

基于结构导向集总的渣油分子组成矩阵构建模型

倪腾亚, 刘纪昌, 沈本贤, 孙 辉

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 渣油组成信息对重油轻质化加工工艺的选择具有重要的指导作用,但由于渣油组成的复杂性,传统方法难以对其组成进行分子水平的描述。采用结构导向集总方法,设计了包含烃类结构、杂原子结构及重金属结构的 21 个结构单元,构建了代表渣油分子组成的 55 类共 2 791 种典型分子的结构向量。采用模拟退火算法计算渣油的分子组成矩阵,使烃类组成信息和平均分子结构参数的计算值与仪器测定值相吻合,构建了基于结构导向集总的渣油分子组成计算模型。结果表明,采用该模型对渣油进行分子组成矩阵构建后,渣油的残炭、密度等性质指标和芳碳率、芳环数等结构参数的计算值和实验测定值吻合较好。表明基于结构导向集总方法可以对渣油组成进行分子水平的定量描述。

关键词: 结构导向集总 分子组成模拟 结构参数 模拟退火算法

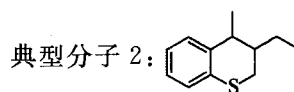
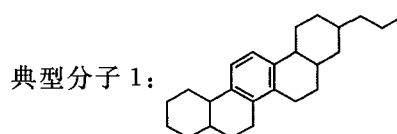
随着人们对轻质燃料需求的不断增加,渣油轻质化成为国内外炼油企业面临的重要课题。渣油组成信息对重油轻质化加工工艺的选择具有重要的指导作用,也是石油加工过程反应动力学模型建立的基础。但由于渣油组成的复杂性,传统方法难以对其组成进行分子水平的描述。20 世纪 90 年代初,Quann 等^[1]最初提出了结构导向集总 (Structure Oriented Lumping, SOL) 方法,基本思想是用不同的结构向量描述每一个烃类分子,向量中的每个元素(即结构单元)表示分子的不同基团。结构导向集总方法被成功地应用于建立预测汽油辛烷值和柴油十六烷值的模型^[2-3]以及用于预测单环和多环芳烃在液相色谱中的停留时间^[4]。Christensen 等^[5]还构建了蜡油催化裂化过程的预测模型。国内近些年也将 SOL 思想应用于模拟炼油工艺过程, Yang Bolun 等^[6]结合 Monte Carlo 方法模拟了催化裂化过程中汽油组分的二次反应;孙忠超等^[7]也将 SOL 方法与 Monte Carlo 法相结合构建了汽油裂解动力学模型。目前,结构导向集总方法的研究热点是将其延伸到渣油分子体系^[8],对渣油组成进行分子水平的模拟,以便应用于渣油的加工过程。本研究是对结构单元进行缩减,并结合模拟退火算法构建基于结构导向集总的渣油分子组成计算模型,此模型可以计算出渣油的分子组成矩阵且使烃类组成信息和平均分子结构参数的计算值与仪器测定值相吻合。

1 渣油组成分子库的建立

1.1 构建渣油组成分子矩阵

根据典型渣油的组成,尤其是重金属镍、钒含量高的特点,确定了 21 个结构单元。每个结构单元对应的含义如表 1 所示。

每个渣油中分子的结构都可以表示为 1 个包含 21 个元素的向量,典型分子的结构向量表达如下,对应的 21 个结构单元的数目见表 2。



1.2 渣油组成种子分子的选择

渣油的分子组成极为复杂,所选取的种子分子要能够充分代表存在的分子类型。同时,因为计算时间的限制,要求选取的种子分子数不能太多。

收稿日期: 2014-12-01; 修改稿收到日期: 2015-02-28。

作者简介: 倪腾亚, 硕士研究生, 主要从事重质油深加工及其模拟计算研究工作。

通讯联系人: 刘纪昌, E-mail: liujc@ecust.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21476082); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(222201414009)。

表 1 21 个结构单元及其代表的结构

结构单元代号	结构	描述	结构单元代号	结构	描述
A6		六元芳环	br		链烃或侧链分支点数目
A4		四元芳环	IH	H2	除芳烃外的不饱和程度
A2		二元芳环	AA		两个环间的键桥
N6		六元环烷环	NS		环烷环硫原子
N5		五元环烷环	NN		环烷环氮原子
N4		四元环烷环	AN		芳环氮原子
N3		三元环烷环	RO		醇基氧原子
N2		二元环烷环	KO		羰基氧原子
N1		一元环烷环	Ni		镍原子
R		总烷基碳数	V		钒原子
me		环上的甲基数目			

表 2 渣油典型分子中包含的 21 个结构单元的数目

结构单元代号	典型分子 1	典型分子 2	结构单元代号	典型分子 1	典型分子 2
A6	1	1	br	0	0
A4	0	0	IH	0	0
A2	0	0	AA	0	0
N6	0	0	NS	0	1
N5	0	0	NN	0	0
N4	4	1	AN	0	0
N3	0	0	RO	0	0
N2	0	0	KO	0	0
N1	0	0	Ni	0	0
R	3	3	V	0	0
me	0	1			

将渣油中分子划分成:饱和烃、芳香烃、含硫化物、含氧化合物、含氮化合物、环烷酸及金属 Ni 和 V 7 种类型^[9],提出了 55 类种子分子,如图 1 所示。

1.3 确定渣油分子库

在确定渣油种子分子的基础上,根据渣油的相对分子质量分布^[10-11],通过制定合理的侧链添加规则,在不同种子分子上添加 0~50 个—CH₂—形成最终的渣油分子库。在此所采用的侧链添加规则为:①将要添加侧链的环进行分类:环烷环、芳

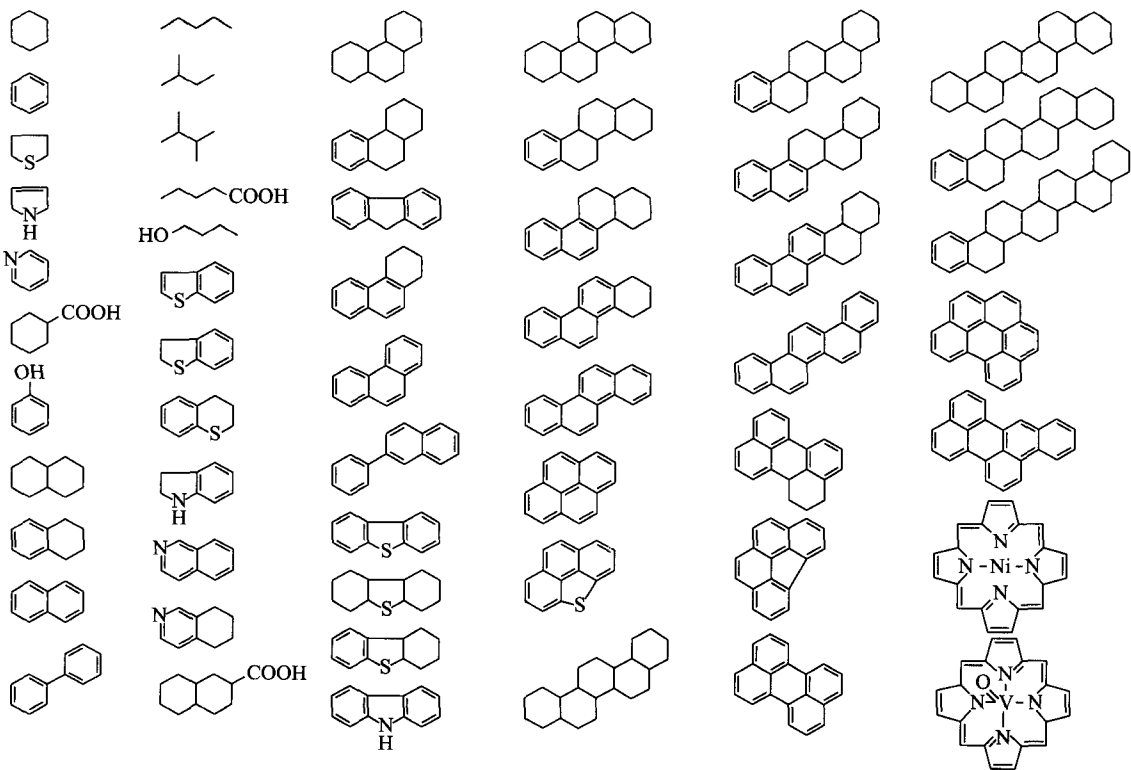


图 1 55 类种子分子

香环、内环、外环、碳原子环、杂原子环、六元环、五元环;添加侧链的优先顺序为:外环优先于内环;环烷环优先于芳香环;碳原子环优先于杂原子环;六元环优先于五元环;②侧链从非公用原子最多的环开始添加(空环优先),存在4个以上公用原子的环不再添加侧链;③按照优先级别向每个可用环逐一添加甲基,待所有可用环均存在甲基后,在优先级别最高的环上添加长侧链;④每个种子分子上的侧链碳数为0~50个,3~8个碳添加1个br,位于第一位;9个碳以上添加两个br,两个br分别位于第一位和最后一位。

通过以上规则对每个种子分子添加侧链可以将原有的55种渣油种子分子扩展成2805个分子,剔除一些渣油中不存在的分子后,选取2791种分子构建渣油分子库,并建立每个分子的结构向量。所有组成渣油的2791种分子组成1

个2791行×21列的渣油分子结构矩阵,再增加1个包含2791个元素的列向量,每个元素代表对应分子的质量分数,最终得到的2791行×22列的矩阵即为渣油分子组成矩阵。

2 渣油分子相对含量的计算

2.1 渣油组成分析

借助于基团贡献法模型和渣油分子的结构向量,可以计算每个分子的相对分子质量、元素含量、密度、沸点、残炭等基本性质。通过对渣油进行精细切割和分析,获得渣油若干性质的分布信息,通过模拟退火优化算法确定该种渣油的分子组成矩阵,使性质的计算值与实验测定值相一致,则可以认为该算法获得的渣油分子组成矩阵可以用来描述渣油的分子组成。对渣油的切割和性质分析如图2所示。

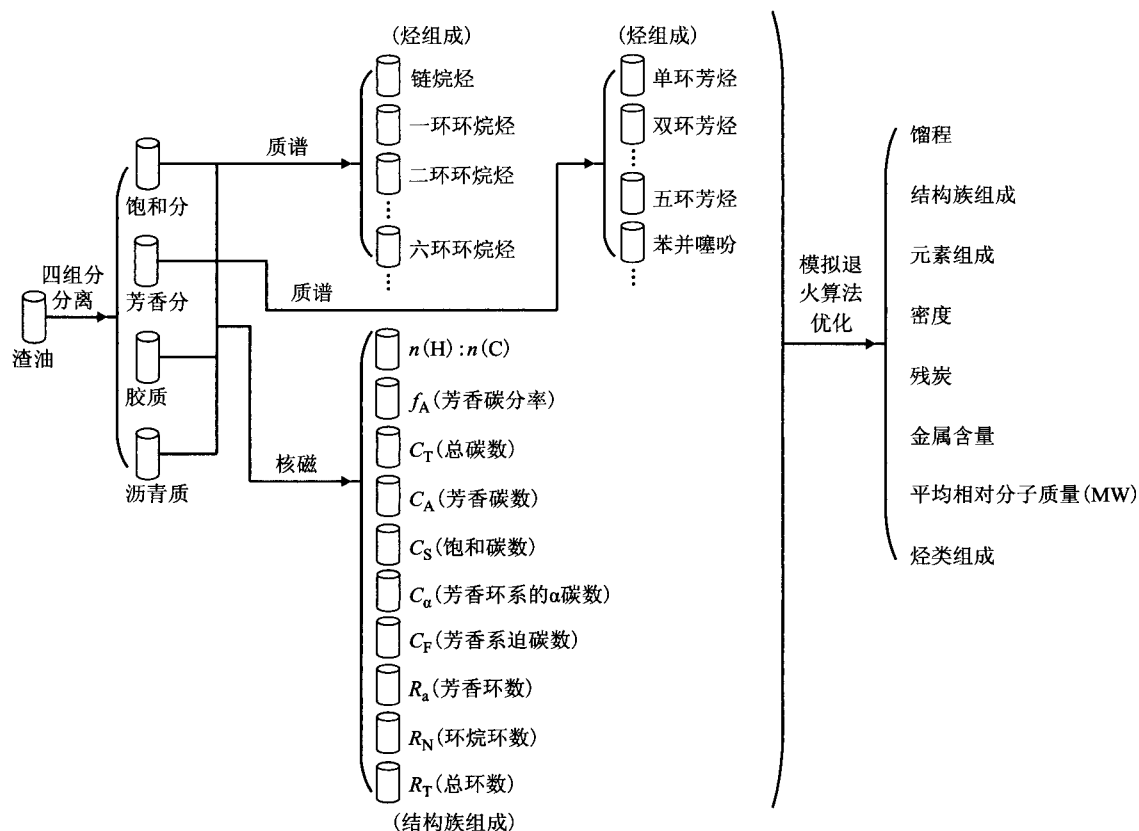


图2 对渣油的切割和性质分析

2.2 渣油的四组分分离

选取4种渣油作为考察对象,1号渣油为塔河常压渣油,2号渣油为塔河减压渣油,3号渣油为中国石化上海高桥分公司番禺与萨里尔混合减压渣油,4号渣油为中国石化上海高桥分公司西江与萨里尔混合减压渣油。

对1号~4号渣油按照NB/SH/T 0509—2010标准进行四组分切割,以制备用于仪器分析的样品。4种渣油的四组分组成如表3所示。

2.3 渣油四组分结构参数计算

对切割出来的饱和分和芳香分进行质谱(MS)分析,仪器为液相色谱/飞行时间质谱联用

仪,结果如表 4 所示。由表 4 可见,4 种渣油四组分分离后的饱和分和芳香分的分割较为清晰。

表 3 4 种渣油的四组分组成				w, %
项 目	1 号	2 号	3 号	4 号
饱和分	34.95	25.24	33.52	36.57
芳香分	31.20	33.37	31.93	38.86
胶质	15.88	19.18	27.33	20.62
沥青质	17.97	22.21	7.22	3.95

对饱和分、芳香分、胶质和沥青质分别进行核磁共振(¹H NMR)分析,仪器为核磁共振谱仪(AVANCE),元素含量分析仪为德国 Elementar-Vario EL III。由核磁共振谱图及元素含量,采用改进的 Brown-Ladner 法^[12-13],可以计算出 4 种渣油四组分的平均结构参数,如表 5 所示。由表 5 可见,4 种渣油四组分的平均结构参数呈现一定的规律性。从饱和分、芳香分、胶质到沥青质,其芳碳率 f_A 、芳香环数 R_A 及总环数 R_T 逐渐增大。

表 4 4 种渣油饱和分及芳香分质谱分析结果								w, %
烃类	饱和分				芳香分			
	1 号	2 号	3 号	4 号	1 号	2 号	3 号	4 号
链烷烃类	30.2	22.2	23.8	26.4	0	0	0	0
总环烷烃	60.4	63.0	63.2	57.8	0	0	0	0
一环环烷烃	18.1	17.5	14.9	18.7	0	0	0	0
二环环烷烃	19.7	21.0	17.0	14.6	0	0	0	0
三环环烷烃	11.5	11.7	10.2	7.9	0	0	0	0
四环环烷烃	9.3	11.1	19.0	13.7	0	0	0	0
五环环烷烃	0.7	0.7	1.6	2.0	0	0	0	0
六环环烷烃	1.1	1.0	0.5	0.9	0	0	0	0
总芳烃	9.4	14.8	13.0	15.8	100	100	100	100
单环芳香烃	9.4	14.8	13.0	15.8	35.8	24.5	37.8	16.9
烷基苯类	9.4	14.8	13.0	15.8	11.6	6.7	20.7	0
环烷基苯类	0	0	0	0	11.7	8.2	9.9	9.2
双环烷基苯类	0	0	0	0	12.5	9.6	7.2	7.7
双环芳香烃	0	0	0	0	37.6	33.4	22.6	47.4
二苯并呋喃类	0	0	0	0	12.9	11.7	3.5	17.9
萘类	0	0	0	0	12.2	6.6	9.8	13.4
芴类	0	0	0	0	12.5	15.1	9.3	16.1
三环芳香烃	0	0	0	0	12.0	17.0	12.9	17.2
菲类	0	0	0	0	8.9	10.6	6.8	12.8
烷基菲类	0	0	0	0	3.1	6.4	6.1	4.4
四环芳香烃	0	0	0	0	3.5	9.6	2.2	1.4
芘类	0	0	0	0	3.2	7.8	0.8	0.6
稠二萘类	0	0	0	0	0.3	1.8	1.4	0.8
五环芳香烃	0	0	0	0	0	0.5	2.0	1.5
䓬类	0	0	0	0	0	0.4	1.6	0
苯并蒽类	0	0	0	0	0	0.1	0.4	1.5
噻吩类	0	0	0	0	11.0	14.1	9.1	4.4
苯并噻吩类	0	0	0	0	5.9	6.6	6.3	2.3
二苯并噻吩类	0	0	0	0	4.7	5.8	2.2	1.0
萘并噻吩类	0	0	0	0	0.4	1.7	0.6	1.1
不确定芳烃	0	0	0	0	0.1	0.9	13.4	11.2

表 5 4 种渣油四组分的平均结构参数

项 目	1 号渣油				2 号渣油				3 号渣油				4 号渣油			
	饱和分	芳香分	胶质	沥青质	饱和分	芳香分	胶质	沥青质	饱和分	芳香分	胶质	沥青质	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
w(C),%	85.70	85.91	83.78	83.48	84.11	85.13	86.58	87.23	85.30	86.98	87.32	87.54	85.24	87.54	87.02	87.15
w(H),%	12.52	10.34	8.35	6.72	12.92	8.66	7.05	6.09	13.06	11.52	9.44	7.82	13.12	11.01	9.08	7.66
MW	648	881	1 023	1 207	666	892	1 012	1 189	683	879	1 017	1 198	695	906	1 024	1 216
n(H)/n(C)	1.75	1.44	1.20	0.97	1.84	1.22	0.98	0.84	1.84	1.59	1.30	1.07	1.85	1.51	1.25	1.06
f _A	0.04	0.35	0.50	0.68	0.01	0.46	0.57	0.64	0.07	0.33	0.49	0.65	0.08	0.40	0.53	0.69
C _T	46.28	63.07	71.42	83.97	46.68	63.28	73.02	86.43	48.55	63.71	74.00	87.39	49.37	66.09	74.26	88.31
C _A	1.85	22.14	35.42	57.02	0.33	28.78	41.37	55.14	3.40	20.90	36.11	56.72	3.95	26.30	38.99	60.76
C _S	44.43	40.93	36.00	26.95	46.35	34.50	31.65	31.29	45.15	42.81	37.89	30.67	45.42	39.79	35.27	27.55
C _e	0.10	3.10	4.21	5.98	0.38	2.05	3.19	2.68	0.22	2.96	4.47	5.11	0.32	2.67	3.91	4.07
C _F	7.63	15.74	20.55	45.48	18.89	25.63	33.54	47.27	10.24	17.28	26.77	44.74	14.85	24.26	36.36	46.11
R _A	0.37	3.83	5.22	8.49	0.53	3.75	5.78	9.34	0.49	3.97	6.16	9.84	0.64	4.15	6.32	10.12
R _T	4.29	7.31	8.65	10.62	4.40	6.06	9.40	11.69	4.85	7.25	9.80	12.80	5.25	7.61	10.14	13.48
R _N	3.92	2.48	3.43	2.13	3.87	2.31	3.62	2.35	4.36	3.28	3.64	2.96	4.61	3.46	3.82	3.36

采用凝胶色谱仪(GPC)测定 4 种渣油四组分的平均相对分子质量分布,塔河常压渣油饱和分的平均相对分子质量分布如图 3 所示。

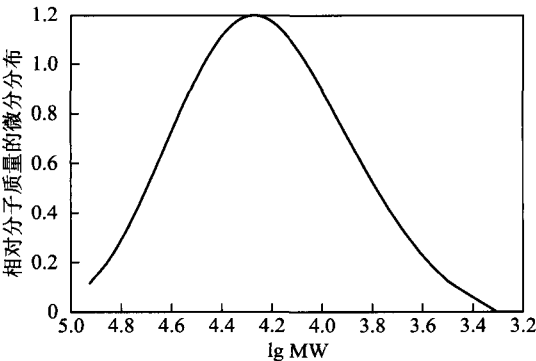


图 3 塔河常压渣油饱和分的平均相对分子质量分布

3 基于结构导向集总的渣油分子组成计算模型

3.1 渣油分子组成计算模型的构建

模拟退火算法(Simulated Annealing, SA)是一种随机搜索的算法,由 1 个给定的初始高温出发,利用具有概率突跃特性的 Metropolis 抽样策略在解空间中随机进行搜索,伴随温度的缓慢下降重复抽样过程,最终得到 1 个近似全局最优解^[14]。

基于实验分析测得的渣油性质和结构参数,以及采用基团贡献法模型和渣油分子的结构向量计算所得的性质和结构参数,通过两者残差平方和构建目标函数,目标函数 F 见公式(1),其中下标 c 表示计算值, e 表示实验值, $\alpha_i(i=1,2\cdots 25)$ 为权重因子。

$$\begin{aligned} F = & \alpha_1 \left(\frac{MW_{20c} - MW_{20e}}{MW_{20e}} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{MW_{40c} - MW_{40e}}{MW_{40e}} \right)^2 + \alpha_3 \left(\frac{MW_{60c} - MW_{60e}}{MW_{60e}} \right)^2 + \alpha_4 \left(\frac{MW_{80c} - MW_{80e}}{MW_{80e}} \right)^2 + \\ & \alpha_5 \left(\frac{C_c - C_e}{C_e} \right)^2 + \alpha_6 \left(\frac{H_c - H_e}{H_e} \right)^2 + \alpha_7 \left(\frac{O_c - O_e}{O_e} \right)^2 + \alpha_8 \left(\frac{N_c - N_e}{N_e} \right)^2 + \alpha_9 \left(\frac{S_c - S_e}{S_e} \right)^2 + \alpha_{10} \left(\frac{Sat_c - Sat_e}{Sat_e} \right)^2 + \\ & \alpha_{11} \left(\frac{Aro_c - Aro_e}{Aro_e} \right)^2 + \alpha_{12} \left(\frac{Gum_c - Gum_e}{Gum_e} \right)^2 + \alpha_{13} \left(\frac{Asp_c - Asp_e}{Asp_e} \right)^2 + \alpha_{14} \left(\frac{Ni_c - Ni_e}{Ni_e} \right)^2 + \alpha_{15} \left(\frac{V_c - V_e}{V_e} \right)^2 + \\ & \alpha_{16} \left(\frac{CS_c - CS_e}{CS_e} \right)^2 + \alpha_{17} \left(\frac{r1_c - r1_e}{r1_e} \right)^2 + \alpha_{18} \left(\frac{r2_c - r2_e}{r2_e} \right)^2 + \alpha_{19} \left(\frac{r3_c - r3_e}{r3_e} \right)^2 + \alpha_{20} \left(\frac{r4_c - r4_e}{r4_e} \right)^2 + \\ & \alpha_{21} \left(\frac{r5_c - r5_e}{r5_e} \right)^2 + \alpha_{22} \left(\frac{a1_c - a1_e}{a1_e} \right)^2 + \alpha_{23} \left(\frac{a2_c - a2_e}{a2_e} \right)^2 + \alpha_{24} \left(\frac{a3_c - a3_e}{a3_e} \right)^2 + \alpha_{25} \left(\frac{a4_c - a4_e}{a4_e} \right)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

式中:MW20,MW40,MW60,MW80 分别为累计产率为 20%,40%,60%,80%时的平均相对分子质量; C,H,O,N,S 分别为渣油中碳、氢、氧、氮、硫元素的含量;Sat,Aro,Gum,Asp 分别为渣油中

饱和分、芳香分、胶质、沥青质含量;Ni、V 分别为渣油中镍和钒元素的含量;CS 为渣油中饱和碳数; $r1,r2,r3,r4,r5$ 分别为渣油饱和分中一环、二环、三环、四环、五环环烷烃含量; a_1,a_2,a_3,a_4 分别为

渣油芳香分中单环、双环、三环、四环芳香烃含量。
模拟退火算法中用到的参数如表 6 所示。

表 6 模拟退火算法所用参数

参 数	定义值
马科夫链长度	1 000
初始温度/℃	100
终止温度/℃	20
步长因子	0.002
接受准则	Metropolis
衰减率	0.95
终止条件	两次优值差值小于容差(1×10^{-6})

采用模拟退火算法计算渣油分子组成矩阵的计算框图见图 4 所示。

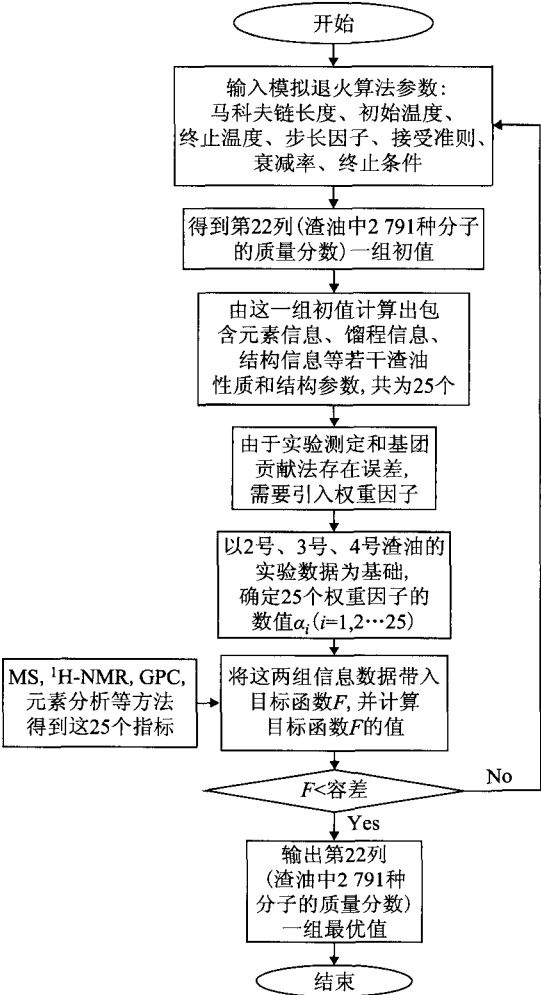


图 4 模拟退火算法计算框图

3.2 渣油分子组成计算模型的参数确定

理论上,如果不同分析方法测定的渣油性质和结构参数是准确的,并且采用基团贡献法模型

和渣油分子组矩阵计算渣油性质和结构参数是可靠的,那么采用模拟退火算法肯定可以获得 1 个渣油分子组矩阵使得渣油性质和结构参数的计算值和实验值的残差平方和等于 0。模拟退火算法获得的这个计算渣油分子组矩阵未必与真实的渣油分子组矩阵完全一致,但是当这个计算渣油分子组矩阵能够使包含元素信息、馏程信息、结构信息等若干(在此为 25 个)渣油性质和结构参数的计算值和实验值相吻合,那么这个计算渣油分子组矩阵就可以从分子水平上描述该渣油的组成。

在渣油组成建模过程中,由于实验测定和基团贡献法的误差,由残差平方和构建的目标函数不可能等于 0,而是采用模拟退火算法分别获得 1 个渣油分子组成矩阵,使得目标函数达到最小值。同时考虑到不同性质或结构参数的影响程度不同,在构建目标函数公式(1)时,为每一个考察指标引入 1 个权重因子, $\alpha_i(i=1,2\cdots25)$ 。以 2 号、3 号、4 号渣油的实验数据为基础,确定 25 个权重因子的数值,如表 7 所示。

表 7 25 个权重因子的数值

权重因子	数 值	权重因子	数 值
α_1	1.321	α_{14}	1.588
α_2	1.115	α_{15}	0.805
α_3	0.938	α_{16}	1.611
α_4	1.219	α_{17}	0.612
α_5	0.891	α_{18}	0.757
α_6	1.031	α_{19}	1.025
α_7	0.987	α_{20}	1.342
α_8	1.628	α_{21}	1.342
α_9	1.296	α_{22}	1.199
α_{10}	1.015	α_{23}	0.973
α_{11}	1.327	α_{24}	1.032
α_{12}	0.779	α_{25}	1.333
α_{13}	0.884		

3.3 渣油分子组成计算模型的验证

以未用于建模过程和权重因子确定的 1 号渣油来验证所建模型,测定 25 项渣油性质和结构参数,输入到构建的计算模型,可以获得渣油分子组成矩阵。

由于渣油分子结构复杂,难以用实验测定某个具体分子的含量,因此通过比较以模型获得的渣油分子组成矩阵计算的 1 号渣油的性质指标和

结构参数与实验测定值比较来验证模型的可靠性结果见表 8。由表 8 可见,1 号渣油的残炭、密度等性质指标和芳碳率、芳环数等结构参数的计算值和实验测定值吻合较好。说明采用 2 791 种分子能够较好地描述渣油的分子组成,可为重油轻质化过程研究奠定基础。

表 8 1 号渣油的性质计算值和实验值对比

项 目	计算值	实验值	相对误差, %	绝对误差
残炭, %	17.32	17.83	-2.86	-0.51
密度(20 ℃)/(g·cm ⁻³)	0.951	0.926	2.70	0.025
芳香分中萘类物质含量(w), %	13.16	12.21	7.78	0.95
芳香分中茚类物质含量(w), %	11.39	12.49	-8.81	-1.10
芳香分中菲类物质含量(w), %	9.47	8.92	6.17	0.55
芳香分中芘类物质含量(w), %	3.01	3.23	-6.81	-0.22
芳香分中苯并噻吩类物质含量(w), %	6.38	5.91	7.95	0.47
芳香分中二苯并噻吩类物质含量(w), %	4.92	4.70	4.68	0.22
n(H)/n(C)	1.51	1.44	4.86	0.07
f _A	0.36	0.35	2.86	0.01
C _A	23.52	22.14	6.23	1.38
R _A	8.77	8.97	-2.23	-0.20

为进一步验证渣油分子组成矩阵的准确性,采用色谱法进行模拟蒸馏,将模拟蒸馏曲线与根据渣油分子组成计算得到的蒸馏曲线进行对比,结果见图 5。在模拟计算中,通过渣油分子组成矩阵中的结构向量可计算出每个分子的沸点,从而确定 1 号渣油的馏程分布。由图 5 可以看出,1 号渣油的色谱法模拟蒸馏测定的馏程分布曲线与模型计算得到的馏程分布曲线具有较好的一致性,同样验证了渣油分子组成模型的可靠性。

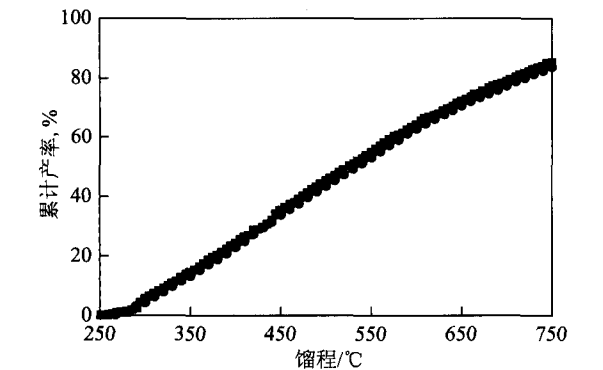


图 5 1 号渣油模拟蒸馏色谱实验结果和模拟计算结果对比
■—计算值; ●—实验值

4 结 论

(1) 采用包含烃类结构、杂原子结构及重金属结构的 21 个结构单元,构建了代表渣油分子组成的 55 类共 2 791 种典型分子的结构向量,来描述

渣油分子组成。
(2) 通过对渣油进行四组分分离并与分析仪器联用,利用改进的 Brown-Ladner 法,获得了详细的烃类组成信息和平均分子结构参数。采用模拟退火算法计算渣油的分子组成矩阵,使烃类组成信息和平均分子结构参数的计算值与仪器测定值相吻合,构建了基于结构导向集总的渣油分子组成计算模型。结果表明,采用该模型对渣油进行分子组成矩阵构建后,渣油的残炭、密度等性质指标和芳碳率、芳环数等结构参数的计算值和实验测定值吻合较好。基于结构导向集总方法可以对渣油组成进行分子水平的定量描述。

参 考 文 献

[1] Quann R J, Jaffe S B. Structure-oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1992, 31(11): 2483-2497

[2] Ghosh P, Hickey K J, Jaffe S B. Development of a detailed gasoline composition-based octane model[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1): 337-345

[3] Ghosh P, Jaffe S B. Detailed composition-based model for predicting the cetane number of diesel fuels[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1): 346-351

[4] Ghosh P, Chawla B, Joshi P V, et al. Prediction of chromatographic retention times for aromatic hydrocarbons[J]. Energy and Fuels, 2006, 20(2): 609-619

[5] Christensen G, Apelian M R, Hickey K J, et al. Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product

- quality[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(13/14): 2753-2764
- [6] Yang Bolun, Zhou Xiaowei, Chen Chun, et al. Molecule simulation for the secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline by the method of structure oriented lumping combined with montecarlo[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4648-4657
- [7] 孙忠超, 山红红, 刘熠斌, 等. 基于结构导向集总的 FCC 汽油催化裂解分子尺度动力学模型[J]. 化工学报, 2012, 63(2): 486-492
- [8] Jaffe S B, Freund H, Olmstead W N. Extension of structure-oriented lumping to vacuum residua[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(26): 9840-9852
- [9] Tian Lida, Shen Benxian, Liu Jichang. Building and application of delayed coking structure-oriented lumping model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(10): 3923-3931
- [10] 杨光华. 重质油及渣油加工的几个基础理论问题[M]. 北京: 中国石油大学出版社, 2001: 9-13
- [11] 阙国和. 石油组成与转化化学[M]. 北京: 中国石油大学出版社, 2008: 1-77
- [12] 梁文杰, 阙国和, 陈月珠. 我国原油减压渣油的化学组成与结构: II. 减压渣油及其各组分的平均结构[J]. 石油学报(石油加工), 1991, 7(4): 1-11
- [13] 梁文杰, 阙国和, 陈月珠. 用¹H-核磁共振波谱法对几种国产减压渣油化学结构的初步研究[J]. 石油炼制, 1982, 13(4): 40-48
- [14] 汪定伟, 王俊伟, 王洪峰, 等. 智能优化方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 136-164

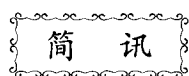
MOLECULAR COMPOSITION MODEL OF RESIDUE BASED ON STRUCTURE ORIENTED LUMPING

Ni Tengya, Liu Jichang, Shen Benxian, Sun Hui

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

Abstract: The composition information of residue is critically important to the selection of heavy oil cracking process. Due to complex composition of residue, it is difficult to describe the composition of residue by traditional method at the molecular level. Based on the Structure Oriented Lumping (SOL) method, 21 structure units (metal structural groups, hydrocarbon groups and heteroatom groups) and totally 2 791 kinds of typical molecular structural vector were built to describe the molecular composition of residue. This paper built a molecular composition calculating matrix of residue calculated by simulated annealing algorithm, which makes the hydrocarbon composition information and the calculated average molecular structure parameters in conformity with the instrument measurements. The results show that simulated values of residual properties such as CCR, density and structural parameters (f_A , C_A) are in good coincident with experimental values. This model, based on SOL, could be used for quantitative description of other residual composition at molecular level.

Key Words: structure oriented lumping; molecular composition simulation; structural parameters; simulated annealing algorithm



SEB-12 稀乙烯制乙苯催化剂完成初期标定

中国石化上海石油化工研究院开发出新一代低苯烯比 SEB-12 稀乙烯制乙苯催化剂。2014 年 11 月, 该催化剂在海南实华嘉盛化工有限公司 850 kt/a 干气制乙苯装置上

进行了工业试验, 至 2015 年 3 月已稳定运行 4 个月。近期, 双方联合对 SEB-12 催化剂的性能进行了 72 h 技术标定。结果表明, 在运行 4 个月期间, 装置平稳有序, 乙烯转化率和乙基选择性均达 99% 以上, 副反应少, 提温速率慢, 催化剂具有优良的稳定性, 各项技术指标均达到了合同要求。与 SEB-08 催化剂相比, SEB-12 催化剂能耗减少 17.61 kg 标油/t 乙苯(1 kg 标油=41.8 MJ), 节能效果明显。

[中国石化有机原料科技情报中心站供稿]