

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.015

吴艳,朱肖曼.一种煤基油窄馏分折射率计算方法研究[J].洁净煤技术,2014,20(1):59-62.

一种煤基油窄馏分折射率计算方法研究

吴艳,朱肖曼

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

摘要: 为了考察寿德清-向正为关系式计算煤焦油及焦油加氢产物窄馏分样品折射率的准确性,在通过分析大量样品和实验数据的基础上,对比了计算值与测定值之间的差异。结果表明:计算中低温煤焦油窄馏分样品的折射率时,样品的计算结果与测定结果相差较大,寿德清-向正为关系式不可直接用于计算煤焦油窄馏分折射率;用寿德清-向正为关系式计算两种焦油加氢产物窄馏分样品的分子量时,样品的计算结果与测定结果较接近,对焦油加氢产物B样品来说,两种方法的平均误差为0.27%,均方差为0.34%;对焦油加氢产物C样品来说,两种方法的平均误差为0.21%,均方差为0.32%。寿德清-向正为关系式可直接用于计算焦油加氢产物折射率。

关键词: 煤基油;窄馏分;折射率

中图分类号: TQ529.1; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2014)01-0059-04

Refractive index calculation method of coal-derived oil narrow fraction

WU Yan ZHU Xiaoman

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Investigate SHOU Deqing - XIANG Zhengwei empirical formula in refractive index calculation of coal-derived oil narrow fraction based on the comparison of a great deal of experimental oil samples and their refractive index. Compare the calculated values and measured values. The results show that for medium-low temperature coal tar narrow fraction, there is a notable difference between the calculated value and measured value, so the SHOU Deqing - XIANG Zhengwei empirical formula is not suitable for the fraction. When calculating the molecular weight of two kinds of coal tar hydrogenation products, the SHOU Deqing - XIANG Zhengwei empirical formula is suitable. For coal tar hydrogenation product B, the average error is 0.27 percent, mean square deviation is 0.34 percent. For coal tar hydrogenation product C, the average error is 0.21 percent, mean square deviation is 0.32 percent. SHOU Deqing - XIANG Zhengwei empirical formula can be used to calculate refractive index of coal-derived oil narrow fraction.

Key words: coal-derived oil; narrow fraction; refractive index

0 引言

煤焦油是煤炼焦、煤气化、褐煤提质等工艺过

程的主要副产物,由于原有加工方法落后,大量煤焦油作为燃料被直接烧掉^[1-2],近年来加氢处理工艺开始应用于煤焦油生产轻质油品^[3-13],预计每年

收稿日期: 2013-12-04 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B04)

作者简介: 吴艳(1982—),女,江苏如皋人,从事煤焦油加氢、煤油共炼、煤液化等方面的研究。E-mail: wuyan820407@163.com

有 600 万 t 煤焦油作为加氢原料生产汽油、柴油,这对替代中国部分石油资源具有重要意义^[14]。

焦油及焦油加氢裂化产物称为煤基油。煤基油品一般链烷烃含量较低,芳烃、环烷烃含量较高,S、N、O 杂原子多^[15-16]。由于煤基油组成性质与石油基油相差较大,在科学研究中,石化的分析方法或经验公式对煤基油并不完全适用,这就要求研究者在使用石油标准或经验式研究煤基油时需更加谨慎,如果有大量具有代表性数据,可对现有方法适用性进行考察。

煤焦油及加氢产物均是十分复杂的混合物,深入研究其化学组成和结构,对煤焦油的合理加工利用具有十分重要的意义。折射率是光在真空中速度和在物质中速度之比,以 n 表示。折射率只与被测物质的化学组成和密度有关,因而测定煤基油的折射率可反映样品性质和化学组成。

在生产和科研中,一般使用阿贝折光仪测定 20 °C 下油品折射率,对于较重的馏分,即 20 °C 下为固态的样品,需在 70 °C 下测定折射率。对于在 70 °C 下呈固态的样品,可以按照经验式对折射率进行计算。

寿德清-向正为提出的折射率计算经验式适用于国产原油直馏馏分和催化裂化、焦化馏分^[17],煤基油与上述油品在结构和性质上存在较大差异,利用该经验式计算煤基油的研究还未见报道。本文研究寿德清-向正为关系式对煤焦油及焦油加氢产物的适用性。

将 3 种煤基油进行实沸点蒸馏,切割为多个窄馏分样品,对其分子量进行测定和计算,通过比较测定结果与计算结果差值,考察寿德清-向正为关系式计算煤焦油及焦油加氢产物折射率的准确性。

1 实验

1.1 实验样品

实验用原料是典型的中低温煤焦油 A,中低温煤焦油加氢产物 B 和高温煤焦油加氢产物 C。选用的样品为 A、B、C 经过精密蒸馏切割的窄馏分样品,煤焦油窄馏分样品 20 个,焦油加氢产物窄馏分 42 个,共计 62 个。

1.2 分析方法

对所取的煤焦油窄馏分和加氢产物窄馏分样品进行密度、折射率分析。密度分析执行 GB/T

1884—2000《原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)》^[18]和 GB/T 2540—1981《石油产品密度测定法(比重瓶法)》^[19],折射率分析执行 SH/T 0724—2002《液体烃的折射率和折射色散测定法》^[20]。

折射率受温度的影响为温度升高折射率减小。可用式(1)从温度为 t_0 时测得的折射率 $n_D^{t_0}$ 估算温度为 t 时的折射率 n_D^t :

$$n_D^t = n_D^{t_0} - \gamma(t - t_0) \quad (1)$$

对于一般油品,常在 20 °C 下测定其折射率 n_D^{20} ;对于含蜡较多、熔点较高的油品,则须在 70 °C 下测定其折射率。本文对 300 °C 以上的窄馏分均在 70 °C 下测定折射率,然后按照公式(1)换算为 20 °C 下的折射率。对于 70 °C 温度下呈固态的样品,由于无法进行折射率测定,故不提供测定数据。

1.3 计算方法

寿德清-向正为提出下列经验式,对于国产原油直馏馏分和催化裂化、焦化馏分的折射率计算可取得较准确的结果。

$$n_D^{20} = 0.520545 + 0.854754\rho + \frac{0.193995}{\rho} \quad (2)$$

式中 ρ 为馏分油 20 °C 时的密度 g/cm^3 。

2 结果与讨论

分别用阿贝折光仪和寿德清-向正为关系式测定和计算了一种煤焦油和两种焦油加氢产物共 41 个窄馏分样品的相对分子质量。表 1 和表 2 为煤焦油 A 窄馏分切割方案,表 3 和表 4 为 3 种煤基油窄馏分样品的折射率分析结果。

表 1 煤焦油 A 窄馏分切割方案

煤焦油 A	馏分范围/°C	煤焦油 A	馏分范围/°C
A-1	<170	A-11	350~370
A-2	170~190	A-12	370~390
A-3	190~210	A-13	390~400
A-4	210~230	A-14	400~415
A-5	230~250	A-15	415~430
A-6	250~270	A-16	430~445
A-7	270~300	A-17	445~460
A-8	300~320	A-18	460~475
A-9	320~340	A-19	475~490
A-10	340~350	A-20	490~500

表2 焦油加氢产物 B 和 C 窄馏分切割方案

加氢产物 B	馏分范围/℃	加氢产物 C	馏分范围/℃
B-1	<145	C-1	<145
B-2	145~170	C-2	145~170
B-3	170~190	C-3	170~190
B-4	190~210	C-4	190~210
B-5	210~230	C-5	210~230
B-6	230~250	C-6	230~250
B-7	250~270	C-7	250~270
B-8	270~300	C-8	270~300
B-9	300~320	C-9	300~320
B-10	320~340	C-10	320~340
B-11	340~350	C-11	340~350
B-12	350~370	C-12	350~370
B-13	370~390	C-13	370~390
B-14	390~400	C-14	390~400
B-15	400~415	C-15	400~415
B-16	415~430	C-16	415~430
B-17	430~445	C-17	430~445
B-18	445~460	C-18	445~460
B-19	460~475	C-19	460~475
B-20	475~490	C-20	475~490
B-21	490~500	C-21	490~500

表3 煤焦油 A 窄馏分折射率

馏分范围/℃	折射率(20℃)	馏分范围/℃	折射率(20℃)
<170	1.4889	300~320	1.5715
170~190	1.5122	320~340	1.5815
190~210	1.5234	340~350	1.5817
210~230	1.5231	350~370	1.5819
230~250	1.5326	370~390	1.582
250~270	1.5389	390~400	1.5942
270~300	1.5551	400~415	1.6182

表4 煤焦油加氢产物 B 和 C 窄馏分折射率

馏分范围/℃	折射率(20℃)	
	B	C
<145	1.4270	1.4471
145~170	1.4558	1.4999
170~190	1.4995	1.5305
190~210	1.5183	1.5464
210~230	1.5239	1.5586
230~250	1.5296	1.5575
250~270	1.5401	1.5670
270~300	1.5551	1.5889
300~320	1.5695	1.6015
320~340	1.5828	
340~350	1.5882	
350~370	1.5962	
370~390	1.5912	
390~400	1.6022	
400~415	1.6145	
415~430	1.6286	
430~445	1.6324	
445~460	1.6348	

表5 为煤基油窄馏分折射率测定结果与计算结果对比。

表5 煤基油窄馏分折射率测定结果与计算结果对比

样品	误差/%	样品	误差/%	样品	误差/%
A-1	1.45	B-1	0.20	C-1	0.05
A-2	3.45	B-2	0.02	C-2	0.51
A-3	2.68	B-3	0.61	C-3	0.61
A-4	2.08	B-4	0.57	C-4	0.16
A-5	1.52	B-5	0.51	C-5	0.36
A-6	1.50	B-6	0.37	C-6	0.01
A-7	1.36	B-7	0.41	C-7	0.07
A-8	0.79	B-8	0.37	C-8	0.11
A-9	0.86	B-9	0.12	C-9	0.01
A-10	0.95	B-10	0.24		
A-11	1.43	B-11	0.06		
A-12	1.80	B-12	0.10		
A-13	1.30	B-13	0.07		
A-14	0.64	B-14	0.17		
		B-15	0.20		
		B-16	0.42		
		B-17	0.04		
		B-18	0.44		
平均误差/%	1.56	平均误差/%	0.27	平均误差/%	0.21
均方差/%	1.79	均方差/%	0.34	均方差/%	0.32

$$\text{误差} = \left| \frac{\text{实测值} - \text{计算值}}{\text{实测值}} \right| \times 100\%$$

$$\text{平均误差} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\text{实测值} - \text{计算值}}{\text{实测值}} \right| \times 100\%$$

$$\text{均方差} = \left\{ \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\text{实测值} - \text{计算值}}{\text{实测值}} \times 100\% \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

对表5 进行分析,可以看出如下规律:

1) 采用寿德清-向正为法计算该中低温焦油 A 窄馏分误差较大,误差为 0.64%~3.45%,平均误差为 1.56%,均方差为 1.79%。最大误差值出现沸点范围为 170~190℃,190~210℃,210~230℃,误差超过 2%。对中低温焦油来说,170~230℃是酚油馏分范围,由于酚类物质的存在,导致寿德清-向正为法计算值与测定值偏差较大。

2) 对中低温煤焦油加氢裂化产物 B 窄馏分分子量测定值与计算值进行对比,发现误差为 0.02%~0.61%,平均误差为 0.27%,均方差为 0.34%。沸点范围为 170~190℃,190~210℃,210~230℃。因其含有较多酚类物质,致使测定值与计算值相对误差稍大,高于 0.5%。对于其他窄馏分样品,两种方法的误差均低于 0.5%。表明对中低温煤焦油加氢裂化产物采用寿德清-向正为关系式计算折射率与测定值误差较小,可以用于计算其折射率。

3) 对于高温煤焦油加氢裂化产物 C 窄馏分折射率测定值与计算值的比较,发现误差为 0.01%~0.61%,平均误差为 0.21%,均方差为 0.32%。所有样品中只有 145~170℃和 170~190℃窄馏分的误差稍高,对于其他窄馏分,两种方法误差均低于 0.5%。经研究分析,145~170℃时,由于油品挥发太快导致测量不准,170~190℃时,由于含有酚类物质,使得测量结果与计算值误差稍大。对高温煤焦油加氢裂化产物分子量进行预测,寿德清-向正为关系式误差较小,可用于计算其分子量。

经过实验验证,寿德清-向正为关系式应用于煤焦油加氢产物折射率可得到较准确的结果。通过密度数据即可计算出样品折射率,对 70℃呈固态的样品进行经验式计算,获得样品 20℃的折射率。表 6 为按经验式计算煤基油窄馏分折射率。

表 6 按经验式计算煤基油窄馏分折射率

馏分范围/℃	折射率(20℃)		
	A	B	C
320~340	—	—	1.6086
340~350	—	—	1.6183
350~370	—	—	1.6442
370~390	—	—	1.6396
390~400	—	—	1.6451
400~415	—	—	1.6495
415~430	1.6444	—	1.6544
430~445	1.6550	—	1.6606
445~460	1.6656	—	1.6686
460~475	1.6680	1.6492	1.6813
475~490	1.7248	1.6569	1.6937
490~500	1.7314	1.6691	1.7091

对于中低温煤焦油窄馏分样品,用寿德清-向正为关系式计算所得的折射率与测定值相差较大。对于中低温和高温焦油加氢产物窄馏分样品,除了酚油馏分段样品误差较大外,用寿德清-向正为关系式计算所得的折射率与测定值十分接近,说明寿德清-向正为关系式适用于焦油加氢裂化窄馏分样品。

3 结 论

对于 3 种煤基油 41 个窄馏分样品,分别测定和计算了折射率。结果显示,煤焦油不适用寿德清-向正为关系式估算折射率,而两种焦油加氢裂化产物窄馏分可用寿德清-向正为关系式估算折射率。对于中低温焦油加氢产物 B 窄馏分样品,

寿德清-向正为关系式的平均误差为 0.27%,均方差为 0.34%;对于高温焦油加氢产物 C 窄馏分样品,寿德清-向正为关系式的平均误差为 0.21%,均方差为 0.32%。

参考文献:

- [1] 李彻,张传名,周月桂. 220 t/h 燃油锅炉改烧煤焦油的试验研究[J]. 发电设备 2007(3): 177-180.
- [2] 孙会青,曲思建,王利斌. 低温煤焦油生产加工利用现状[J]. 洁净煤技术 2008,14(5): 34-37.
- [3] 张晔,赵亮富. 中/低温煤焦油催化加氢制备清洁燃料油研究[J]. 煤炭转化 2009,32(3): 48-50.
- [4] 单江锋,刘继华,李扬,等. 一种煤焦油加氢生产柴油的方法: 中国,1351130[P]. 2000-10-26.
- [5] 赵晓青,王洪彬,霍宏敏,等. 一种燃料油的生产方法: 中国,1752188[P]. 2005-10-28.
- [6] 张毓莹,蒋东红,胡志海,等. 一种两段法煤焦油加氢改质方法: 中国,101307257[P]. 2007-05-16.
- [7] 李庆华,郭朝辉,余喜春,等. 一种煤焦油加氢改质生产燃料油的方法: 中国,1903994[P]. 2006-08-03.
- [8] 敖元. 煤焦油加工利用的加氢方法及设备: 中国,1903984[P]. 2005-07-27.
- [9] 邱长春,韩和文,沈和平,等. 一种煤焦油加工利用的加氢方法: 中国,101074381[P]. 2006-05-17.
- [10] 付晓东. 煤气化副产品焦油的加氢转化[J]. 化学工程师 2005(4): 53-54.
- [11] 高宏坤. 煤焦油加氢反应器的设计[J]. 石油加工设备技术,1998,19(5): 11-14.
- [12] 马建亮,彭亚伟,李国军,等. 利用煤焦油加氢转化试制燃料油[J]. 河南冶金 2005,13(6): 37-38.
- [13] 戴连荣,贺占海,刘忠易,等. 煤焦油制燃料油的工艺: 中国,1664068[P]. 2005-03-09.
- [14] 马宝岐,任沛建,杨占彪,王树宽. 煤焦油制燃料油品[M]. 北京: 化学工业出版社 2010.
- [15] 张军民,刘弓. 低温煤焦油的综合利用[J]. 煤炭转化 2010,33(3): 92-96.
- [16] 赵俊学,李惠娟,李小明,等. 低变质煤低温干馏生产兰炭的技术进展与分析[J]. 洁净煤技术 2010,16(6): 20-23.
- [17] 寿德清,向正为. 我国石油基础物性的研究(一)[J]. 石油炼制与化工,1984(4): 1-8.
- [18] GB/T 1884-2000 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)[S].
- [19] GB/T 2540-1981 石油产品密度测定法(比重瓶法)[S].
- [20] SH/T 0724-2002 液体烃的折射率和折射色散测定法[S].