

# 炼化分子管理技术：概念与理论基础

史权, 张霖宙, 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

\*通信作者, xcm@cup.edu.cn

收稿日期: 2016-06-02

**摘要** 基于对石油加工原料、产品性质和转化过程在分子水平上的深入认识, 优化石油加工过程的原料组合, 在分子尺度上对石油加工过程进行模拟和调控, 实现生产过程的分子管理(Molecular Management), 是当前石油加工技术开发的发展方向。本文讨论了石油加工分子管理的概念, 介绍了分子管理技术的几个基础理论问题, 包括分子组成的实验分析、分子组成的模型化、分子层次反应网络构建及求解方法; 简要介绍了分子管理技术的发展历史和技术现状; 讨论了分子管理的发展定位、技术路线, 最后根据实验分析技术和计算机运算能力的发展趋势对分子管理技术的发展前景进行了展望。

**关键词** 炼化优化; 分子管理; 分子炼油; 石油组学

## 1 分子管理的概念

### 1.1 “分子管理”与“分子炼油”及“石油组学”

近年来在石油化工行业出现几个热门的术语, 包括“石油组学”、“分子炼油”和“分子管理”等。这些概念在工业界和学术界常被提起, 被认为是石油化工行业的技术发展方向。以“分子炼油”为例(图1), 这一概念已经写入了许多大型炼化企业的工作计划中, 然而在实施过程中却遇到了很大困难, 从技术管理部门到生产一线, 难以形成明确的目标和具体的实施方案, 一个关键原因是“分子炼油”的概念并不明确。

“石油组学”在石油化学界具有相对明确的定义。与众多“组学”类似, 多数环境下强调其作为一种研究方法, 即从分子水平全面认识石油的化学组成, 研究分子组成与其物理性质与化学反应性能之间的关系。这一理念大概形成于20世纪90年代初期。Marshall和Rodgers在2004年<sup>[1]</sup>和2005年<sup>[2]</sup>发表了2篇学术论

文, 通过高分辨率质谱仪分析了石油的分子组成, 明确了“石油组学”(Petroleomic)这一术语。该术语近年来被广泛引用。

“分子炼油”这一术语具有广泛的社会影响, 但很难找到明确的学术定义, 在不同环境下存在不同的解释。可以理解为分子水平可控的炼油技术, 但由于缺少在“分子炼油”概念基础上明确的技术体现, “分子炼油”通常被认为是一种理念。

“分子管理”与“分子炼油”没有本质区别, 但提及这一概念时更多地将其与技术联系在一起, 即基于“分子管理”的炼油技术。因此可以将“分子管理”理解为“分子炼油”理念在技术层面的具体实施, “分子管理”是“分子炼油”的技术体现, 是“石油组学”在炼油化工过程中的实践。

### 1.2 分子管理的定义

分子管理是一个比较宽泛的概念, 其核心是从分子水平来认识及优化石油加工过程, 但是具体内容随

引用格式: 史权, 张霖宙, 赵锁奇, 徐春明. 炼化分子管理技术: 概念与理论基础. 石油科学通报, 2016, 02: 270-278

SHI Quan, ZHANG Linzhou, ZHAO Suoqi, XU Chunming. Molecular management for petroleum refining: Concepts and fundamentals.

Petroleum Science Bulletin, 2016, 02: 270-278. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.02.022

着石油化工产业的发展及生产需要而发展变化。从早期基于优化和计算机模拟的分子水平过程模型开发，延伸到调和及工艺开发等方面。分子管理涉及分析化学、分子模拟和分子转化过程的模拟，实施范围越来越广，其最终目标是实现对石油加工过程的全面优化。从应用层面来看，分子管理不单纯是一项技术，而是一个面向石油炼化全过程的整体优化解决方案，是炼油厂往智能化、集成化和高效化发展的必然方向。

本文将“分子管理”描述为：一种从分子水平实现石油化工整体增效的组合技术方案。主要内容包括：从分子水平认识石油化学组成，揭示分子组成与物理性质的内在关系，掌控分离及调和过程中分子走向与分布，把握化学加工过程的分子转化规律，实现分子

组成及转化规律的模型化，将基于分子组成的理论模型应用于炼化过程的决策优化、运营优化及生产优化等各个层面。

分子管理技术的实质是以分子组成与转化为基础的炼化优化技术，因此从广义上讲“分子管理”可以指从分子组成与转化层面理解和优化炼化过程的所有活动。如石油分子组成与转化机理；分离、调合过程中不同分子的走向与分布；加工过程的转化规律及基于分子组成理解的工艺开发；基于分子组成的催化剂设计与机理分析；生产过程中与油气化学组成相关的故障诊断等。

## 2 分子管理技术的理论基础

实现炼油过程的“分子管理”是一个理想目标，但是实施过程中有许多技术问题需要解决。主要包括：对石油分子组成的深入认识；分子组成的模型化；基于分子组成的过程模型开发；分子管理在过程化中的实施方法等。本节介绍分子组成与模型化的基础理论。

### 2.1 分子组成实验研究

对石油分子组成的深入认识是开发分子管理技术的重要理论基础，分子管理技术难以推进很大程度上归因于对石油分子组成的认识不足。石油分子组成曾经是分析化学的重要课题，但在 20 世纪 80 年代以后发展缓慢。受分析技术的限制，除了馏分油中的烃类，大部分极性或难挥发组分，以及馏分油中的微量杂原子化合物都没有得到深入表征。如图 2 所示，近年来

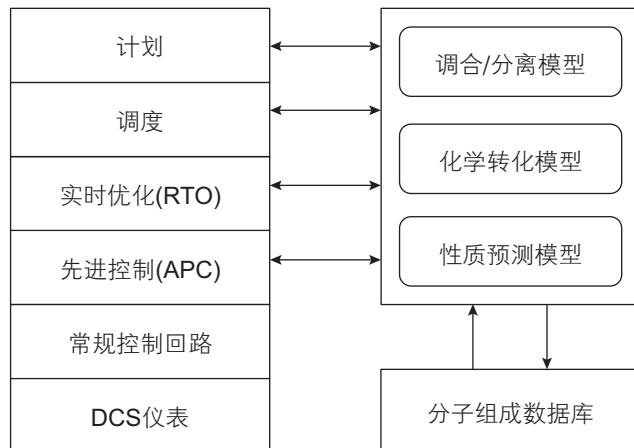


图 1 基于分子管理的生产优化示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molecular management based petroleum refining process optimization

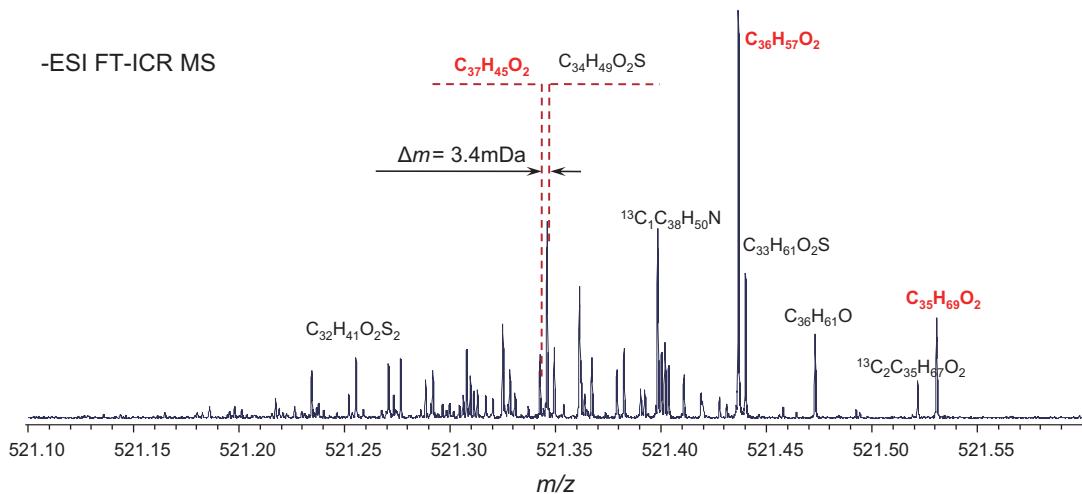


图 2 重质油高分辨质谱图片段<sup>[3]</sup>

Fig. 2 Mass spectral segment of a heavy oil obtained by negative ion electrospray (ESI) Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)<sup>[3]</sup>

初高分辨质谱结合新型常压电离技术为重质油分子组成分析提供了全新手段, 从分子水平揭示了重质油及石油中的胶质和沥青质等极性组分的化学组成<sup>[3]</sup>。

分子管理的核心是建立基于分子组成的过程模型。全面提供分子组成的定量分析数据是实现模型开发的基础。但是目前的技术水平还远未实现对石油分子组成的定量分析。除了对石脑油和汽油组分可以实现单体烃分析, 中间馏分油及更重组分只能通过分子族组成的形式表征其复杂的化学组成。而且目前的分析方法仅限于对烃类的分析, 受检测动态范围的限制, 馏分油中大部分含量较低的杂原子化合物并没有成熟的分析方法, 因此即使对于组成相对简单的馏分油, 目前也没有完整的分子组成分析方案。近年来高分辨质谱为石油分子组成提供了大量新信息, 证明重质油的分子组成远比馏分油复杂, 重质油分子组成及转化规律毫无疑问是近年来石油化学研究的热点, 然而几乎所有的研究仅仅提供定性结果, 极少涉及定量分析, 而后者正是分子管理技术开发的基础。

从石油的分子组成特点和目前的技术水平来看, 短期内不可能实现石油分子组成的精确定量分析。当前的任务是充分利用仪器分析手段, 开发和整合针对不同油品和不同类型化合物的各种分析方法, 建立一套完整的解决方案, 放宽定量的准确度要求, 在现有技术水平下, 实现涵盖全馏程范围和全部化合物类型的石油组分分子组成的定量分析。

## 2.2 分子组成模型化与性质预测

基于实验分析的石油分子组成信息固然重要, 但这些信息往往不能直接用于模型开发, 主要原因有: (1)实验分析难以提供完整的分子组成数据; (2)分子组成信息不能被计算机语言有效识别; (3)过于详细的分子组成信息不适合进行大规模反应模型构建。基于以上原因, 分子管理在实施过程中的首要技术问题是分子组成的模型化, 即通过有限的实验测试数据, 根据油品的宏观性质, 建立虚拟分子集, 该分子集需要通过合适的计算机表达方式, 表示不同分子组成与结构信息, 在不损失关键组成和结构信息的基础上尽可能压缩分子集的规模以便进行性质预测及过程模型开发。

理想的分子集能够通过有限的分子数量反映油品的特征分子组成, 并由这些分子的组成结构特征预测油品的物理性质, 基团贡献性质预测是目前最常用的方法。要达到这一目的, 需要解决好分子组成及结构在计算机存储中的表达, 并且建立准确结构组成与物理性质的关联模型。性质预测模型的开发建立在大量

的组成与性质数据基础上, 然而一旦建立起可靠的性质预测模型, 分子组成的实验分析将不再重要。实际应用中, 分子集一般通过预设组成, 根据物理性质验证假设构建方法的正确性。

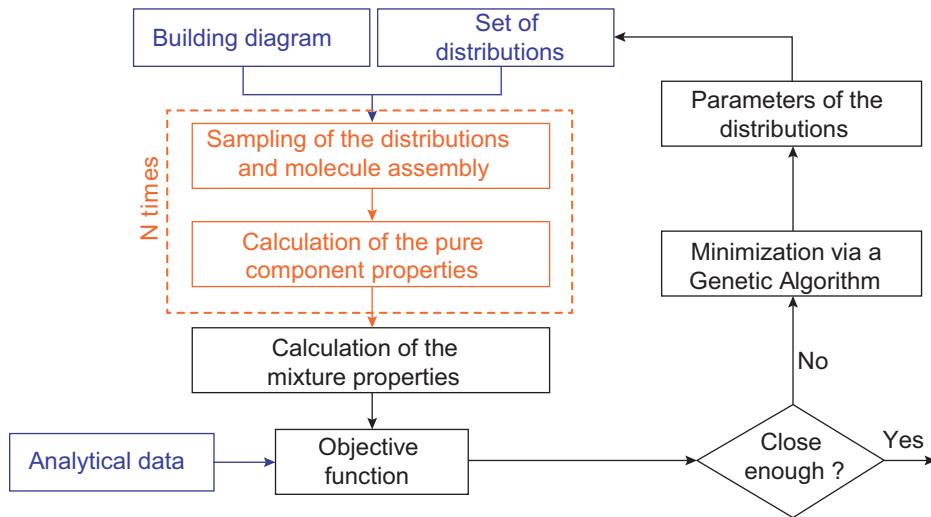
分子集构建的一般方法是, 依靠现有的石油化学知识, 设定一定的构造法则或者计算法则, 通过计算的方法及实验测得的宏观性质去推测石油的分子组成, 根据实验分析结果, 通过一定的集总或者归类方法将分子的总种类限定在一定的范围之内。石油中分子结构基团并不是孤立存在的, 而是连续分布的, 并且符合一定的分布函数规则, 这种连续性既包括芳香环系的数量, 也包括相同芳香环体系下侧链的长度分。石油连续体的概念一方面使轻馏分的分析结果能够外推到难以检测的重质馏分中, 另外也使得许多统计学的概念和算法可以应用到石油分子组成的研究之中。

分子构建技术是分子管理技术的基础, 它把已有的实验分析数据转化成详细的分子组成信息, 这项技术并非替代分析技术, 而是弥补分析技术的不足。石油分子构建已经具有较好的理论基础, 蒙特卡洛抽样法和最大信息熵法在实践中经常组合使用, 可以应对大部分体系。图 3 是一个典型的分子集构建流程示意图<sup>[4]</sup>。分子构建技术的发展趋势是引入更多的分析数据, 同时改进算法, 提高构建效率。

## 2.3 分子层次反应网络构建及求解方法

反应网络是反应体系所能发生反应的集合。反应网络构建是基于分子组成数据库, 通过计算机辅助的方法来构建反应系统可能发生的反应。因为整个系统都有明确的化学意义, 所以反应系统的信息是可积累的。该方法可以利用模型化合物的实验以及量化计算结果, 直接预测已知原料分子组成体系的反应结果。其核心包括反应网络的构建以及反应网络动力学参数的求解。

由于存在不同反应类型以及不同的反应路径, 即使是简单分子的反应过程模拟也需要处理大量的中间产物、最终产物和反应路径。石油分子组成复杂, 同样的分子既是原料, 也可能成为中间物出现在反应路径的中间节点上, 还可能成为最终产物。对石油加工过程的模拟最终演化成为处理复杂庞大的反应网络问题。虽然石油馏分反应复杂, 但对于具体的反应体系, 其发生的反应是有规律可循的。例如, 对于碳正离子, 其反应主要包括氢转移、甲基转移、 $\beta$ 键断裂、支链化、质子化、去质子化、烷基化、环化和缩合等等过程。另外, 针对相应的加工过程, 有些反应机理可以

图 3 分子集构建流程示意图<sup>[4]</sup>Fig. 3 Flow diagram of the stochastic reconstruction method<sup>[4]</sup>

进行适当的简化。总之，石油馏分的反应体系，既有其复杂性，又有其规律性。

根据构建选用的反应规则不同，可以分为机理层面构建和路径层面构建。根据构建所采用的算法不同又可以分为结构导向集总法(SOL)、基于分子同系物矩阵的构建方法和键电矩阵法等<sup>[5-11]</sup>。以SOL为例，该方法将反应过程转化成了对SOL向量的加减，各个向量有明确的结构意义，因而编辑反应规则变得十分容易。基于SOL的反应规则，分为反应规则判定以及反应物生成2部分。第1部分用于判定该化合物是否能参加反应；第2部分对反应物相应SOL向量进行代数操作。该方法最大限度地利用了石油分子的特征，且其算法易于实现。

反应网络构建的一个重要问题在于反应动力学参数的计算。因为无论是在构建过程中或者求解过程中，都需要对反应的过程进行相应的计算。而计算过程需要相应的反应动力学参数，某些体系甚至还需要吸附动力学参数。目前，按照反应动力学计算方法不同可以分为数据关联、量化计算和实验直接获得。由于反应体系异常复杂，实际应用中通常只能获得少量实验数据，因此动力学参数的求解通常需要关联方法或者量化计算。虽然随着计算机性能的长足发展，近年来量化计算的精度和效率都有大幅度的提高，但是仍然难以满足石油体系的计算需求。关联方法仍然是主要的实现方法，量化计算以及实验数据作为补充。

反应网络本质上由一系列常微分方程组成，反应动力学参数的求解过程本质上是一个数学问题。然而对于复杂的反应体系，如渣油加工过程，直接求解反

应网络难以实现。Klein研究组在渣油热解过程建模时，提出了ARM方法。该方法不是按照传统的反应网络求解过程进行计算，而是将所有的化合物切分成反应单元，通过对反应单元的计算，大幅减少待求解方程的数量<sup>[12-13]</sup>。因为石油分子的结构单元大都是重复的，单个石油分子种类很多，但如果拆分成小的片段，其数量将大幅减少。最后再依据相应的规则，将得到的产物碎片拼接成产物分子。IFP(法国石油研究院)提出了一种动力学蒙特卡洛法，并对渣油加氢过程进行了计算<sup>[4,14-15]</sup>。该方法又称为随机模拟算法，该算法通过2个随机数来决定反应的走向。第1个随机数用于选取接下来要发生的反应；第2个随机数用于决定选中反应的反应时间。通过不断的抽样，最终完成整个体系的反应网络求解。

图4是利用重质油国家重点实验室开发的反应网络生成器自动生成的化合物屈的加氢反应网络模型。图5是减压馏分油烃类转化反应的网络关系图。

### 3 炼化分子管理技术发展现状

Exxon Mobil公司在20世纪80年代中期开始规划和构架分子管理技术的研究开发，早在1992年就提出了用于原料和产品性质预测的结构导向集总模型，将其用于石油加工过程的模拟，并于2002年启动实施了石油加工过程的分子管理项目，成立了一个由诸多专家组成的研究小组，分析了不同原油的分子结构集总，建立了相应的反应动力学模型，并将这些模型与生产调度系统和在线控制系统相结合，可为准确选择原料、

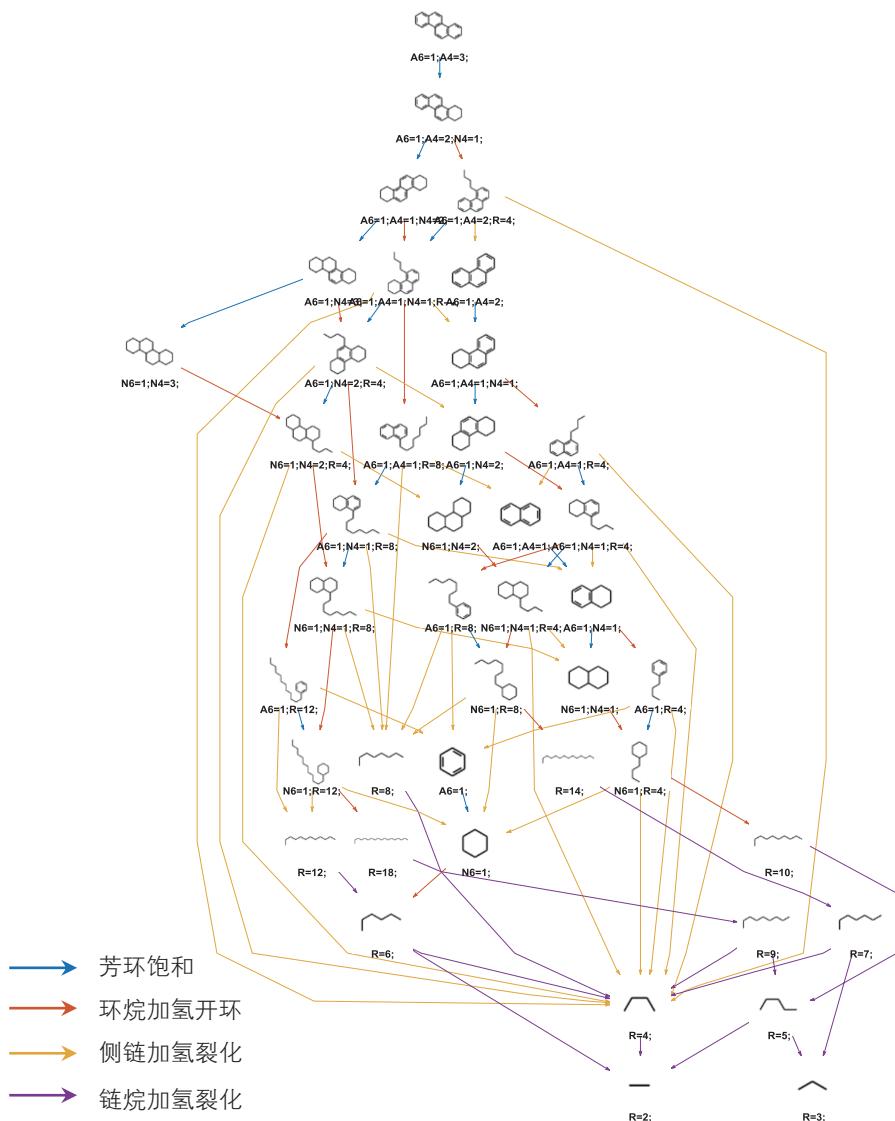


图4 屈的加氢转化反应网络示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the hydrocracking reaction network of chrysene. The diagram was generated by a home-developed reaction network generator software

优化加工流程和产品调和方案以及优化整个供应链提供指导<sup>[9,16]</sup>。

特拉华大学(University of Delaware)的Klein研究组早在20世纪90年代就开始研究从分子层次进行石油的组成模型和动力学模型的构建,提出了蒙特卡罗法分子构建和线性自由能组织反应网络等重要思想,并在自动分子拓扑识别和计算机辅助反应网络构建等领域做出了重要的贡献。目前该研究组致力于自动模型构建程序KMT软件包的开发并将模型应用于煤和生物质燃料加工模拟等新领域<sup>[17-20]</sup>。IFP在2000年以后发表了大量石油分子组成和分子管理技术的文章,覆盖了汽油、柴油、减压馏分油和渣油等主要馏分的催化

裂化、重整和加氢等主要反应过程<sup>[4,21-23]</sup>。曼彻斯特大学(University of Manchester)的过程集成中心提出了分子类型同系物矩阵(MTHS)的管理框架<sup>[24-25]</sup>。MTHS及其改进版本被成功应用于汽油和柴油加工过程的分子管理,在此基础上,过程集成中心成功地在工业上实现了分子层面的汽油重整和调和过程的模拟优化。由于分子管理在装置运行和油品调和方面显示出的巨大优越性,大型石油公司与科研单位合作在生产过程中引入分子管理。如BP与Klein小组合作构建自己的石油组成模型。日本石油研究中心(JPEC)也在近几年引入KMT软件包开始进行分子层次的模型构建。

中国石化多年来一直非常重视“分子炼油”的理

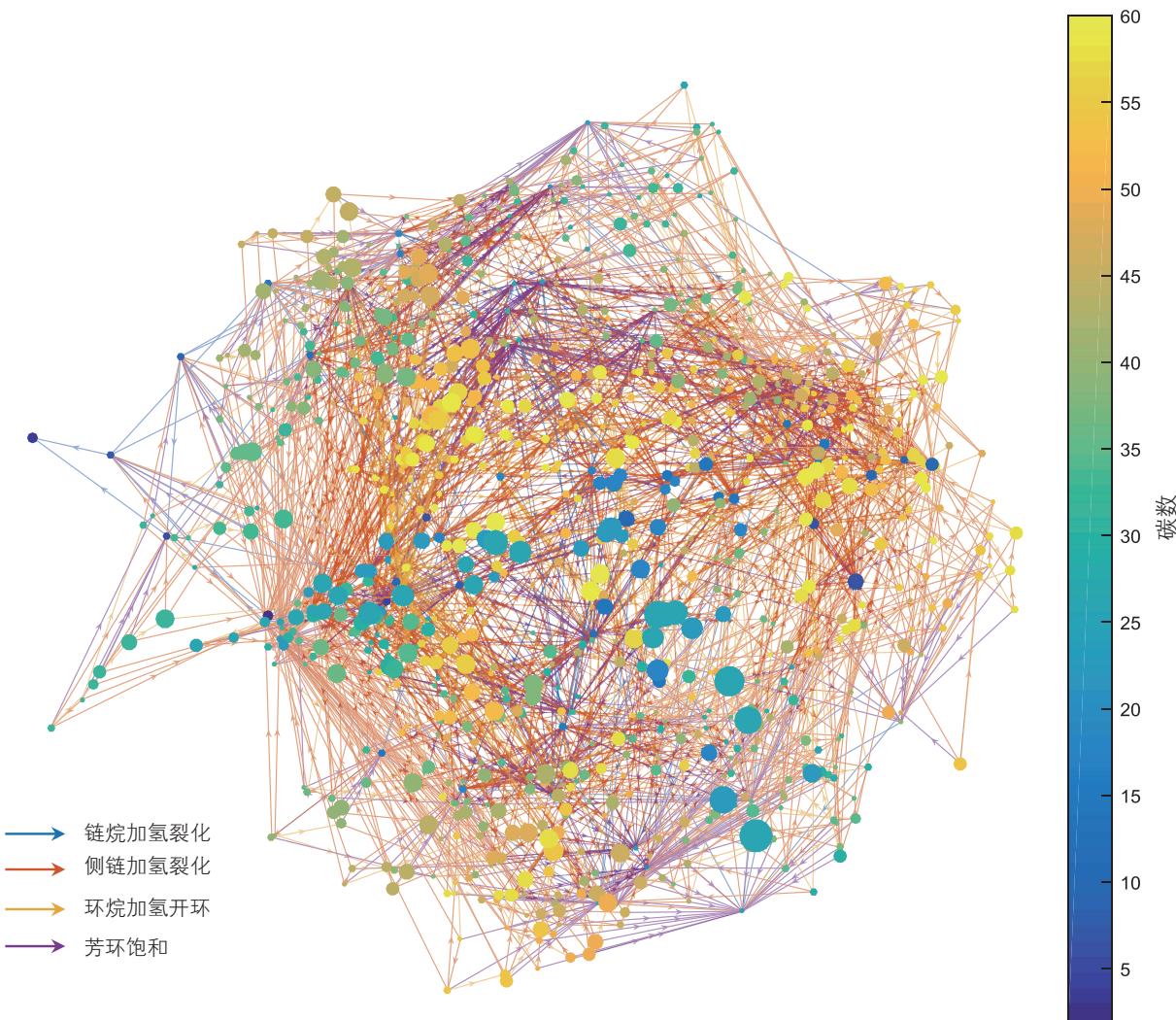


图 5 减压馏分油烃类转化反应网络关系示意图

Fig. 5 Visualization of the reaction network of hydrocracking transformation of a vacuum gas oil. The diagram was generated by a home-developed visualization software, which contained 1 000 molecules and 2 500 reactions

念与技术。镇江石化等炼化企业积极推进分子管理技术的应用。中国石油化工科学研究院在过去的10年中开发了一系列针对石油分子组成的分析方法，为分子管理技术开发提供了重要的方法与数据基础<sup>[26]</sup>。华东理工大学的石油加工研究所在石油分子管理方面进行了多年的研究，开发了分子层面的重油焦化和重油催化裂化等模型。经过多年积累，提出了“基于分子管理的炼化技术(分子炼油)”的理念，并与中国石油化工科学研究院共同完成了“石油资源高效利用的绿色可持续化学”国家重点基础研究发展计划(973)课题。中国石油近年来开始开展的分子管理的相关科研工作，与中国石油大学(北京)合作，在重质油分子组成表征方面开展基础性研究工作，从分子层次深入认识重质油组成，研究杂原子化合物组成与转

化规律，开发出了通过原料组成预测重质油热转化产物中杂原子化合物组成的模型软件。中海油的炼化业务起步较晚，但在分子管理技术开发方面具有很好的基础，目前正在从企业和炼厂层面快速推进相关技术的应用<sup>[27]</sup>。中国石油大学(北京)提出“分子组合与加工”(Molecular Combination and Conversion)概念，与特拉华大学合作，重新构建了重质油分子表征模型<sup>[28]</sup>。

为了实现更为先进的过程控制及装置优化，流程模拟及优化技术公司开始逐步引入分子管理技术。由于原料的复杂性，传统流程模拟软件对于石油原料的描述基本都采用虚拟组分法及集总方法，这些方法在准确模拟反应过程及产品性质上存在较大缺陷。为了更好地描述反应过程，Invensys近期开始将分子信息

集成到旗下的过程模拟软件中。Invensys 与 ExxonMobil 具有长期的合作伙伴关系，双方在签署了企业级别合作的基础上，Invensys 得到使用 ExxonMobil 基于 SOL 框架的部分石油工艺过程模型的权限。作为世界上最大的流程模拟软件供应商，Aspen Tech 选择了石油原料组成的分子描述方法作为分子管理技术开发的切入点。目前 Aspen Tech 完成了石油分子基本单元的定义、结构单元分布函数的确定、分子物性方法的估算以及基于宏观性质的分子组成反演等系列技术开发，并将其集成到其旗下最新版本的 Aspen Hysys 流程模拟软件中。通过该技术，Aspen Hysys 软件能够在给定常规原油表征数据的基础上，计算得到原油详细分子组成及大部分关键性质。石化盈科与英国的工艺集成公司合作开发了从分子层次指导油品离线软件 PBO。该软件采用了 MTHS 技术作为底层，通过准确模拟调和组分性质的非线性特征，达到更好的调和精度。该软件 2010 年 11 月在炼化企业投入使用，对于辛烷值的预测精度控制在 0.3% 以内，实现较大经济收益。分子管理技术目前已经工业界产生较大影响，尽管当前商业软件主要还是以传统方法为主，但是在可预见的未来，分子管理必然将成为行业标准。

#### 4 展望

原油供应的劣质化、原料来源的多元化和日益严格的环保要求，导致石油加工工业的利润大幅降低。发展基于分子管理的石油加工原料和产品性质预测方法，实现石油加工过程在分子水平上的模拟和调控，并将其与流程模拟软件、计划调度系统和实时优化系统集成，为石油加工过程准确选择原料、优化加工过

程和产品调和和最大化生产高附加值产品提供准确预测，从而实现石油加工过程的重构和供应链的优化。这对提高日趋摊薄的石油加工过程的边际利润和实现可持续发展具有重要的意义。开发分子管理技术是炼化企业实现持续发展的必然方向。

分子管理的理念需要通过具体的技术落实到生产实践中，但是不应过分强调其“新技术”特性。炼化企业买入的是分子，卖出的也是分子，现有石油加工过程实质上都是通过对分子或原子的重组实现企业的经济效益的。分子管理的实施应该建立在现有加工过程的基础上，即从分子水平实现炼化过程的深度优化。实现这一目标是一个相对漫长的过程，需要奠定扎实的基础理论和方法基础，应分阶段、分步骤地推进到整个炼化过程中去。脱离实验数据，过分依赖理论模拟，以及绕开分子组成的集总模型，单纯在分子管理的概念下进行技术开发，都是对技术发展方向的误导，不仅难以形成可靠的技术，还将影响对分子管理技术发展的信心。

近年来色谱和质谱等分析技术发展迅速，解决了石油分子组成分析中的许多技术难题，可以对大部分化合物进行检测。分析对象涵盖所有石油组分，检测动态范围超过 6 个数量级，有条件建立面向全组分分析的定量分析方法。计算机技术的发展为大规模计算提供了条件，基于数万分子集总的性质与反应计算已经可以在普通计算机上完成。另一方面基于宏观性质的炼化优化方法理论已经在多个层面得以实施，其提供的方法框架为实施分子管理提供了方便的技术平台。分子管理技术目前进入了一个快速发展时期，大型石油公司应该建立合理的发展战略，有计划地积极推动分子管理理念在整个炼化过程的实施。

#### 参考文献

- [1] MARSHALL A G, RODGERS R P. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2004, 37(1): 53-59.
- [2] RODGERS R. P, SCHAUB T M, MARSHALL A G. Petroleomics: MS returns to its roots[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(1): 20A-27A.
- [3] 史权, 张亚和, 徐春明, 等. 石油组分高分辨质谱分析进展与展望[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(5): 694-700. [SHI Q, ZHANG Y H, XU C M, et al. Progress and prospect on petroleum analysis by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry[J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2014, 44(5): 694-700.]
- [4] DE OLIVEIRA L P, VERSTRAETE J J, KOLB M. Molecule-based kinetic modeling by monte carlo methods for heavy petroleum conversion[J]. *Science in China: Chemistry*, 2013, 56(11): 1 608-1 622.
- [5] BROADBELT L J, STARK S M, KLEIN M T. Computer generated pyrolysis modeling: On-the-fly generation of species, reactions, and rates[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, 33(4): 790-799.
- [6] BROADBELT L J, STARK S M, KLEIN M T. Computer generated reaction networks: On-the-fly calculation of species properties using computational quantum chemistry[J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(24, Part 2): 4 991-5 010.
- [7] WU Y, ZHANG N. Molecular characterization of gasoline and diesel streams[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010,

- 49(24): 12 773-12 782.
- [8] QUANN R J, JAFFE S B. Structure-oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(8): 1 800-1 800.
- [9] QUANN R J, JAFFE S B. Structure-oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(11): 2 483-2 497.
- [10] ZHANG Y. A molecular approach for characterization and property predictions of petroleum mixtures with applications to refinery modelling[D]. Manchester: The University of Manchester, 1999.
- [11] PENG B. Molecular modelling of petroleum processes[D], University of Manchester, 1999.
- [12] WEI W, BENNETT C A, TANAKA R, et al. Computer aided kinetic modeling with KMT and KME[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(4): 350-363.
- [13] CAMPBELL D M, BENNETT C, HOU Z, et al. Attribute-based modeling of resid structure and reaction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1 683-1 693.
- [14] DE OLIVEIRA L P, VERSTRAETE J J, KOLB M. Simulating vacuum residue hydroconversion by means of monte-carlo techniques[J]. *Catalysis Today*, 2014, 220-222(0): 208-220.
- [15] DE OLIVEIRA L P, VERSTRAETE J J, KOLB M. A Monte Carlo modeling methodology for the simulation of hydrotreating processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207-208(0): 94-102.
- [16] QUANN R J, JAFFE S B. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(10): 1 615-1 635.
- [17] NEUROCK M, LIBANATI C, NIGAM A, et al. Monte Carlo simulation of complex reaction systems: Molecular structure and reactivity in modelling heavy oils[J]. *Chemical Engineering Science*, 1990, 45(8): 2 083-2 088.
- [18] TRAUTH D M, STARK S M, PETTI T F, et al. Representation of the molecular structure of petroleum resid through characterization and monte carlo modeling[J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(3): 576-580.
- [19] JOSHI P V, FREUND H, KLEIN M T. Directed kinetic model building: Seeding as a model reduction tool[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(4): 877-880.
- [20] ZHANG L, HOU Z, HORTON S R, et al. Molecular representation of petroleum vacuum resid[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(3): 1 736-1 749.
- [21] BECKER P J, SERRAND N, CELSE B, et al. Comparing hydrocracking models : Continuous lumping vs. single events[J]. *Fuel*, 2016, (165): 306-315.
- [22] DUTRIEZ T, COURTIADE M, THI BAUT D, et al. Advances in quantitative analysis of heavy petroleum fractions by liquid chromatography-high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography: Breakthrough for conversion processes[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(8): 4 430-4 438.
- [23] DE OLIVEIRA L P, VAZQUEZ A T, VERSTRAETE J J, et al. Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to vacuum residues from different origins[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(7): 3 622-3 641.
- [24] MI SAINE AYE M, ZHANG N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(23): 6 702-6 717.
- [25] WU Y, ZHANG N. Molecular management of gasoline streams[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2009, 18: 749-754
- [26] 田松柏, 龙军, 刘泽龙. 分子水平重油表征技术开发及应用[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(2): 282-292. [TIAN S B, LONG J, LIU Z L. Development and application of analytical techniques on heavy oil at the molecular level[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2015, 31(2): 282-292.]
- [27] WU Q, WU J. Molecular engineering and molecular management for heavy petroleum fractions[C]. Beijing: The 9th Symposium on Heavy Petroleum Fractions: Chemistry, Processing and Utilization, 2016.

# Molecular management for petroleum refining: Concepts and fundamentals

SHI Quan, ZHANG Linzhou, ZHAO Suoqi, XU Chunming

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

**Abstract** The development of high resolution mass spectrometry as well as other analytical techniques in the past decade enable the better characterization of complex chemical constituents of petroleum. This spawned a field which contemplates the relationship between the molecular composition of a petroleum feedstock and its properties and reactivity. Recently, “molecular refining” and “molecular management” were proposed and extensively discussed for designing and optimizing petroleum processing operations at the molecular level. Molecular refining involves the implementation of petroleomics in the downstream petroleum industry, whereas molecular management is the technical implementation of the idea of molecular refining. We define molecular management as the integrated technology solutions for beneficiating of the whole petroleum refining process based on the understanding of chemical composition at the molecular level. Molecular management techniques involve: (a) characterization and understanding of petroleum chemical composition at the molecular level; (b) revealing the correlation between molecular composition and physical properties of petroleum and its fractions/products; (c) predicting and controlling the destination and distribution of molecules in the blending and separation processes; (d) understanding the conversion mechanisms of the chemical refining processes; (e) realizing the modeling of molecular composition and process simulation and (f) applying the molecular composition based theoretical models to decision-making optimization, supply chain network optimization, and operation optimization throughout the entire the petroleum refining process.

Three fundamental issues are introduced for the development of molecular management techniques: (1) the composition characterization based on instrumental analysis; (2) modeling of molecular composition and physical property prediction; (3) reaction network establishment and reaction kinetic parameters solution. Although significant progress has been achieved in the past decade in instrumental analysis, the compositional information from experiments still cannot completely meet the requirements of modeling development. The resolving power of mass spectrometry for heavy petroleum fractions and the ability to distinguish structural information of molecular isomers are the major challenges in the near future. For this reason, a molecule-based pseudo-component techniques a pragmatic approach to represent the feedstocks and products in petroleum refining process models. The modeling of molecular composition is critical for molecular management. Recently, physical property predication models have been successfully used for most petroleum fractions. One of the most significant challenges is to develop reaction models that include thousands of molecular components. More effort should be focused on the methodology and development of software tools for the automated construction, solution and optimization of detailed kinetic models.

A brief overview of the development of the molecular management in petroleum refining and its prospects are also discussed.

**Keywords** refining optimization; molecular management; molecular refining; petroleomics

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.02.022

(编辑 马桂霞)