界性质、偏心因子、25℃液相摩尔体积、Antoine 参数等热力学

性质，用计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序得到分子的基团系数矩阵；

(2)通过第三章开发的基于 e-T 闪蒸模块的 RVP 预测模型计算油样的 RVP，用式 4.1 关联轻组分的汽相损失，将其补充给油样中沸点最低的组分；

$$Loss = RVP^{0.06695} * 100 \quad (4.1)$$

(3) 在常压下，计算油样的泡点温度和汽相组成 y_l ，并认为上升的汽相组成 y_l 有 90%被冷凝收集，然后计算其露点温度和平衡液相组成；

(4) 以 y_l 为基准，拿走 $4*y_l$ 得到新的液相组成 x 。再考虑上升汽相的冷凝回流过程，加入回流模块，同样以 y_l 为基准，将回流量和剩余液相体积分率 x_r 关联，随着升温过程，回流量和 x_r 同步变小，得到新的液相组成 x_l ，如 4.2 所示；

$$x_1 = \frac{x + 0.05 * y_1 * x_r}{\sum(x + 0.05 * y_1 * x_r)} \quad (4.2)$$

(5) 以剩余液相体积作为判据，当其不小于 0.1 时，输出当前液相组成，进行下一次泡点计算，如此迭代，直到剩余液相体积小于 0.1 时，输出露点温度，记为 D86 曲线。

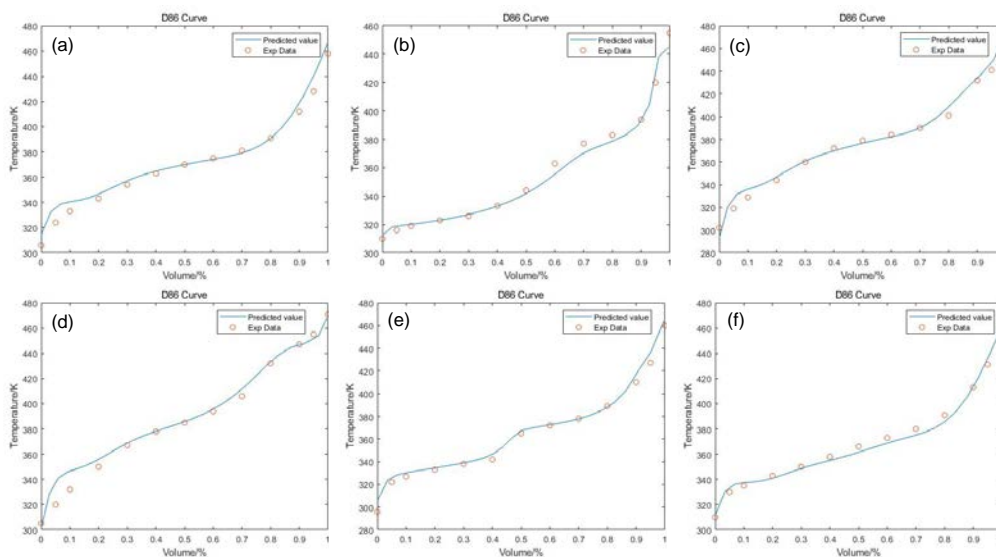


图 4.6 模型油 D86 预测结果:(a)synfuel; (b)syngas; (c)indolene; (d)hesitation;
(e)synfuel+ETOH; (f)synfuel+MTBE

Fig 4.6 Prediction result of model oil D86: (a)synfuel; (b)syngas; (c)indolene; (d)hesitation;
(e)synfuel+ETOH; (f)synfuel+MTBE

输入了表 3.1 所示的 6 种模型油，得到了如图 4.6 所示的模型油 D86 预测结果。从图中可以直观的看出 D86 曲线初馏点和终馏点的预测结果已经得到明显改

善，整体和实验值趋于吻合，但对于部分模型油如 synfuel, hesitation 来说，蒸发体积在 0 到 20% 范围内相对误差仍然较大。与实验值相比，模型油初馏点和终馏点的相对误差均在 4% 以内，全馏程的相对误差如表 4.1 所示。

表 4.1 模型油馏程相对误差

Table 4.1 Relative Error of Distillation Range of Model Oil

馏程/ (v%)	Synfuel	Synfuel+ETOH	Synfuel+MTBE	Syngas	Indolene	Hesitation
IBP	2.71	3.44	0.52	2.22	2.99	1.08
5	3.83	1.58	1.22	0.86	3.10	5.29
10	2.24	1.10	0.73	1.02	2.15	3.65
50	0.02	0.54	1.22	0.88	0.64	0.16
90	1.61	1.50	0.09	0.54	0.48	0.07
95	2.83	1.60	1.11	0.97	1.48	0.99
FBP	1.97	0.08	0.18	1.62	1.97	0.75

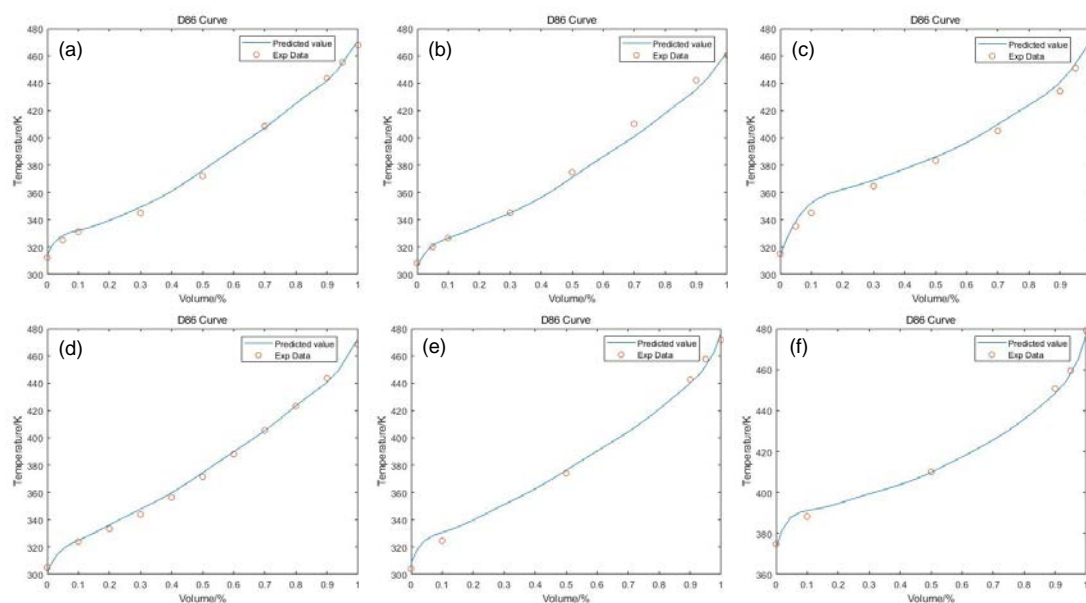


图 4.7 汽油 D86 预测结果: (a)催化汽油 SH-01; (b)催化汽油 SH-03; (c)调和汽油 SH-06; (d)加氢汽油; (e)加氢汽油 DSH-15; (f)重油 DSH-09

Fig. 4.7 Prediction results of gasoline D86: (a)catalytic gasoline SH-01; (b)Catalytic gasoline SH-03; (c)Blended gasoline SH-06; (d)Hydrogenated gasoline; (e)Hydrogenated gasoline DSH-15; (f)Heavy oil DSH-09

随后本研究又对 6 种来自不同炼厂的成品汽油进行了验证，预测结果如图 4.7 所示，得到的 D86 曲线和实验值取得了良好的一致性，初馏点和终馏点的相对误差均在 2% 以内，全馏程的相对误差如表 4.2 所示。

表 4.2 汽油馏程相对误差

Table 4.2 Relative Error of Distillation Range of Gasoline

馏程/ (v%)	催化汽油 SH-01	催化汽油 SH-03	调和汽油 SH-06	加氢汽油	DSZ- heavy-09	DSZ-MIX-15
IBP	0.61	0.91	0.47	1.47	0.47	1.44
5	1.13	0.28	1.17	-	-	-
10	0.29	0.05	2.07	0.31	0.75	1.91
20	-	-	-	0.81	-	-
30	1.23	0.07	1.18	1.12	-	-
40	-	-	-	0.91	-	-
50	1.07	0.98	0.74	0.77	0.05	0.53
60	-	-	-	0.44	-	-
70	0.29	2.25	1.16	0.04	-	-
80	-	-	-	0.01	-	-
90	0.46	1.61	1.43	0.74	0.51	0.63
95	0.16	-	0.70	-	0.44	1.28
FBP	0.70	0.43	1.43	0.95	0.42	1.14

4.4 基于 e-P 闪蒸的 D86 预测模型

虽然基于泡露点计算程序和 RVP 修正的 D86 预测模型已经取得了较高的精度，但是其经验关联式较多，比如通过认为上升的汽相有 90% 被冷凝收集和通过油样的 RVP 来关联油样在初馏点前的轻组分的汽相损失两种方法调整汽相上升的组成。本研究的目的是从汽油分子的基本热力学性质出发，开发一个机理的 D86 预测模型。在基于泡露点计算程序和 RVP 修正的 D86 预测模型的基础上，本研究去掉了认为汽相有 90% 被冷凝收集和 RVP 关联初馏点等经验关联式，使用充当于

一个平衡级的 e-P 闪蒸模块来模拟冷却管的回流作用，经蒸发釜上升的蒸汽经 e-P 闪蒸分离后，轻组分继续上升，到达温度计尖端，记录温度，被冷凝收集，重组分回流到蒸发釜重新进行蒸馏。继续对图 4.4 所示的 D86 简化装置图进行建模，开发了如图 4.8 所示的基于 e-P 闪蒸的 D86 计算流程。

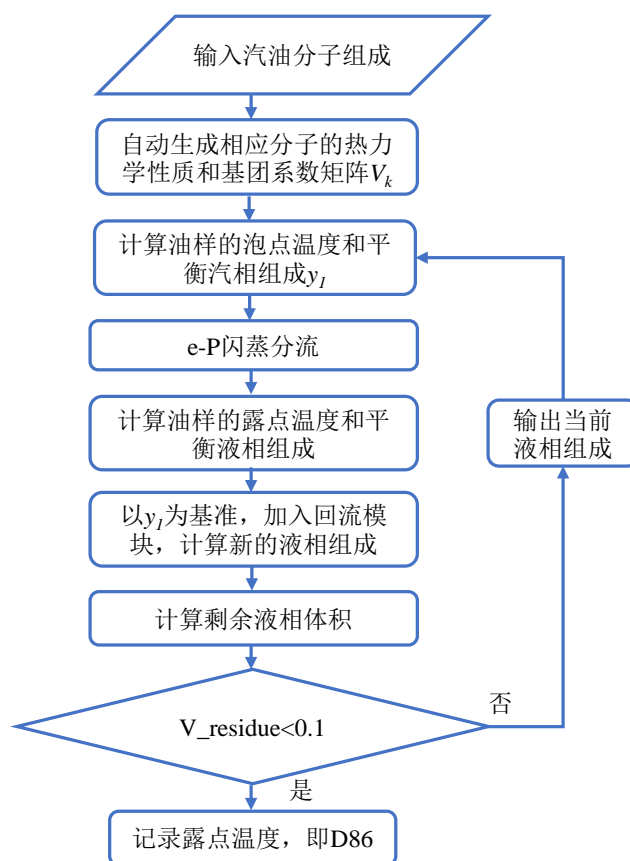


图 4.8 基于 e-P 闪蒸的 D86 计算流程图

Fig 4.8 D86 calculation flow chart based on EP flash

按照如图 4.8 所示的流程，即可计算汽油的 D86 曲线：

- (1) 输入汽油分子组成，用自动识别生成分子热力学参数程序，得到分子的 SMILES、式量、临界性质、偏心因子、25 °C 液相摩尔体积、Antoine 参数等热力学性质，用计算 UNIFAC 基团系数矩阵程序得到分子的基团系数矩阵；
- (2) 计算油样的泡点温度和平平衡汽相组成 y_l ；
- (3) 将 y_l 输入到 e-P 闪蒸模块中，得到分流后上升的轻组分的汽相组成 y_{ep} 和回流的重组分的液相组成 x_{ep} ；

(4) 将轻组分汽相组成 y_{ep} 输入到露点计算模块，计算其露点温度；

(5) 以 y_l 为基准，拿走 $4*y_l$ 得到液相组成 x 。再以 x_{ep} 为基准，加入回流模块。将回流参数 a 和蒸发体积 x_d 关联，如式 4.3 所示。很明显 x_d 越高，回流参数 a 越小，将 a 表示成 x_d 的分段函数形式。得到加入回流后的液相组成 x_1 ；

$$x_1 = x + a * x_{ep} \quad (4.3)$$

(6) 计算剩余液相体积，当其不小于 0.1 时，输出当前液相组成，进行新的循环，计算其泡点温度和平衡汽相组成，如此迭代，直到剩余液相体积小于 0.1 时，记录循环过程中的露点温度，作为 D86 曲线。

同样将表 3.1 所示的 6 种模型油输入到开发的程序中，得到了如图 4.9 所示的模型油 D86 预测结果。从图中可以看出，D86 曲线的预测值和实验值趋势一致，与基于泡露点计算程序和 RVP 修正的 D86 预测模型结果相比，蒸发体积在 0 到 20% 范围内相对误差也得到改善，整体预测效果较好。模型油全馏程的相对误差如表 4.3 所示，对于初馏点来说，除了含有甲醇的模型油初馏点相对误差超过 5% 以外，其它模型油的相对误差均在 3% 以内。

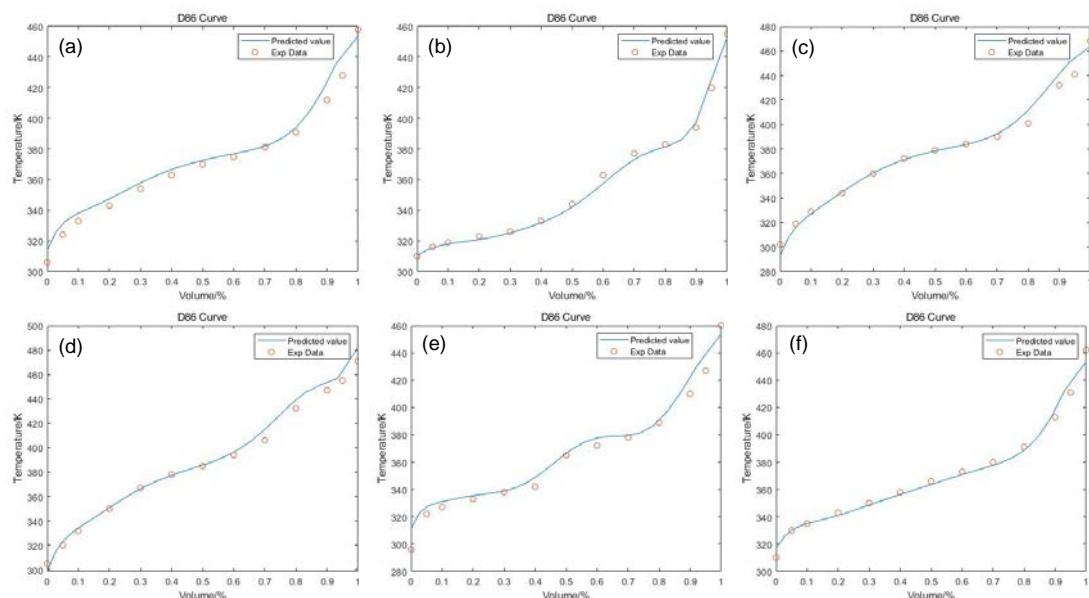


图 4.9 模型油 D86 预测结果:(a)synfuel; (b)syngas; (c)indolene; (d)hesitation;
(e)synfuel+ETOH; (f)synfuel+MTBE

Fig 4.9 Prediction result of model oil D86: (a)synfuel; (b)syngas; (c)indolene; (d)hesitation;
(e)synfuel+ETOH; (f)synfuel+MTBE

表 4.3 模型油馏程相对误差

Table 4.3 Relative Error of Distillation Range of Model Oil

馏程/ (v%)	Synfuel	Synfuel+ETOH	Synfuel+MTBE	Syngas	Indolene	Hesitation
IBP	2.58	5.11	2.21	0.16	2.99	2.06
5	2.27	1.61	0.05	0.18	0.97	1.02
10	1.54	1.22	0.04	0.29	0.55	0.67
50	0.69	0.38	0.64	0.57	0.17	0.19
90	2.81	2.90	1.24	0.87	2.14	1.36
95	3.88	3.87	2.63	1.80	3.27	1.18
FBP	0.93	1.31	1.82	0.44	0.94	2.36

随后本研究又将 6 种来自不同炼厂的汽油输入到开发的模型当中，预测结果如图 4.10 所示，曲线和实验值取得了良好的一致性，初馏点相对误差均在 2% 以内，终馏点的相对误差均在 3% 以内，全馏程的相对误差如表 4.4 所示。

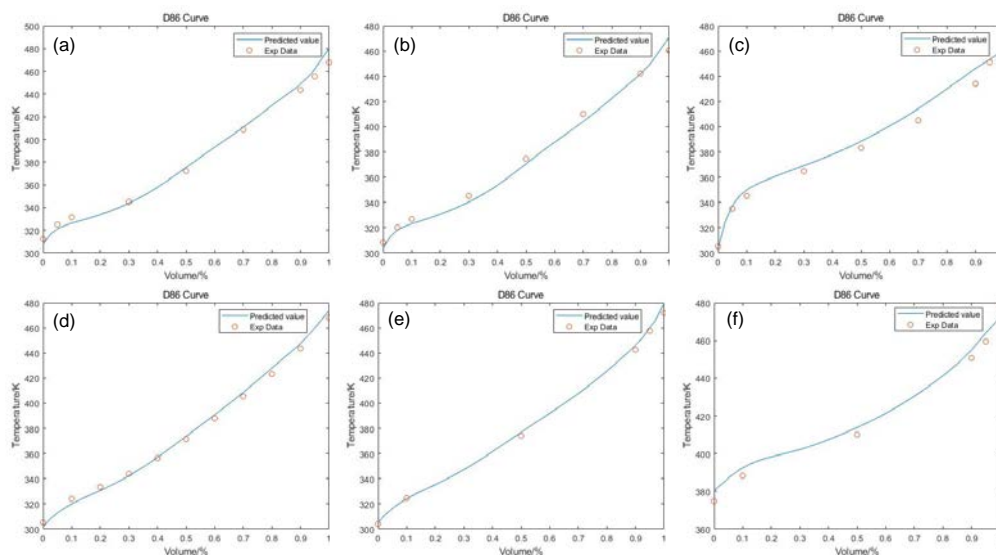


图 4.10 汽油 D86 预测结果:(a)催化汽油 SH-01; (b)催化汽油 SH-03; (c)调和汽油 SH-06; (d)加氢汽油; (e)加氢汽油 DSH-15; (f)重油 DSH-09

Fig. 4.10 Prediction results of gasoline D86: (a) catalytic gasoline SH-01; (b) Catalytic gasoline SH-03; (c) Blended gasoline SH-06; (d) Hydrogenated gasoline; (e) Hydrogenated gasoline DSH-15; (f) Heavy oil DSH-09

表 4.4 汽油馏程相对误差

Table 4.4 Relative Error of Distillation Range of Gasoline

馏程/ (v%)	催化汽油 SH-01	催化汽油 SH-03	调和汽油 SH-06	加氢汽油	DSZ- heavy-09	DSZ- MIX-15
IBP	1.54	1.53	0.60	1.15	1.53	0.35
5	1.15	0.63	0.72	-	-	-
10	1.53	1.09	1.42	1.23	1.08	0.16
20	-	-	-	0.82	-	-
30	0.33	1.38	1.25	0.44	-	-
40	-	-	-	0.16	-	-
50	0.86	1.07	1.40	0.60	0.92	0.75
60	-	-	-	0.72	-	-
70	0.51	1.47	2.26	0.80	-	-
80	-	-	-	1.11	-	-
90	1.06	0.12	2.83	0.86	0.94	0.78
95	1.47	-	2.28	-	1.05	0.35
FBP	2.62	2.25	0.87	1.20	1.39	1.65

4.5 小结

本章主要基于 Matlab 平台，在第二章复杂汽油体系的相平衡计算引擎和第三章基于 e-T 闪蒸模块的雷德蒸气压预测模型的基础上，对恩氏蒸馏曲线模型进行了构建。首先，本章第二节在深入理解恩氏蒸馏实验装置的基础上，对其进行了合理简化，保留的蒸发釜、温度计、冷凝浴和量筒的功能，建立了基于泡点计算程序的机理的 D86 预测模型，使用了文献中广为应用的 6 种模型油对其进行验证，发现其预测值和实验值的曲线整体趋势保持一致，但初馏点和终馏点的误差较大。通过对误差原因进行分析以及进一步对实验装置的理解，第三节在此基础上进行了改进，目的是使上升的汽相组成变得更轻，加入了回流模块和经验关联式，考虑了上升蒸汽的冷凝回流过程，建立了基于泡露点计算程序和 RVP 关联的 D86 预测模型，并使用同样的 6 种模型油和 6 种来自不同炼厂的成品汽油对模型进行验证，

结果发现模型对初馏点和终馏点的误差实现了修正，但曲线在前 20%蒸发体积时误差较大，且模型不够机理，经验关联式较多。所以，第四节在此基础上又进一步改进，去掉了所有的经验关联模块，使用 e-P 闪蒸模块来模拟冷却管的分流作用，建立了基于 e-P 闪蒸的 D86 预测模型，同样使用 6 种模型油和 6 种成品汽油进行了验证，最终得到的结果令人满意，实现了本研究的最终目的，开发了一个从汽油分子的基础热力学性质出发，机理的 D86 曲线预测模型。

第5章 结 论

蒸气压和恩式蒸馏曲线作为反映汽油挥发性的重要指标，在汽油的调和、加工和运输行业都发挥着重要的指导作用。本文从分子层次出发，基于适用于复杂汽油体系的相平衡计算引擎，建立了机理的 RVP 和 D86 的预测模型，可以对不同类型汽油的 RVP 和 D86 实现快速且精确的预测。

(1) 汽油挥发性的背后是复杂的汽油分子间的汽液相平衡。本文主要采用活度-逸度系数法 (UNIFAC-SRK) 进行汽液相平衡的计算。为了能够快速计算复杂汽油体系的相平衡，首先开发了 UNIFAC 基团系数矩阵的计算程序，然后通过 Aspen Plus 的 Database Manager 软件收集了 600 多种常规汽油分子的热力学性质参数，建成了汽油分子热力学性质库，又通过 SMILES 语言开发了对所需分子的热力学性质自动识别调用的程序。最后在此基础上实现了汽液相平衡的泡露点计算程序和液液相平衡计算程序，并和 Aspen Plus 的计算结果进行对比，验证了泡露点计算程序和液液相平衡计算程序的准确性。至此，完成了适用于复杂体系的相平衡计算引擎的开发。

(2) 在基于适用于复杂汽油体系的相平衡计算引擎的基础上，本文开发了基于 e-T 闪蒸模块的机理的 RVP 预测模型，将 RVP 实验过程当作闪蒸过程处理，通过物料衡算求得闪蒸过程中不断变化的汽化分率 e ，并与一次平衡闪蒸后汽液相的密度相关联，同时又考虑了 RVP 实验测量过程中气体室中氮气对油样平衡的影响，实现了对 RVP 实验过程的建模。将预测结果和实验值进行了对比，成品汽油的相对误差均在 4% 以内，验证了模型的准确性。

(3) 在前两章的基础上，本文开发了机理的恩式蒸馏曲线预测模型。首先对 D86 实验装置进行了合理简化，保留蒸发釜、温度计、冷凝浴和量筒的功能，通过不断移走平衡泡点的汽相组成模拟蒸发釜的间歇蒸馏过程，建立了基于泡点计算程序的机理的 D86 预测模型。然后在此基础上进行了改进，考虑了上升蒸汽的冷凝回流过程，加入了回流模块和初馏点前轻组分气相损失校正的经验关联式，建立了基于泡露点计算程序和 RVP 关联的半经验半机理的 D86 预测模型。最后在此基础上又进一步改进，拿掉了所有的经验关联式，使用 e-p 闪蒸模块来模拟冷却管的分流作用，建立了基于 e-P 闪蒸的机理的 D86 预测模型。将预测值和实验数据进行了对比，成品汽油全馏程的相对误差均在 3% 以内，验证了本研究开发的 D86 模型的准确性。

参 考 文 献

- [1] WOHL K. Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems[J]. Trans. Am. Inst. Chem. Eng, 1946, 42: 215-249.
- [2] WILSON G M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing[J]. Journal of the American Chemical Society, 1964, 86(2): 127-130.
- [3] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. AIChE journal, 1968, 14(1): 135-144.
- [4] ABRAMS D S, PRAUSNITZ J M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems[J]. AIChE Journal, 1975, 21(1): 116-128.
- [5] ACOSTA J, ARCE A, RODIL E, et al. A thermodynamic study on binary and ternary mixtures of acetonitrile, water and butyl acetate[J]. Fluid phase equilibria, 2002, 203(1-2): 83-98.
- [6] DOMINGUEZ M, MAINAR A M, PARDO J, et al. Experimental data, correlation and prediction of isobaric VLE for the ternary mixture (2-butanol + n-hexane + 1-chlorobutane) at 101.3 kPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 2003, 211(2): 179-188.
- [7] SAGHAFI A, MOSHFEGHIAN M. Evaluation of vapor-liquid equilibrium of ethane binary systems using UNIQUAC-based mixing rules and its extension to multicomponent systems[J]. Fluid phase equilibria, 2000, 169(1): 31-47.
- [8] DERR E L. Analytical solutions of groups: correlation of activity coefficients through structural group parameters[C]/I. Chem. E. Symposium Series. Institution of Chemical Engineers, 1969, 32: 40.
- [9] FREDENSLUND A, JONES R L, PRAUSNITZ J M. Group activity contribution estimation of coefficients in nonideal liquid mixtures[J]. AIChE Journal, 1975, 21(6): 1086-1099.
- [10] WANG W, GOU Z, ZHU S. Liquid-liquid equilibria for aromatics extraction systems with tetraethylene glycol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1998, 43(1): 81-83.
- [11] TIEGS D, RASMUSSEN P, GMEHLING J, et al. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension[J]. Industrial & engineering chemistry research, 1987, 26(1): 159-161.
- [12] GMEHLING J, LOHMANN J, JAKOB A, et al. A modified UNIFAC (Dortmund) model. 3. Revision and extension[J]. Industrial & engineering chemistry research, 1998, 37(12): 4876-4882.

- [13]FREDENSLUND A, RASMUSSEN P. Separations from dilute solutions: group-contribution methods[J]. Fluid phase equilibria, 1986, 27: 347-372.
- [14]STILL C, SALMI T, MÄKI-ARVELA P, et al. Solubility of gases in a hydroformylation solvent[J]. Chemical engineering science, 2006, 61(11): 3698-3704.
- [15]WEIDLICH U, GMEHLING J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and gamma.. infin[J]. Industrial & engineering chemistry research, 1987, 26(7): 1372-1381.
- [16]魏静, 解新安, 丁年平, 等. UNIFAC 基团贡献法研究及应用进展[J]. 当代化工, 2008, 37(006): 659-665.
- [17]HATZIOANNIDIS I, VOUTSAS E C, LOIS E, et al. Measurement and prediction of Reid vapor pressure of gasoline in the presence of additives[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1998, 43(3): 386-392.
- [18]COOPER J B, WISE K L, GROVES J, et al. Determination of octane numbers and reid vapor pressure of commercial petroleum fuels using FT-Raman spectroscopy and partial least-squares regression analysis[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(22): 4096-4100.
- [19]NASCIMENTO M H C, OLIVEIRA B P, RAINHA K P, et al. Determination of flash point and Reid vapor pressure in petroleum from HTGC and DHA associated with chemometrics[J]. Fuel, 2018, 234: 643-649.
- [20]ALBAHRI T A. Specific gravity, RVP, octane number, and saturates, olefins, and aromatics fractional composition of gasoline and petroleum fractions by neural network algorithms[J]. Petroleum science and technology, 2014, 32(10): 1219-1226.
- [21]MENDES G, ALEME H G, BARBEIRA P J S. Reid vapor pressure prediction of automotive gasoline using distillation curves and multivariate calibration[J]. Fuel, 2017, 187: 167-172.
- [22]ISSA H M, ALBARZANJI A A. Quantitative prediction of Reid vapor pressure for a light crude oil using a simplified and proper correlation[J]. Petroleum Science and Technology, 2020, 38(12): 745-753.
- [23]SHILLER J W. Mathematical prediction of effects of gasoline composition on reid vapor pressure, refueling emissions and their reactivity[R]. Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA, 1986.
- [24]FURZER I A. Prediction of the Reid Vapor Pressure of Gasolines with MTBE and Other Oxygenates[J]. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 1995, 3(1): 50-55.

- [25]LANDERA A, MAC DOWELL N, GEORGE A. Development of robust models for the prediction of Reid vapor pressure (RVP) in fuel blends and their application to oxygenated biofuels using the SAFT- γ approach[J]. Fuel, 2021, 283: 118624.
- [26]BIRD W L, KIMBALL J L. Calculation of physical properties of petroleum products from gas chromatographic analyses[J]. ASTM STP 571, 51, 1975, 64.
- [27]GREEN L E, SCHMAUCH L J, WORMAN J C. Simulated Distillation by Gas Chromatography[J]. Analytical chemistry, 1964, 36(8): 1512-1516.
- [28]EDMISTER W C. Applied hydrocarbon thermodynamics[J]. hydrocarbon processing, 1968, 47(9): 239-244.
- [29]EDMISTER W C, OKAMOTO K K. Applied hydrocarbon thermodynamics, Part 12: Equilibrium flash vaporization correlations for petroleum fractions[J]. Petroleum Refiner, 1959, 38(8): 117-132.
- [30]EDMISTER W C, POLLOCK D H. Phase relations for petroleum fractions[J]. Chemical Engineering Progress, 1948, 44(12): 905-926.
- [31]OKAMOTO K K, WINKLE M V. Correction-Equilibrium Flash Vaporization of Petroleum Fractions at Reduced Pressures[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1953, 45(10): 2295-2295.
- [32]FORD D C, MILLER W H, THREN R C, et al. Correlation of ASTM method D 2887-73 Boiling Range Distribution data with ASTM method D 86-67 Distillation data[M]//Calculation of physical properties of petroleum products from gas chromatographic analyses. ASTM International, 1975.
- [33]DAUBERT T E. Petroleum fraction distillation interconversions[J]. Hydrocarbon Processing; (United States), 1994, 73(9).
- [34]RIAZI M R. Characterization and properties of petroleum fractions[M]. ASTM international, 2005.
- [35]RIAZI M R, DAUBERT T E. Analytical correlations interconvert distillation-curve types[J]. Oil & gas journal, 1986, 84(34): 50-57.
- [36]RIAZI M R, RESEARCH E C. Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions[J]. 1989, 28(11): 1731-1735.
- [37]SANCHEZ S, ANCHEYTA J, MCCAFFREY W C. Comparison of probability distribution functions for fitting distillation curves of petroleum[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5): 2955-2963.

- [38] CHEN K C, DEWITTE K, CHENG W K. A species-based multi-component volatility model for gasoline[R]. SAE Technical Paper, 1994.
- [39] SPIEKSMAN W. Prediction of ASTM method D86 distillation of gasolines and naphthas according to the fugacity-film model from gas chromatographic detailed hydrocarbon analysis[J]. Journal of chromatographic science, 1998, 36(9): 467-475.
- [40] GREENFIELD M L, LAVOIE G A, SMITH C S, et al. Macroscopic model of the D86 fuel volatility procedure[J]. SAE transactions, 1998: 2258-2272.
- [41] ECKERT E, VANĚK T. Mathematical modelling of selected characterisation procedures for oil fractions[J]. Chemical Papers, 2008, 62(1): 26-33.
- [42] SANTOS R N G, LIMA E R A, PAREDES M L L. ASTM D86 distillation curve: Experimental analysis and premises for literature modeling[J]. Fuel, 2021, 284: 118958.
- [43] PEARSON R J, TURNER J W G, BELL A, et al. Iso-stoichiometric fuel blends: characterisation of physicochemical properties for mixtures of gasoline, ethanol, methanol and water[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of automobile engineering, 2015, 229(1): 111-139.
- [44] 李艳红, 王升宝, 常丽萍. 饱和蒸气压测定方法的评述[J]. 煤化工, 2006, 34(5): 5.
- [45] SANJARI E. A new simple method for accurate calculation of saturated vapor pressure[J]. Thermochimica Acta, 2013, 560: 12-16.
- [46] AN H, YANG W. A new generalized correlation for accurate vapor pressure prediction[J]. Chemical Physics Letters, 2012, 543: 188-192.
- [47] 陈钟秀, 顾飞燕, 胡望明. 化工热力学(第2版)[M]. 化学工业出版社, 2001.
- [48] WANG W, GOU Z, ZHU S. Liquid-liquid equilibria for aromatics extraction systems with tetraethylene glycol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1998, 43(1): 81-83.
- [49] 黄杰军, 程莹莹, 顾正桂, 周永兵. 萃取抽提 C₁₀重芳烃中均四甲苯的萃取剂筛选[J]. 石油化工, 2010, 39(04): 401-405.
- [50] 米多. 芳烃抽提技术进展[J]. 化学工业与工程, 2009, 027(008): 34-37.
- [51] 陈利维, 张天嵌. 芳烃抽提技术研究进展和应用现状[J]. 石油化工应用, 2017, 36(1): 4.
- [52] ISO 3007-1999, 石油产品和原油蒸汽压的测定雷德法[S].
- [53] VAZQUEZ-ESPARRAGOZA J J, IGLESIAS-SILVA G A, HLAVINKA M W, et al. How to estimate Reid vapor pressure (RVP) of blends[J]. Bryan Research & Engineering, Inc., website, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, 1992, 47: 415-424.

- [54]PRAUSNITZ J M, SHAIR F H. A thermodynamic correlation of gas solubilities[J]. AIChE Journal, 1961, 7(4): 682-687.
- [55]SPENCER C F, DANNER R P. Improved equation for prediction of saturated liquid density [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1972, 17(2): 236-241.

致 谢

时光荏苒，白驹过隙。2019年盛夏的蝉鸣犹绕耳，转瞬之间，2022年却已春上枝头。目光所及，皆是回忆。三年石大的求学生涯，即将画上句号，万千思绪，尽是不舍。在这里，我要向所有帮助、鼓励、陪伴我的人表以最诚挚的感谢！

桃李不言，下自成蹊。首先，我要向我的导师张霖宙副教授致以最诚挚的谢意！张老师严谨的科研态度，渊博的学术知识和积极乐观的人生态度深深的影响着我。感谢张老师对我学习和生活上的悉心指导和关怀，从论文的选题、研究方案的确到最终的定稿，无不凝结着张老师的心血。是张老师引领我打开了石油分子管理的大门，让我接触到石化行业前沿科技，对我人生的职业发展产生了深远的影响。师恩似海，学生将永生难忘。

同门之谊，难为可贵。特殊感谢蔡广庆师兄在科研上对我巨大的帮助，给我讲解代码知识，提供研究思路和建议，每当遇到科研问题，他也会耐心的给我讲解。感谢陈政宇师兄邀我共著文章。感谢关冬师兄在求职规划上给我的建议。感谢陈昌基师兄和高照师兄在模型开发上给我提供的指导和帮助，感谢程明远师弟在建立汽油性质库方面提供的帮助。是你们，让我少走了许多弯路，快速的成长。

知己难得，知音难觅。感谢睡在我上铺的兄弟黄琛和我的同级小伙伴们王永春、要馨惠、王梅，我们一起学习、工作和汇报，与你们相处的日子快乐而平实，每天的生活都充满希望。感谢分子管理课题组这个平等有爱又欢乐的大家庭，庆幸相遇，无憾别离。

最后，感谢父母、家人和我的女朋友王晓敏在我求学生涯中对我的理解、照顾与支持，是你们的肯定给与了我继续前行的动力。

感恩石油大学给我们的一切，祝我们前程似锦，未来可期！我们江湖再见。