中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 4 期: 411 ~ 426
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 重质油化学专刊

石油加工分子管理平台构建

张霖宙*, 陈政宇, 吕文进, 李凯宇, 崔晨, 史权, 赵锁奇, 徐春明

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249
*通讯作者, E-mail: Lzz@cup.edu.cn

收稿日期: 2018-02-05; 接受日期: 2018-03-05; 网络版发表日期: 2018-03-19
国家自然科学基金(编号: 21506254)和中国石油大学(北京)科研基金(编号: 2462014YJRC020)资助项目

摘要 在最大化利用石油资源及石油炼制向生产精细化工品侧重的趋势下, 从分子层次实现对石油加工过程中的原料组成、相行为及转化过程的模拟化, 已成为石油化工领域学术界和工业界的关注热点, 并由此形成了石油加工"分子管理"这一研究方向. 本文阐述了分子管理技术的内涵及其研究范畴, 介绍了分子管理技术主要的内容及应用方向. 重点介绍了本课题组开发的分子管理软件平台的基础框架、模块构成及所实现的功能, 包括分子的数学化表达、性质计算、组成模型生成、反应网络构建及反应动力学模型生成等功能, 覆盖了分子管理研究的完整链条.

关键词 分子管理, 石油加工, 流程模拟, 反应动力学

1 引言

在现代石油工业初现雏形时, 研究人员就已开始对石油加工过程进行模拟, 利用所得结果指导生产计划指定、装置操作及产品质量控制. 石油炼制工业的发展伴随着过程模型技术的不断创新. 自1958年美国Kellogg公司推出了世界上第一个化工模拟程序Flexible Flowsheet[1]以来, 现今已经形成了数家技术成熟的商业公司, 提供稳定且可靠的工业流程模拟软件. 例如, 英国KBC公司的Petro-Sim、美国AspenTech的Aspen Plus及Hysys、英国PSE公司的gPROMS等. 许多课题组也积极投身于过程模型, 尤其是反应动力学模型的开发, 其中部分模型已经在工业装置上实现了成功应用. 在石油炼制工业的生产及研发链条中, 石油加工的过程模型在装置优化、工艺研发、催化剂设计等方面都发挥着重要的作用[2].

1.1 传统集总模型及其局限性

原油是高度复杂的烃类及非烃类分子构成的天然有机体系, 石油加工过程的本质是将结构分布范围较宽的原油分子, 通过选择性分离及定向转化, 生产具有特定分子组成特征的液体燃料、润滑油产品和精细化工品等. 从另一角度来说, 现代石油炼制工业商业模式的本质是将低附加值的原料分子转化为高附加值的产品分子, 分子转化是石油加工过程的核心. 分子层次的组成信息和过程模型对于石油加工过程优化的重要性不言而喻, 然而在过程模型的开发中, 体系的复杂性却困扰着研发人员. 原油中的分子类型数量庞大, 如何对复杂体系进行认识、模拟及模型验证是石油加工过程乃至化学工程学科面临的关键问题.

引用格式: Zhang L, Chen Z, Lv W, Li K, Cui C, Shi Q, Zhao S, Xu C. Development of petroleum refining molecular management modeling platform. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 411–426, doi: 10.1360/N032018-00019

© 2018 《中国科学》杂志社 www.scichina.com

由于仪器分析技术和计算机计算能力的限制，早期的研究者无法获取足够的石油分子组成及转化行为信息, 也无法对庞大的分子转化模型进行计算, 只能通过经验方程或高度的模型简化对石油加工过程进行模拟. 这些传统方法都绕过真实分子层次, 采用虚拟组分或集总的方法来构建分离及动力学模型. 这类方法在20世纪60年代由Aris等[3]提出，Mobil公司的Weekman等[4~6]最早将其应用到了石油加工过程并进行了完善. 通常在分离过程(尤其是蒸馏过程)中称之为虚拟组分方法(pseudo component), 在反应过程中称为集总方法(lump). 尽管名称不同, 这些方法本质上都是按照物理或化学性质对石油组成进行简化和分类，以下统一简称为集总模型. 集总模型将复杂体系的反应问题简化为有限的集总之间的转化问题，在有限的组成表征和计算能力的条件下，实现了石油加工过程模型从无到有的突破. 以集总模型对石油加工过程进行建模已成为业界常态，国外已有的模型报道覆盖了主要石油加工过程, 主流商业软件也都在此基础上构建[7~14]. 我国的集总反应动力学研究始于20世纪80年代，在参考国外已有工作的基础上，结合我国自身炼油的特点开发了一些新的集总动力学模型[15~18].

集总模型避开了石油分子组成和转化的复杂性, 以一种极度简化的方式进行石油转化的模拟计算，其具有概念明晰、计算方便的特点. 这种简化模型通常用于装置在不同条件下的产品收率及质量平衡的计算, 是建立在大量实验数据上的经验模型. 随着对石油加工工艺优化范畴及精度要求的日趋提高，集总模型逐渐显示出其缺点. 集总以化学性质或物理性质进行划分，不同原料的相同馏分或组分通常存在较大的化学组成差异性，其性质和对应的分离及反应性可能差别较大. 以反应模型为例，集总一旦划分，气体、汽油、柴油以及未转化重油的切割点就随之固定. 不同的炼厂为了达到最优的经济效益，切割点有可能需要变动，这样就必须重新划分集总并确定参数，耗费大量的实验和计算工作量. 另外，在流程模拟中针对不同的操作单元往往采用不同的组分或集总分类方法, 导致不同模型无法衔接; 在集总动力学模型中, 产品通常只用一个或数个集总表示，而不涉及分子层次的信息，过程模型计算只能得到收率变化而不能准确计算产品组成及品质.

在石油加工产品品质要求日益严格的背景下，随着计算机及分析技术的发展，石油加工过程模型的开发又逐渐回归到分子层次. 学者意识到从过程本质对石油加工过程进行建模，从分子层次管理装置及物流流向，是石油加工过程优化的最终方向，并由此催生了分子管理技术的研发方向. 图1是以反应动力学模型为例，描述了集总模型和分子层次模型的区别. 相比于用化学上定义模糊的集总代表组分反应关系，从分子层次进行模型构建更能反映过程的化学本质，理论上可以根据其化学组成构建出具有较强普适性的理论模型. 近年来, 分子管理技术的研发已经成为国内外石油加工领域研究的热点.

1.2 石油分子管理技术的提出及其研究范畴

石油加工过程的分子管理是为了认识石油分子组成及转化规律, 取得分子组成和产品品质关系, 建立分子层次石油加工过程模型，实现高效精准的石油加工过程优化. 在分子管理技术开发过程中，原料表征和模型计算都直接以分子为基本单元，计算分子在分离、反应及调合等过程的行为. 相比于传统的集总模型，采用分子管理技术的优势在于: 分子是物质保持化学性质和物理性质的最小单位，使用分子组成信息足以区分不同原料的特性; 配合基团贡献法等性质预测方法，可实现对产品的性质的精确预测，计算诸如汽油产品辛烷值等呈非线性混合的关键性质; 通过基于分子层面的流程模拟，能够实现不同操作单元模型的无缝连接，理论上可以实现从原油到产品终端的全流程模拟. 石油加工过程的分子管理技术的研究可以追溯到20世纪80年代，对原料分子集和相应的反应网络的构建这两个核心问题，世界各国的学者们进行了大量理论及应用研究，大大推动了分子管理从概念到实用化的进程[19~23].

分子管理技术的开发按照其研究范畴及层次可分为4部分: 分子组成及原料分子集的构建、分子及混合物物性的预测、分子层次模拟加工过程和在分子尺度优化石油加工转化链条. 分子管理技术的研究链条如图2所示. 要从分子尺度上对石油不同馏分的分子组成特点进行认识，分子层次组成的仪器分析方法开发及其应用是分子层次模型构建的重要基础. 综合直接分析结果和模型辅助的方法，构建石油分子的组成模型，提供分子管理模型的入口. 在获取分子组成的基础上，还需要预测单体分子及混合物所对应的物理及

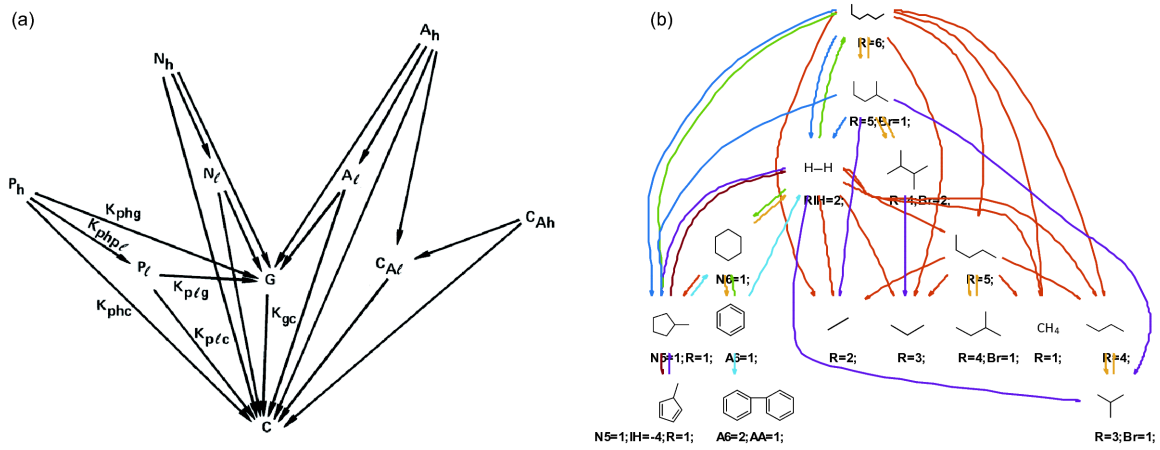

图 1　反应过程的传统集总模型和分子模型对比. (a) Mobil公司的催化裂化集总反应路径[6]; (b) 本课题组生成的正己烷催化重整分子反应路径(网络版彩图)



图 2　石油分子管理的研究链条(网络版彩图)

化学性质. 这对识别分子对关键性质(如汽油辛烷值)的贡献及判断分子的可加工性能十分重要. 分子管理的核心技术是分子层次的石油加工过程模型, 其包括了分子在分离及转化过程的规律认识及对这些规律的数学化(即分离规则或反应规则). 针对加工过程模型开发, 需要着重考虑分子在调合过程中的非线性问题及转化过程中的准确描述和模拟. 在取得了石油馏分的准代表性分子组成、组成-物性关联及准确的过程模型的基础上, 分子管理技术研发的最终目的是对石油加工过程的分子转化链条进行优化. 根据原料分子选择优化的加工路线, 根据目标分子优化装置的工艺条件, 最终实现最大化的原子经济性.

2　石油分子管理软件平台的设计

2.1　分子管理技术开发架构

分子管理技术作为石油加工过程优化的发展方向, 对炼化企业具有巨大的吸引力. 然而分子管理模型在具有更强预测能力的同时, 也包含了更多的待处理信息细节. 从图2中可以看出, 分子管理技术涉及石油化学、化学工程、计算机技术和系统工程等学科的高度交叉, 模型复杂程度和开发难度远大于传统的集总模型. 目前石油加工过程集总模型开发已有大量报道, 但是世界范围内仅有少数课题组及研发单位能够进行分子管理模型的开发.

相比集总模型, 分子管理模型开发的困难主要在于模型复杂度, 更具体地体现在模型内容和体系复杂度的提高. 当过程模型开发推进到分子层次后, 研究者需要处理分子信息输入、分子热力学和物性模型集成、分子的储存及数字化等一系列问题, 模型涉及的方面更多、复杂度更高, 需要进行各子模型的开发及衔接, 模型开发难度提高. 体系复杂度的提升由石油中众多分子类型导致, 研发人员需要处理由于分子数目增多带来的底层技术新问题. 例如, 石油加工过程的反应转化通常涉及至少数千个代表性分子的反应, 在对该反应体系进行数学建模并将其用编程语言进行实现的过程中, 相应的代码无法进行手工编写, 需要引入计算机辅助建模的技术来进行模型生成. 模型的复杂度对研究者的相关知识储备及计算机技能提出了较高要求.

分子管理模型通常涉及分析技术、物性模型、过程模型及代码编写等方面内容, 在模型的开发过程中这几部分内容互相交织及支撑, 缺一不可. 如图3(a)所示, 在常规的模型研发架构中, 通常先选定需要建模的

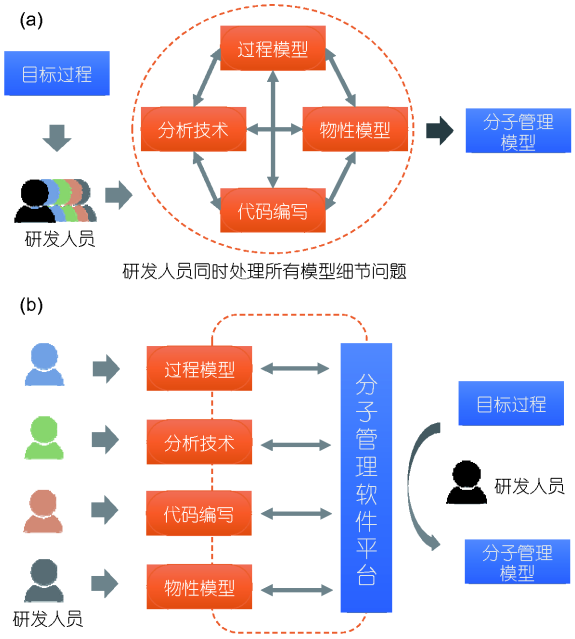

图 3 分子管理技术开发架构. (a) 直接模型开发; (b) 分子管理软件平台(网络版彩图)

目标过程, 之后寻找熟悉各部分内容的研发人员直接进行模型开发. 在该架构下, 研发人员需同时处理各子模型的开发及衔接问题, 并且针对石油复杂体系进行优化. 该架构是传统集总模型研发的延伸, 研发人员必须十分熟悉石油加工过程各个方面且编程能力较强, 方可同时处理所有模型的技术细节问题.

不同石油加工过程的分子管理模型开发过程中, 许多技术是共性的, 可以统一化及标准化. 例如, 分析数据的后处理及组成模型构建技术、反应网络自动生成技术、分子结构-物性关联技术等. 这些技术在分离、反应及调合过程的分子层次模型开发中都会被反复开发和调用, 因此可以将这些共性的技术提取出来变成分子管理软件平台. 在建立分子管理软件平台后, 模型开发架构如图3(b)所示. 在不同过程模型的开发中, 只需要按需求选择性地调用平台中的模块, 加快模型的开发. 分子管理所涉及的各部分底层技术分别由专门的人员进行研发和维护, 并集成到平台中, 模型开发分工更明确, 对研发人员的要求也明显降低.

引入分子管理软件平台后, 研发人员能够专注其擅长的领域, 避免同时处理过多技术细节问题而分散精力, 负责分析、物性、过程及程序编写的研发人员能够解决特定部分的问题, 降低模型开发难度; 另一方面, 分子管理平台提供集成环境, 将各方面的技术进行融合, 通过计算机辅助的方法进行模型生成等重复性工作, 缩短开发周期. 有经验的技术研发人员和功能成熟且丰富的软件平台是分子管理技术成功开发和应用的有力保证.

2.2 CUP分子管理软件平台

经过数年的研发, 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室编写了具有自主知识产权的中国石油大学(CUP)分子管理软件平台, 并成功在众多石油加工过程的分子层次模型构建中进行了应用. 分子管理软件平台包含了分子层次模型构建所需要的底层模块, 研发人员仅需专注于原料化学组成特性、热力学模型选取及加工过程转化规律, 仅需要编写少量代码, 即可通过分子管理平台自动生成组成模型、调合模型、分离模型和反应动力学模型.

分子管理软件平台的模块设计遵循分子管理技术研发的逻辑顺序, 包含分子数字化、性质预测、组成模型构建、反应网络构建及反应动力学模型构建等模块, 覆盖了从单分子生成到最终模型生成及训练的全链条. 石油分子管理软件平台的模块构成如图4所示. 在单分子构建方面, 课题组设计了基础的分子矩阵操作/绘图模块及分子物理化学性质计算模块. 为了方便研发人员构建所需要的石油分子, 还添加了化学上对用户更友好的结构单元库及组合模块. 在指定分子核心的基础上, 可以通过分子组成模型构建及求解模块自动生成组成模型. 针对分子层次的反应动力学模型构建, 分别设置了分子反应网络自动生成模块, 并提供反应网络可视化及分析模块, 方便用户对生成的反应网络进行分析. 根据生成的反应网络, 软件平台能够根据指定的反应机理类型, 自动生成反应动力学模



图 4 中国石油大学(CUP)石油分子管理软件平台的模块构成(网络版彩图)

型代码, 并提供分子转化模型求解器, 可根据实验数据求解反应动力学模型参数. 在分子管理技术开发的过程中, 分子管理软件平台作为底层类库方便了快速建立石油加工过程模型. 模型构建的过程中遇到的问题和新需求, 又进一步促进了平台功能的改善, 使其更加符合实际模型开发及部署的需求.

3　分子生成及分子集构建

3.1　分子储存及构建

从分子层次模拟石油加工过程的第一步, 是用合适的数学形式表示石油分子并将其以固定格式储存于计算机中. 石油加工过程涉及复杂混合物的分离及定向转化, 这要求分子表达方法既能准确指定石油分子结构、区分分子的特征, 又能用以反应过程的表征来识别反应位点. 经过对比, 本课题组选用了特拉华大学的Klein课题组[24,25]提出的键电矩阵(bond electron matrix)的形式来表示石油分子. 键电矩阵用矩阵的数值表示分子中原子的成键方式, 主要描述了原子间连接的拓扑信息. 当定义了原子的种类及连接方式, 分子的结构特征便已被指定. 图5为键电矩阵表示的乙烷的原子拓扑及其脱氢反应过程. 通过对键电矩阵进行矩阵分析及特征提取, 可以进行分子的基团拆分、结构分析、反应位点识别及分子绘图等操作. 这些相关操作都被集成在基础分子矩阵操作及绘图模块中, 主要包括原子的物理信息库、键电矩阵的读取/操作及基于图论的原子拓扑和位点特征识别等算法, 此部分是分子管理平台构建最基础的算法集合.

键电矩阵描述的是原子的连接方式, 其不仅适用于石油体系, 理论上适用于大部分化学体系(精细化工、生物质及煤等)的分子表示和反应过程. 值得指出的是, 键电矩阵在带来更普适性的同时, 也带来了更高的复杂度. 在原子数量相对较少时, 研究者尚能直接进行矩阵的绘制及解读, 但是对于石油中较重的分子, 其原子数可能高达上千, 无法通过人工操作矩阵以指定所需要的分子结构, 因此键电矩阵虽然十分适合计算机存储, 但是对用户并不友好.

石油分子具有其特有的结构特征, 尽管分子种类各异, 但是组成分子的基本结构单元类似. 1992年, Mobil公司(现为ExxonMobil)开发了结构导向集总(SOL)的方法, 可以从结构单元尺度对石油分子进行表征[19]. 结构导向集总的基本理念是将石油体系中的分子看成是特征结构(单元)的集合, 可以用结构向量表示石油体系中大部分分子的结构, 对石油体系分子进行构筑. 结构导向集总在化学上较易理解, ExxonMobil基于结构导向集总的分子层次模型在商业上也取得了巨大的成功. 国内华东理工大学采用结构导向集总的框架, 针对石油加工过程开发了许多分子层次的组成及过程模型[26~29].

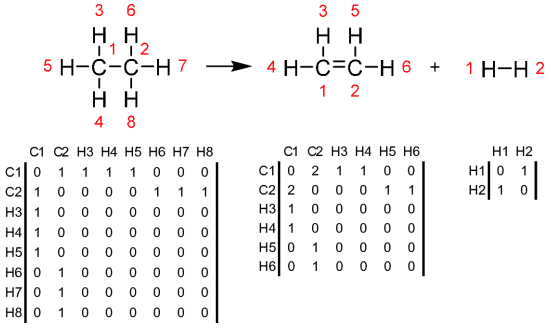

图 5　采用键电矩阵表示乙烷的原子拓扑及其脱氢过程(网络版彩图)

为了方便研究人员进行分子结构的生成, 本课题组开发的分子管理平台在键电矩阵的基础上, 以在其上层引入结构单元的形式对分子进行表示. 在结构单元的选取上主要借鉴了ExxonMobil的结构导向集总, 并根据本课题组在石油分子组成上的最新认识进行部分改动, 修改了部分基团的表达方式, 并增加了一些新基团使之更适用于石油中复杂分子结构特征的表达. 本课题组把新定义的结构单元称为CUP结构单元, 并将其与键电矩阵进行映射, 在兼顾用户友好的同时, 保持普适性及原子连接信息的准确性.

ExxonMobil的Quann和Jaffe[19]提出结构导向集总概念时共制定了22种结构向量, 本课题组在此基础上进行了一些拓展. 石油中较重的分子往往具有复杂的核心和侧链结构, 一些杂原子结构向量、双键的位置可能出现在不同的位置, 而原始的结构导向集总不能明确地表示这些向量的位置. 为了建立结构单元与键电矩阵的准确映射, 减少分子性质计算及反应位点的识别错误, 我们把结构向量数目扩充到了31个. 为了确定一些向量的链接位置, 明确把向量定义为2类: 表示分子核心的核心结构单元和表示侧链的侧链结构单元, 如图6所示.

拓展后的CUP结构单元, 共有23种表示分子核心

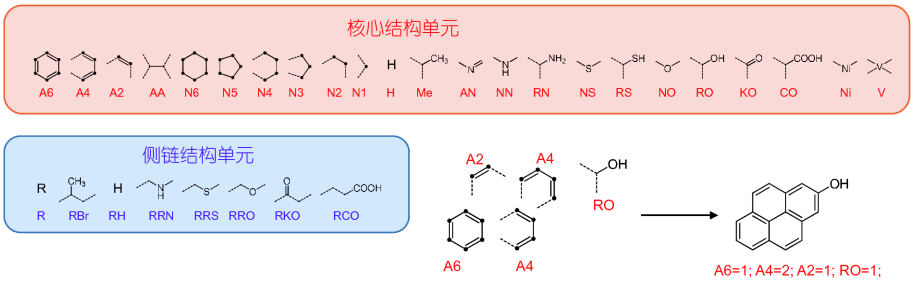

图 6 CUP结构单元划分(网络版彩图)

的向量，其中A6、A4、A2和N6、N5、N4、N3、N2、N1分别表示构成核心的芳香碳原子和环烷碳原子结构片段. 从AA到V这14种核心结构单元表示核心的成键方式以及直接与核心相连的甲基和杂原子. CUP结构单元共有8种侧链结构向量表示侧链(皆以“R”开头)，其中R表示侧链具有的碳原子个数. 从RBr到RCO的7个结构单元表示侧链的支链数目和杂原子基团等信息. 侧链结构单元和核心结构单元片段存在一定相似性，主要是在分子中的位置存在区别. 以“H”和“RH”为例，前者表示环系的缺氢指数，后者表示侧链的缺氢指数. 逻辑上，将这些结构单元进行拼接，即可得到指定的分子结构. 图6展示了含有四环芳香环的苯酚分子的CUP结构单元表示及其组合逻辑.

本课题组开发的分子管理平台底层建立在键电矩阵的基础上，在设计CUP结构单元后，需要将其与键电矩阵进行映射，此部分操作在结构单元库及其组合模块中进行. 首先生成并预先储存了CUP结构单元所对应的键电矩阵，并定义了操作函数来连接相对应的键电矩阵. 当用户指定了结构单元的数目后，平台将在结构单元库中提取相对应的键电矩阵，并按照结构单元的连接逻辑对键电矩阵进行操作，组合合并得到分子对应的键电矩阵，之后由分子键电矩阵预测分子的性质、生成分子图像和通用化学标记语言格式. 本质上，我们提出了一种全新的多层级表示分子结构的方法，适用于分子管理不同层次的需求.

图7以茆为例描述了单分子生成的全过程，其中所展示的矩阵、分子图像和数据皆由分子管理软件平台自动生成. 首先由用户指定最表层的方便书写的结构单元字符串—“A6=1; A4=2; A2=1;”. 通过对字符串进行分析，可以将其转化为结构单元向量. 通过查找，在结构单元库中获取A6、A4及A2的键电矩阵信息，之后平台调用基础分子矩阵操作模块，按照A6、A4及A2的顺序对各个键电矩阵进行连接位点识别及矩阵合并. 通过迭代完成所有结构单元的连接后，即获得了分子所对应的键电矩阵及完整的原子连接拓扑信息. 基于分子的键电矩阵的信息，可以对分子结构进行绘图，并获得分子的通用化学标记语言信息(SMILES码)及通用分子存储格式文件(如.mol文件). 通过这些信息可以将分子方便的链接到分子模拟或流程模拟软件中. 此外也可调用分子物性预测模块预测分子的物理化学性质.

3.2 分子集构建

石油馏分根据其沸点范围不同，需要考虑的代表性分子数量通常从数百到数万不等. 石油中分子通常是以同系物成系列存在的，为此CUP分子管理平台提供了快速构建分子组成模型的功能. 研发人员通常仅需指定同系物中核心结构的结构单元字符串，之后软件可自动按照沸点、分子量及溶解度等约束要求，对其进行拓展，获得所有在该范围内具有指定核心结构的分子信息. 图8展示了石油分子同系物构建的示例图. 在给定几十个分子核心的基础上，软件生成数千个代表性分子的键电矩阵及所有单分子性质约需要几分钟，速度满足实际应用的需求.

值得指出的是，CUP分子结构单元的数量依然在扩充中，因其本质上是键电矩阵的一种映射方法，也可根据用户的实际需求进行定制. 另外，由于引入了一定程度的简化，不管是原始的结构导向集总或是CUP分子结构单元都无法完整地表示所有可能存在的异构结构，如二甲苯的邻、间、对的同分异构体. 对于某些特殊同分异构体的体系，分子管理软件平台也提供了用户直接输入键电矩阵添加分子的功能. 多层级

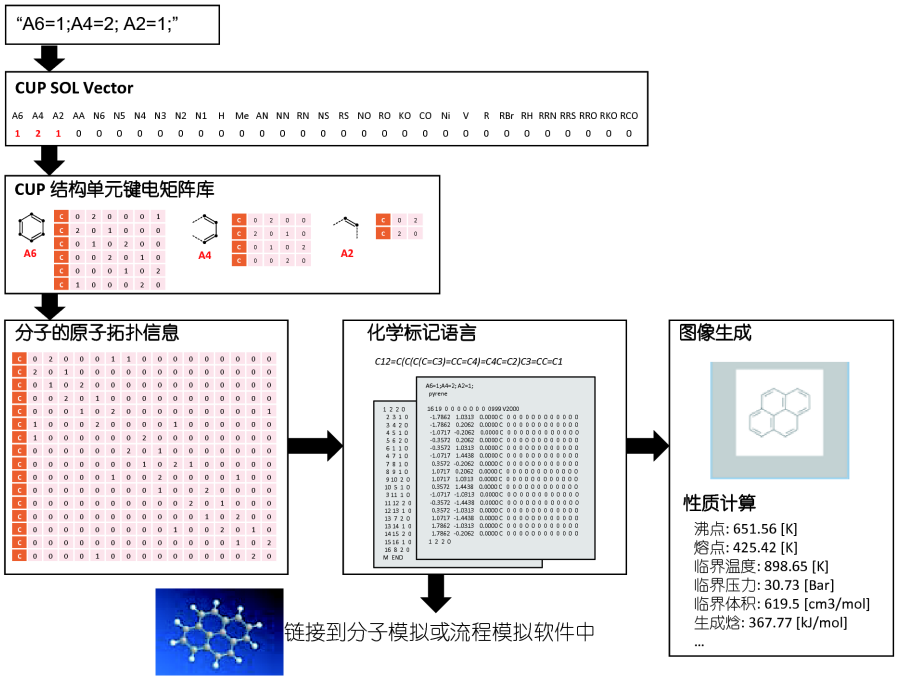

图 7　芘单分子的多层次构建流程(网络版彩图)

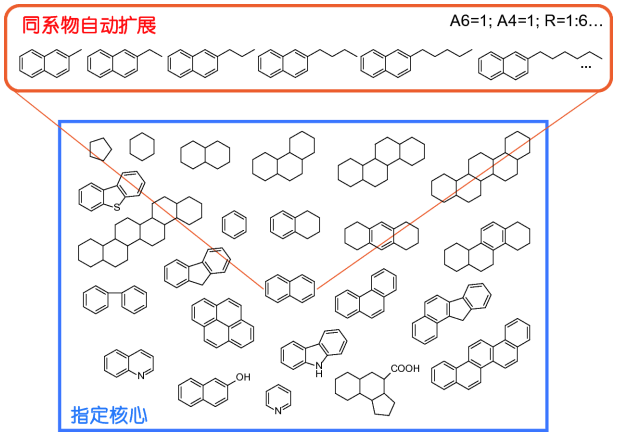

图 8　石油分子同系物的构建示例(网络版彩图)

的结构实现了不同层次模型和需求的兼容.

4　物理化学性质计算

石油加工过程优化中，物流的分子结构及组成信息并不是过程优化所关心的直接内容. 除了化工过程外，大部分石油炼制过程的优化目标是提高产品的收率及质量，如生产高品质汽柴油及润滑油等. 建立分子结构及组成与物性的关系是石油加工分子管理技术开发的必需步骤. 准确的热力学性质计算, 也是分子分离行为及反应行为预测的重要基础. 分子管理模型开发中的性质预测分为两个层次: 纯物质的性质计算及其混合物所对应的宏观性质计算. 在分子管理模型构建的过程中，一般首先预测分子的纯化合物性质，之后再根据一定的混合规则及物料的组成结构特征计算宏观性质. 在本课题组开发的分子管理软件平台中, 单分子性质预测功能在分子物理化学性质计算模块中, 混合规则等宏观性质相关的计算功能则集成在分子组成模型构建模块中. 单分子性质的准确计算是宏观性质计算的基础.

4.1　纯化合物性质预测

分子管理模型中计算机生成的分子大多并没有实测的物理化学性质数据值. 因此, 需要使用一些计算机辅助的物性计算模型来预测分子的物理化学性质. 我们主要集成已有的基团贡献法，根据分子拓扑信息计算单分子的物理化学性质. 基团贡献法具有较好的可靠性和便捷性，其原理是把纯物质和混合物的物性看作是构成它们的基团对物性贡献的加和[30]. 利用已有的大量实测数据进行拟合，得到关联式中的基团参数

及其他关联常数，然后用所得的有限个基团参数与关联的数学模型来估算大量纯物质及混合物的物性. 对于单分子的大部分热力学性质，我们主要选择了Gani等[31]在2012年提出的基团贡献法. 此外，本课题组[32,33]还开发了若干结构-性质关联(QSPR)模型，用以计算基团贡献法无法计算的性质，如黏度和辛烷值等.

为了验证单分子性质预测的准确性，本课题组搜集了数百种纯化合物的热力学性质，并对比了模型预测值及实验值. 由于沸点、临界性质和偏心因子在分子热力学计算中的重要性，此处主要对这3类性质进行对比. 本课题组搜集得到的分子物性主要位于汽柴油馏分段，图9为汽柴油馏分段的单体化合物预测和实验数据对比. 从图中可以看出，对于汽柴油分子库中的分子，程序可以较为准确地计算分子的性质. 其计算误差在可以接受的范围内. 因此，我们认为程序对于预测汽柴油馏分分子的性质是可靠的.

石油分子管理涉及的分子尺寸分布范围较宽，大分子的物性数据通常由物性计算模块外推而得. 由于高碳数分子物性数据的匮乏，只能通过考察石油中同系物分子性质随着碳数增加变化的趋势来定性判断软件对于高碳数的分子性质预测是否可靠. 在内部的同系物对比测试中，物性模块对于同系物的估算符合直观对于定性趋势的判断. 本文选择性地选取正构烷烃、一环芳香环及双环芳香环同系物性质随碳数变化作为对象进行展示. 在指定核心的基础上，选择R的范围为0~50进行性质计算，将生成的沸点、临界温度、临界压力、临界体积和偏心因子的趋势图和实验值进行对比，结果如图10所示. 从图中可以看出，程序计算的同系物性质随着碳数变化的趋势和实验值的变化趋势相吻合. 由此结果可以定性认为性质预测外推到高碳数分子是可行的. 这些结果表明，物性模块预测的单分子性质基本可以覆盖石油从轻组分到重组分全部范围.

4.2 宏观性质预测

在取得准确单分子性质计算结果的基础上，宏观性质的计算与选取的混合规则相关. 混合规则需要根据馏分的沸点范围及物性本身特点进行选取，鉴于篇幅的限制，在此不进行展开阐述.

表1列举了重质油国家重点实验室分子管理软件平台所支持的部分单体及宏观性质. 这些性质大多与实验分析方法相对应，基本满足石油加工过程分子管理中分子组成模型构建、分离及反应计算中的需求. 采用分子组成模型构建及物性计算模块，本课题组成功构建了从汽油到重油的分子组成及物性模型，成功

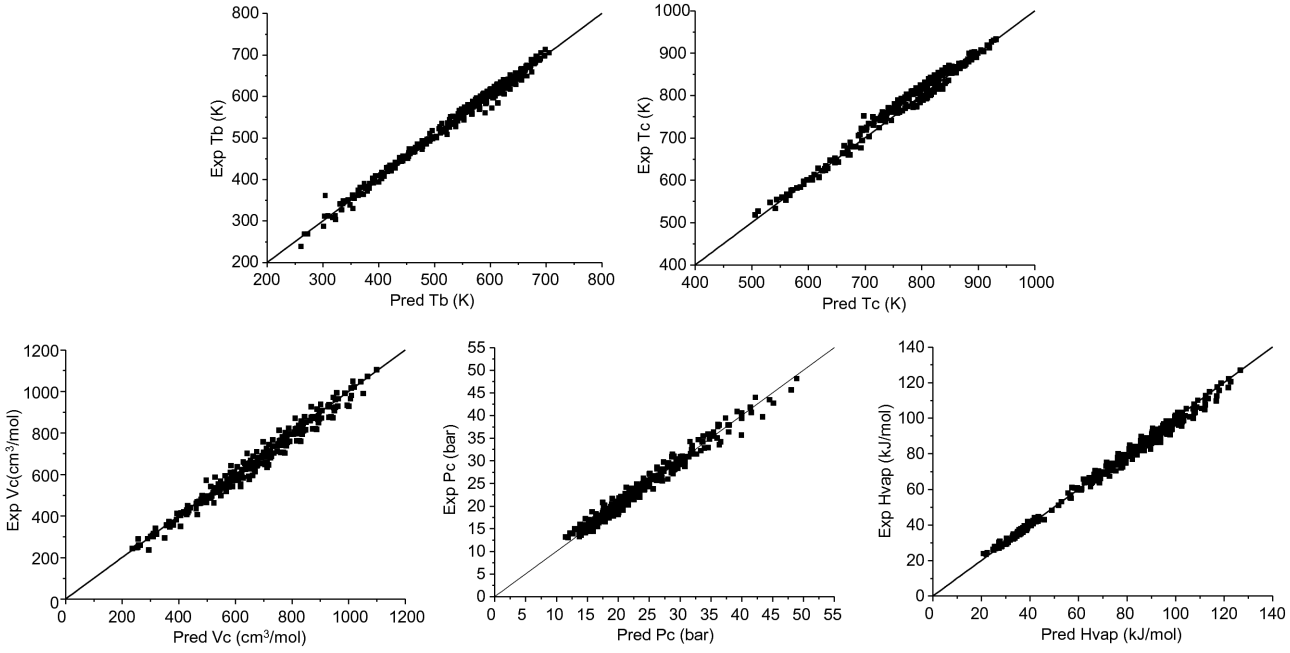

图 9 汽柴油馏分段的单体化合物预测和实验数据对比

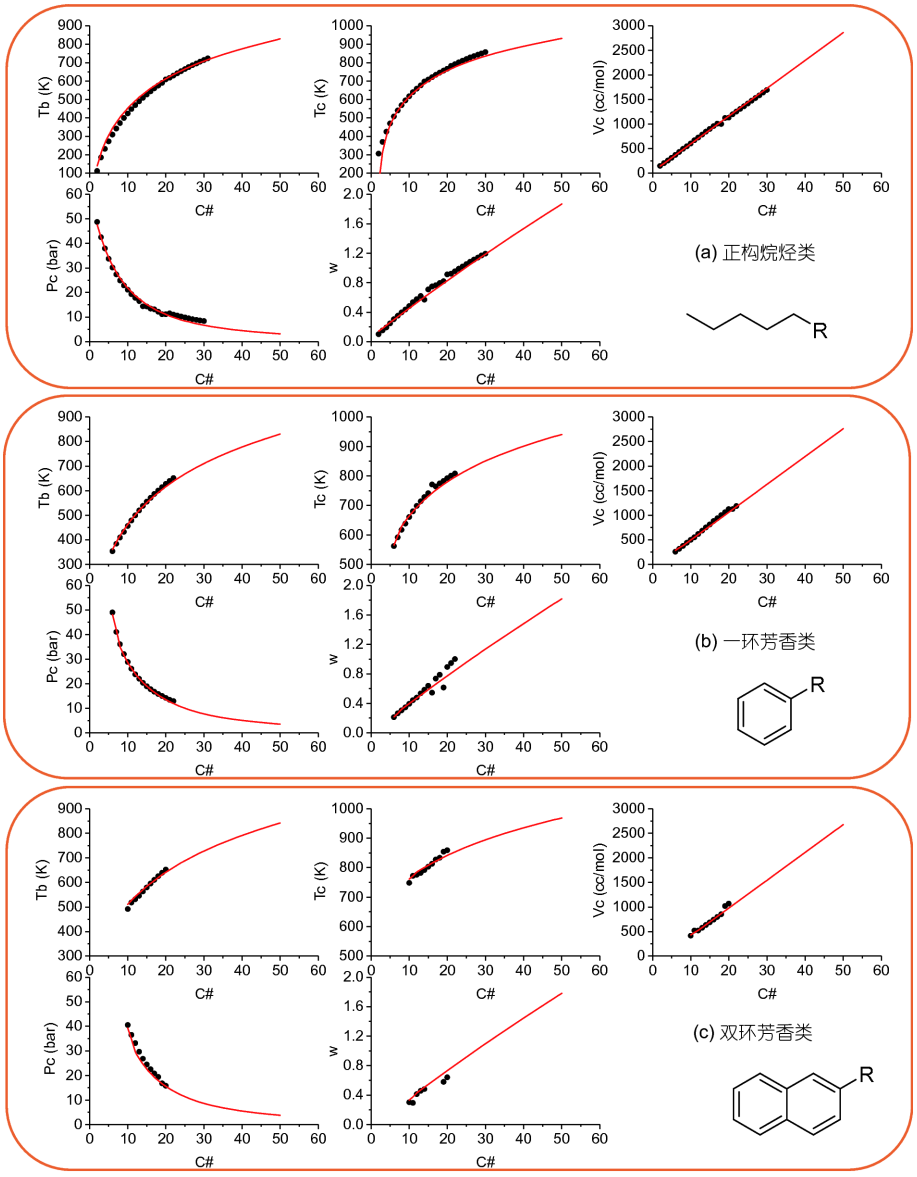

图 10　正构烷烃(a)、一环芳烃(b)及二环芳烃(c)同系物的沸点、临界温度、临界压力、临界体积及偏心因子随碳数分布的实验值和预测值对比(网络版彩图)

为调合、分离及反应过程模拟提供了入口.

宏观性质的准确计算也是分子组成模型构建及调合模型构建的关键. 以汽油馏分为例, 当前国家对车用汽油指标提出了越来越严格的要求, 这要求分子管理模型准确计算进入汽油池的物流的物性. 图11展示了汽油分子组成模型构建及预测的性质与实验值的对比. 利用第三部分的分子集构建模块指定组成汽油的代表性分子集, 并利用物性预测模块预测单分子及对应汽油物流的宏观性质, 整体偏差低于5%[34].

5　反应动力学模型构建及求解

石油加工过程模拟中, 如何准确模拟反应过程一直是一大挑战. 对于传统的集总模型而言, 由于组分被高度简化, 研发人员可直接指定反应网络并编写反应动力学模型. 分子层次的反应模型更接近反应本质, 但是涉及的化合物及反应数量呈指数级上升, 体系的复杂度提高了反应动力学模型构建的难度. 在这种情况下, 已不可能直接编写反应网络及反应动力学模型.

表 1 CUP分子管理平台支持计算的单体及宏观性质列表节选[a)]

性质类型	性质名称	
性质参数	常压沸点	绝对黏度(40及100℃)
	临界性质(温度、压力、体积)	Watson K值*
	熔点(凝点)	辛烷值(MON和RON)
	吉布斯自由能	十六烷值
	生成焓	浊点*
	融化焓	倾点*
	辛醇-水分配系数	烟点*
	闪点*	残炭值*
	蒸发焓(298 K)	苯胺点*
	蒸发焓(沸点)	蒸馏曲线(模拟蒸馏及ASTM D86)*
	蒸发熵(沸点)	Reid蒸气压
	Hansen溶解度参数	折光率(20及70℃)
	Hilderbrand溶解度参数	密度(298 K)
	偏心因子	API
	摩尔体积(298 K)	比重
结构参数	碳原子数	等效双键(DBE)
	氢原子数	总环数
	硫原子数	侧链碳数
	氧原子数	芳香碳率
	氮原子数	环烷碳率
	芳香环数	侧链碳率
	环烷环数	氢碳比
	芳香碳数	元素组成
	环烷碳数	氢分率(核磁)
	分子量	四组分含量*
	噻吩环数	PIONA含量*

a) *此项仅对宏观油品有效, 无法进行纯化合物性质计算

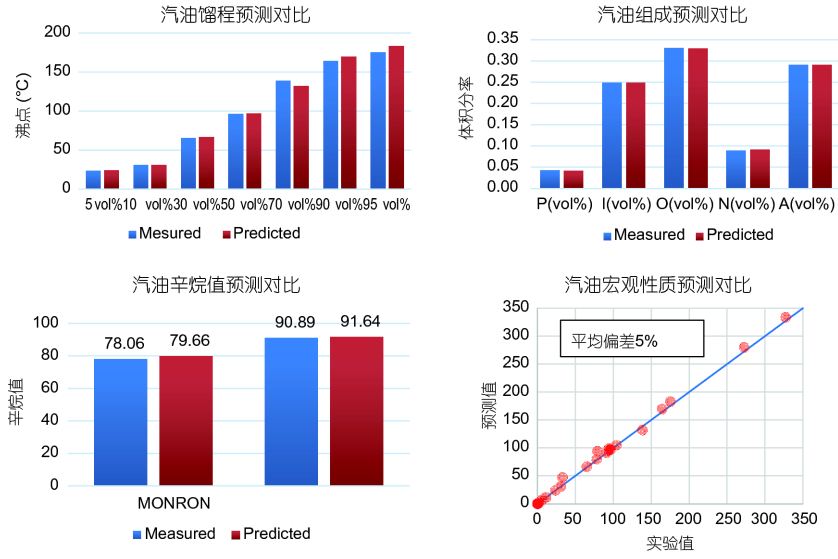

图 11 FCC汽油实验值与宏观性质模型预测值对比(网络版彩图)

分子管理平台的另一重要功能是遵循过程的化学转化机理, 根据原料的分子组成生成完整的反应转化网络, 构建对应的反应动力学模型, 供研究者进行参数回归及产物预测. 以下针对反应网络的自动生成和反应动力学模型的自动生成两部分进行阐述.

5.1　反应网络自动生成

在不同加工工艺中, 石油分子遵循不同的反应机理而产生不同的反应路径. 例如, 在热反应过程中分子主要遵循自由基机理, 产物异构化程度低, 而在酸催化过程中主要遵循正碳离子机理, 产物异构化程度高. 在热反应过程中芳环主要发生缩合反应, 而在加氢过程中则产生加氢饱和. 模型辅助反应网络构建算法, 依据反应位点及反应规则, 基于输入分子结构计算出其所有可能的反应路径. 反应位点定义为某种类型反应在分子上主要发生的结构位置, 反应规则为该结构产生的变化. 尽管复杂烃类体系在石油加工工艺中涉及的反应数量成千上万, 但大抵可以按照其反应规则及反应位点归类为有限的几类至几十类.

反应网络自动生成算法的依据, 是在研发人员总结有限的反应规律的基础上, 将其应用到原料分子中, 自动生成原料分子可能产生的所有反应及对应的产物分子. 原料分子和产物分子以及反应所组成的庞大网络即该过程的反应网络. 计算机辅助反应构建辅助用户应用其所掌握的反应位点及反应规则, 通过迭代自动进行反应的生成、原料及产物的匹配等工作. 值得指出的是, 反应网络自动生成的前提是研究者需要对加工工艺所涉及的化学本质已经有足够的了解, 分子管理平台并不能自动推理过程的反应机理.

反应的本质是反应物中原子间连接键的断裂与重新生成, 以键电矩阵形式表述, 则为矩阵中元素值的改变. 如何通过矩阵分析获得合适的反应位点信息, 并对矩阵进行操作是从键电矩阵层次进行反应网络自动构建的关键. 如前所述, 在大部分石油加工过程中, 键电矩阵对于用户并不友好. 本课题组过去的开发实践也表明, 由于键电矩阵的抽象性, 用户直接编写键电矩阵分析代码往往耗时较长且极易产生错误. 由于结构单元在化学上的直观性, 我们开发的软件平台提供了在结构单元层次的反应规则指定并在键电矩阵层次进行反应操作的混合式反应网络自动生成方法.

图12以加氢过程中一个三环芳烃的芳香环的部分饱和为例展示反应规则的制定、应用及其在结构单元层次和键电矩阵层次所进行的操作. 稠环芳烃饱和时, 会发生芳香环部分饱和, 通过加成4个氢原子(或直观表示为两个H_2), 饱和两个双键, 使一个芳环转化成为

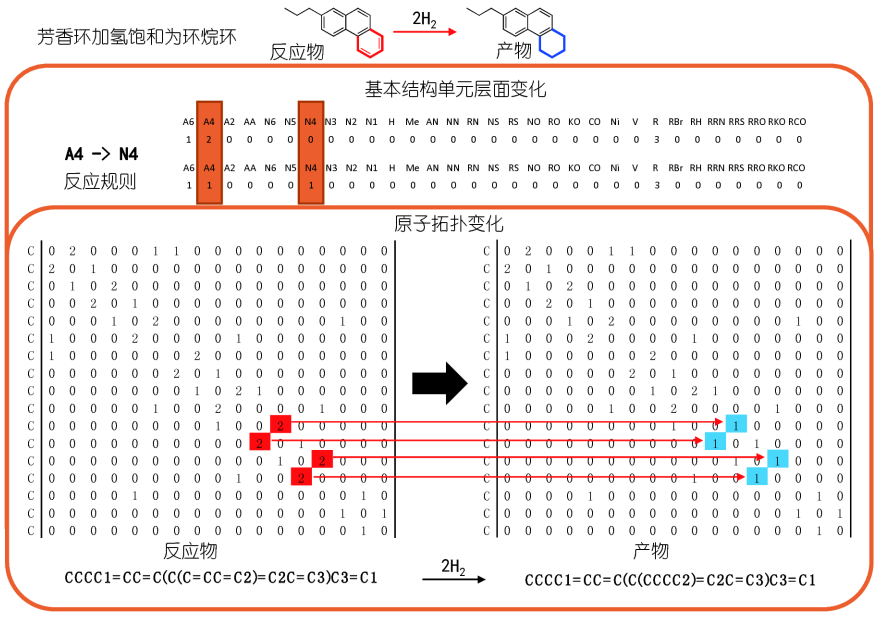

图 12　基于结构单元及键电矩阵的自动反应生成(网络版彩图)

部分饱和的环烷环. 该反应的位点为稠环芳烃中芳香环在边界的4个芳香碳, 反应的规则是将4个芳香碳间存在的两个双键饱和为两个单键. 在结构单元层面, 可以非常方便地编写该反应规则. 其可以表示为一个A4结构单元转化为一个N4结构单元, 该规则既含有反应位点信息(A4), 又含有反应变化信息(A4→N4), 在化学上非常直观. 当指定了反应规则后, 反应网络自动构建模块会寻找含有A4单元的分子, 并将其转化为N4单元, 循环迭代直至体系中不再产生新的分子. 在结构单元层上, 主要产生的是结构单元向量的变化, 之后通过结构单元组合计算, 可以得到反应物和产物对应的键电矩阵. 从图12中可以看出, 这相当于进行了键电矩阵的反应位点搜索, 并对其进行了对应的操作(两个双键转化为单键). 该方法既保留了反应过程化学的直观性, 又避免用户直接操作复杂的键电矩阵, 不易产生错误.

编写不同分子类型及结构对应的反应规则, 利用分子管理软件平台将其应用到原料分子上, 即可得到其对应的完整反应网络. 为了让用户能够直观地观察反应网络, 分子管理软件平台还设置了自动反应网络可视化及分析模块. 图13展示了四环芳烃在加氢过程中的反应转化网络. 本文以加氢过程中烃类化合物主要涉及的四类反应规则为例, 简要地展示反应网络构建过程, 主要包括芳香环饱和、环烷环开环、侧链断裂及链烷烃断裂. 首先根据指定的格式编写反应规则, 在软件平台上应用反应规则后即可由单个输入分子获得其所有的反应产物信息及反应列表(图13(a)). 通过反应网络可视化模块可以将其进行可视化, 观察每个反应节点上的反应分子结构及反应类型(图13(b)). 从图13中可以直观地观察到该分子逐步进行芳环缩合、开环和断链等反应, 最终到生成C_2~C_4小分子的全过程, 既有助于检查反应规则编写的正确性, 也有助于理解分子在特性加工过程中的转化行为.

将所制定的反应规则直接应用于所有原料分子, 即可得到其对应的所有反应产物和反应. 反应网络自动生成模块会根据产物分子及反应的特征自动剔除或合并相同的产物和反应. 图14为将所编写的4个基本反应规则应用于减压馏分油(VGO)原料组成模型, 最终自动生成的复杂反应转化网络. 生成的加氢反应网络总计包括约1000个分子及2500个反应. 目前本课题组

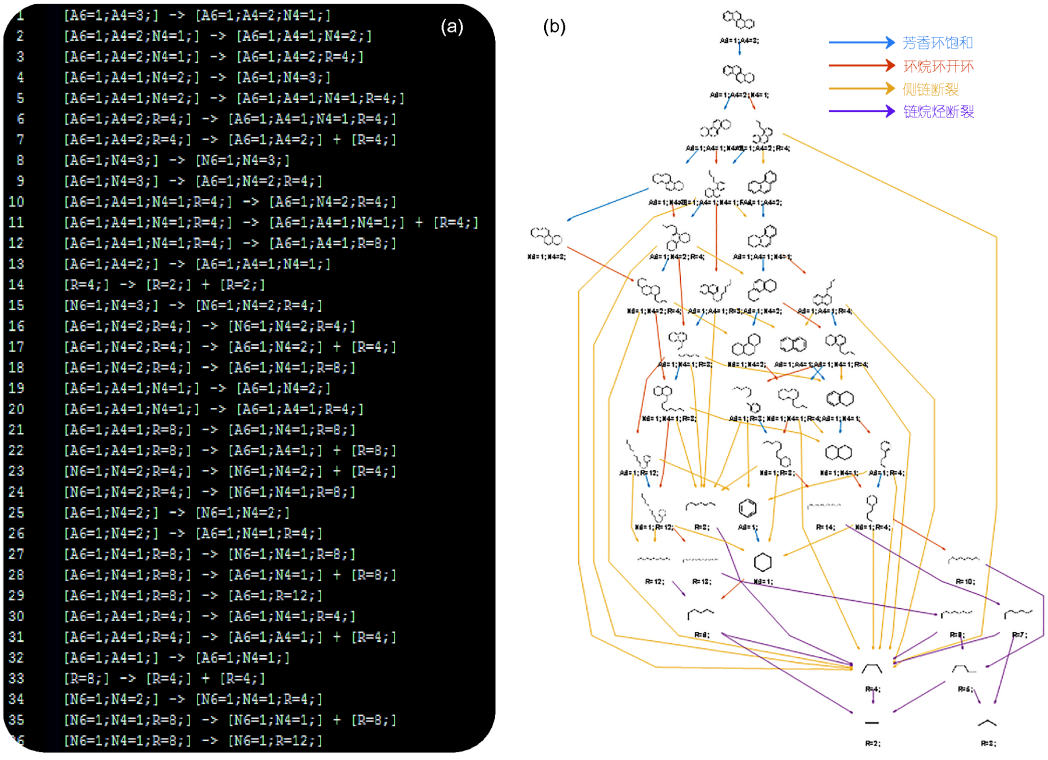

图 13 四环芳烃单体的加氢网络. (a) 结构单元形式表示的反应列表; (b) 软件生成的反应转化网络[35] (网络版彩图)

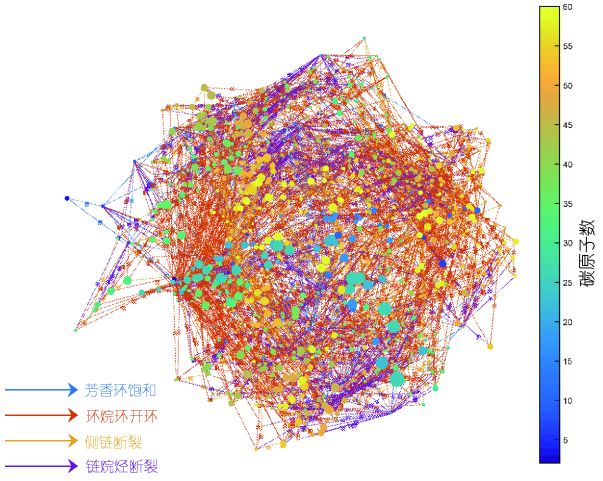

图 14　减压馏分油(VGO)加氢转化网络示意图[35]　(网络版彩图)

编写的反应网络自动生成模块具有较快的生成速度，在主流笔记本电脑上(Intel Core i7双核，8G内存)针对重油加氢体系，应用接近30个反应规则生成约两万个反应及其所涉及约6000个分子的结构及物性信息，总计需约15 min，满足模型开发过程中测试及调试的要求.

5.2　反应动力学模型自动生成及求解

通过反应网络自动生成模块获得反应网络后，需要将其转化成为相对应的数学表达式进行求解. 石油加工过程分子管理由于涉及反应数量过于庞大，反应网络需要采用计算机辅助方法构建. 同理，反应动力学模型代码也需要计算机自动分析反应网络生成. 分子管理软件平台内置了自动反应动力学模型编写器来进行相关代码的生成，并设置有相适应的模型求解器进行反应动力学模型参数的回归及在给定反应动力学参数情况下在指定反应条件的产物分布计算. 本质上其是一段用来自动编写代码的模块.

图15展示了反应网络到基元反应动力学模型的转换及求解过程. 通过上一步骤得到的反应网络及其反应列表被自动导入反应动力学模型编写器，根据采用的反应过程类型，生成对应的常微分方程(ODE)或代数微分方程(DAE). 反应模型生成器主要分析每个分子所涉及的反应，编写每个反应对应的反应速率方程的表达形式. 目前主要支持两种反应速率表达式，分

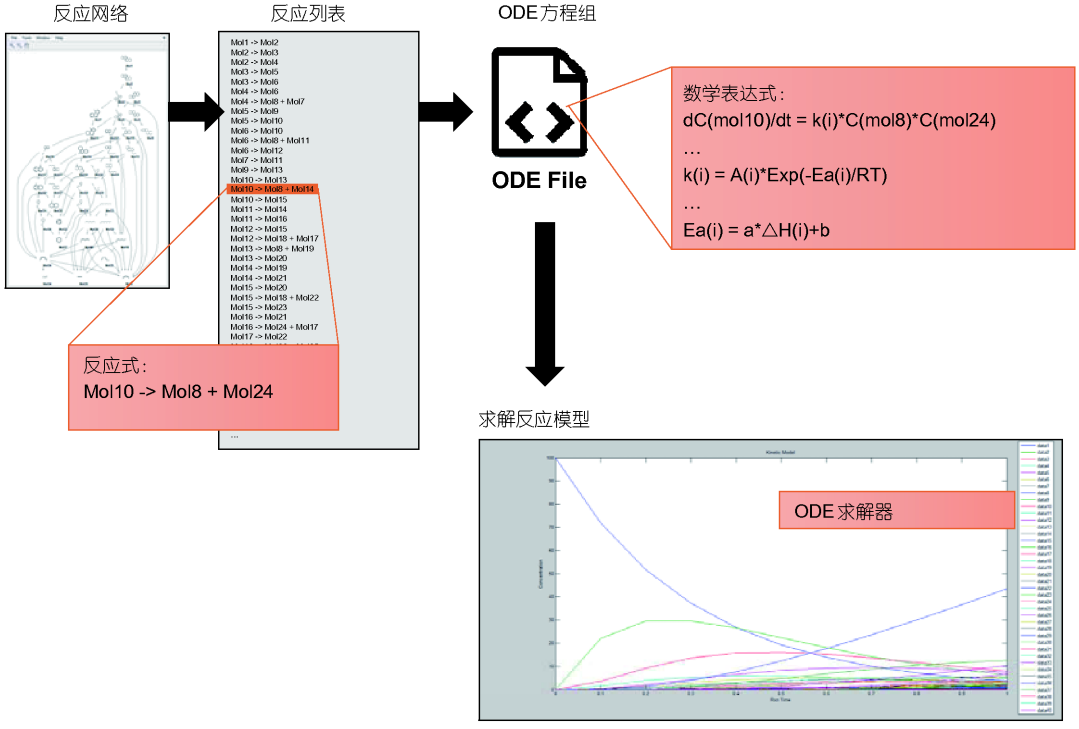

图 15　反应网络到基元反应动力学模型转换及求解(网络版彩图)

别是幂形式及Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)形式. 前者为传统阿伦尼乌斯方程的基元反应形式, 主要针对无催化剂的均相反应体系; 后者考虑了化合物在催化剂表面"吸附-表面反应-脱附"过程, 主要针对非均相催化反应体系. 由于石油加工过程涉及的反应较多, 参数回归时会产生过多待拟合参数, 反应动力学表达式生成时还需对待求解参数进行降维. 目前主要采用线性自由能(LFER)方式将同一反应类型反应的活化能与其反应焓变进行关联. 将数千个待求解反应参数转化为数十个待求解的LFER关系式的参数. 上述步骤中, 用户仅需指定体系的类型及参数降维的类型, 反应动力学模型编写器会自动进行所有相关文件的编写(及必要的编译), 反应动力学模型求解器能够自动识别反应动力学模型编写器编写的代码类型及待求解参数的类型和数目, 对全局优化引擎及ODE/DAE方程求解器进行自动设定.

尽管反应动力学模型编写器及求解器能够解决大部分代码生成问题, 但模型构建的研发人员依然需要针对模拟的加工工艺特点进行反应器模型的构建. 分子管理软件平台可以使研发人员摆脱分子层次冗余信息的烦恼, 从而更加专注于过程本质. 尽管分子管理软件平台内置了诸如平推流反应器等常见反应器类型, 但是尚无法满足石油加工领域中各式各样反应器的模型构建需求, 如在蒸汽裂解模型构建中需要考虑炉管构型及炉内温度分布的影响, 连续催化重整过程涉及4个体积不同催化剂活性不同的反应器, 重油催化裂化过程中需要考虑提升管的催化剂失活问题, 重油加氢过程需要考虑氢气在"气相-液相-催化剂表面"的传质问题. 我们认为, 这些模型构建所需要考虑的细节问题需要针对不同的过程进行单独分析, 在此部分分子管理平台保留了较大的可定义性. 分离模型目前可以拆解为不同单元操作进行模拟, 而反应器模型则需要分别进行针对性开发. 研发人员可根据过程特点, 通过编写合适的反应器模型并调用由分子管理软件平台生成的基础分子反应动力学代码, 得到更贴近反应工艺实际的工艺模型. 在分子管理软件平台的帮助 下, 本课题组目前已经构建了石脑油蒸气裂解、催化裂解、催化重整及重油固定床加氢等过程的反应器模型的原型, 并积极推进其他主要加工过程模型的构建.

图16以催化裂化油浆为例展示了重油加氢过程模型原型的构建结果. 首先使用第三部分和第四部分的技术构建催化裂化油浆分子组成模型, 生成总计约2000个代表性分子集及其在原料中含量. 之后编写了总计29条重油加氢过程中涉及的反应规则, 覆盖芳香环饱和、环烷环开环、侧链异构、环系异构及脱杂原子等主要反应机理. 将反应规则应用于所有原料分子后, 共生成包含约6000个分子及20000个反应的反应网络. 反应器模型选择滴流床反应器模型, 考虑氢气在液相传质及溶解过程, 基础反应模型选择LHHW模型, 针对表面反应和吸附过程分别按照分子结构进行参数降维, 最后对模型进行拟合及求解. 图16(a)中展示的是模型模拟值与中试实验值的分子类型含量对比, 可以看出两者具有较好的一致性. 模型同时能够预

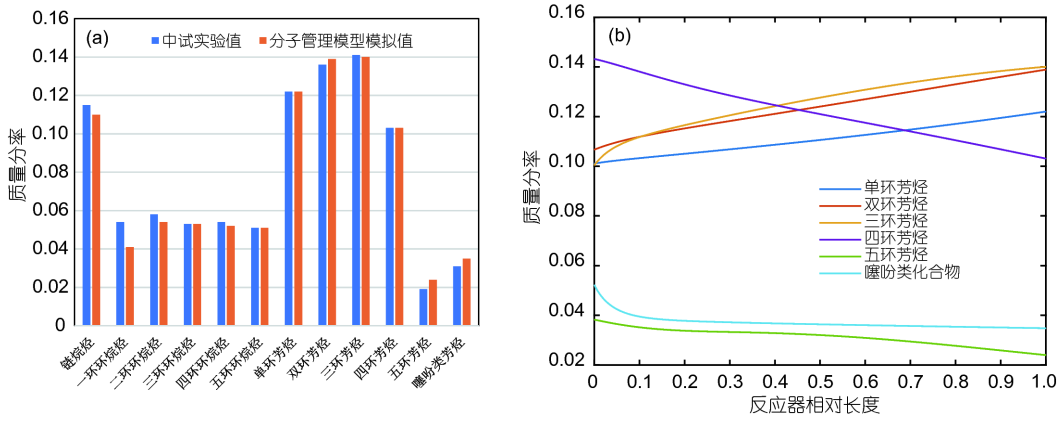

图 16 催化裂化油浆滴流床反应器建模结果. (a) 分子管理模型模拟值与中试实验值对比; (b) 模型预测的芳烃及噻吩类化合物在反应器轴向分布情况(网络版彩图)

测在反应器轴向长度内任一截面的组成信息，图16(b)展示了芳环及噻吩类化合物的含量变化.

6 结论与展望

石油加工过程模拟的发展催生了分子管理技术的出现, 即从分子层次认识石油组成及转化规律, 并进行模拟和管理, 实现高效精准的石油加工过程优化. 本文对石油加工过程分子管理技术进行了较为系统的描述，介绍了中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室在过去几年中投入大量精力所完成的基础性研究和技术成果，公开了分子管理技术开发所需要的底层软件平台功能、设计理念及实现方法，希望以此推动相关领域的学术研究及应用技术开发的快速发展. 分子管理软件平台提供的计算机辅助建模技术有助于研发人员快速进行模型构建.

目前，重质油国家重点实验室分子管理软件平台主要以类库的形式进行调用，尚处于测试阶段，供内部开发分子管理模型使用. 本课题组正积极开发软件界面，增强用户友好性，进一步丰富物性预测模型及内置反应器模型模板，预期将来能应用于更多石油加工过程的模型开发.

致谢 分子管理平台的开发得到了中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室师生的帮助和支持，在此感谢分子管理课题组研究生何杉、刘哲夫、蔡广庆、封松及马永建在代码编写及软件测试中的贡献.

参考文献

1 朱建业, 李有润. 化工进展, 1989, 1: 20–24
2 Berger RJ, Stitt EH, Marin GB, Kapteijn F, Moulijn JA. *Cattech*, 2001, 5: 36–60
3 Aris R, Gavalas GR. *Philos Trans R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1966, 260: 351–393
4 Weekman VW Jr. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1968, 7: 90–95
5 Weekman VW, Nace DM. *AIChE J*, 1970, 16: 397–404
6 Jacob SM, Gross B, Voltz SE, Weekman VW. *AIChE J*, 1976, 22: 701–713
7 Stangeland BE. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1974, 13: 71–76
8 John T, Wojciechowski B W. *J Catal*, 1975, 37: 240–250
9 Van Damme PS, Narayanan S, Froment GF. *AIChE J*, 1975, 21: 1065–1073
10 Sundaram KM, Froment GF. *Chem Eng Sci*, 1977, 32: 601–608
11 Sundaram KM, Froment GF. *Chem Eng Sci*, 1977, 32: 609–617
12 Sundaram KM, Froment GF. *Ind Eng Chem Fund*, 1978, 17: 174–182
13 Marin GB, Froment GF. *Chem Eng Sci*, 1982, 37: 759–773
14 Laxminarasimhan CS, Verma RP, Ramachandran PA. *AIChE J*, 1996, 42: 2645–2653
15 沙颖逊, 陈香生, 刘继绪, 翁惠新, 朱钟敏, 毛信军. 石油学报: 石油加工, 1985, 1: 3–15
16 刘继绪, 高富琴, 马振东, 沙颖逊. 石油炼制与化工, 1984, 12: 3–8
17 陈香生, 邓先樑, 居荣富, 沙颖逊. 石油炼制与化工, 1984, 11: 39–46
18 邓先梁, 沙颖逊. 石油炼制与化工, 1994, 25: 35–39
19 Quann RJ, Jaffe SB. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31: 2483–2497
20 Quann RJ, Jaffe SB. *Chem Eng Sci*, 1996, 51: 1615–1635
21 Ramage MP, Graziani KR, Schipper PH, Krambeck FJ, Choi BC. *Adv Chem Eng*, 1987, 13: 193–266
22 Wu Y, Zhang N. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 12773–12782
23 Mi Saine Aye M, Zhang N. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 6702–6717
24 Watson BA, Klein MT, Harding RH. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35: 1506–1516
25 Broadbelt LJ, Stark SM, Klein MT. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33: 790–799
26 倪腾亚, 刘纪昌, 沈本贤, 孙辉. 石油炼制与化工, 2015, 46: 15–22
27 沈本贤, 田立达, 刘纪昌. 石油学报(石油加工), 2010, 26: 218–225

28 田立达, 沈本贤, 刘纪昌. 石化技术与应用, 2012, 30: 285–293
29 祝然, 沈本贤, 刘纪昌. 石油炼制与化工, 2013, 44: 37–42
30 Nieto-Draghi C, Fayet G, Creton B, Rozanska X, Rotureau P, de Hemptinne JC, Ungerer P, Rousseau B, Adamo C. *Chem Rev*, 2015, 115: 13093–13164
31 Hukkerikar AS, Sarup B, Ten Kate A, Abildskov J, Sin G, Gani R. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 321: 25–43
32 Cai G, Liu Z, Zhang L, Zhao S, Xu C. *Energy Fuels*, 2018, doi: acs.energyfuels.7b04075
33 Liu Z, Zhang L, Elkamel A, Liang D, Zhao S, Xu C, Ivanov SY, Ray AK. *Energy Fuels*, 2017, 31: 5828–5839
34 Cui C, Billa T, Zhang L, Shi Q, Zhao S, Klein MT, Xu C. *Energy Fuels*, 2018, 32: 1525–1533
35 史权, 张霖宙, 赵锁奇, 徐春明. 石油科学通报, 2016, 1: 270–278

Development of petroleum refining molecular management modeling platform

Linzhou Zhang*, Zhengyu Chen, Wenjin Lyv, Kaiyu Li, Chen Cui, Quan Shi, Suoqi Zhao, Chunming Xu

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China
**Corresponding author (email: Lzz@cup.edu.cn)*

Abstract: In order to maximize the petroleum resource utilization in modern refineries, the molecular management of refining process becomes more and more popular. Molecular management model is built based on the molecular-level characterization, compositional modeling, phase behavior prediction and kinetic models development. The review discusses the concept of refining molecular management and the related research subjects. Our group has been working on developing practical molecular management technologies in the recent years and has built a software platform for the molecular-level model construction. The basic framework, modules and functions of the developed petroleum refining molecular management modeling platform are shown. The platform covers all aspects of molecular-level modeling of petroleum refining processes, including individual molecule generation, property prediction, composition model construction, automatic reaction network and kinetic model building.

Keywords: molecular management, petroleum refining, flowsheet simulation, kinetic modeling

doi: 10.1360/N032018-00019