

NEDOL 法计算煤基油相对分子量的研究

吴 艳^{1 2 3}

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013; 2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室 北京 100013)

摘 要: 分析了煤基油窄馏分样品的计算方法, 通过与冰点降低法结果的对比, 考察 NEDOL 法计算煤焦油及焦油加氢产物窄馏分样品分子量的准确性。结果表明: 用 NEDOL 法计算两种煤焦油窄馏分样品的分子量时, 煤焦油 A、B 窄馏分平均相对误差分别为 -6.60% 和 -11.75%, 31 个样品的计算结果与测定结果相差较大, NEDOL 法不适宜计算煤焦油窄馏分平均分子量; 用 NEDOL 法计算两种焦油加氢产物窄馏分样品的分子量时, 焦油加氢产物 C、D 的平均相对误差分别为 -3.44% 和 -5.86%, 41 个样品的计算结果与测定结果较接近, NEDOL 法可用于计算焦油加氢产物平均分子量。

关键词: 煤基油; 窄馏分; 分子量; NEDOL 法; 煤焦油; 冰点降低法

中图分类号: TD849; TQ533 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)02-0051-04

Precision of NEDOL method for coal - derived relative molecular weight calculation

WU Yan^{1 2 3}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute Beijing 100013, China;
2. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control Beijing 100013, China;
3. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources Beijing 100013, China)

Abstract: Analyse the calculation of narrow boiling range fractions of coal - derived oil. Compared with the results of freezing point depress method, investigate the precision for calculating the molecular weights of coal tar and coal tar hydrogenation products by NEDOL method. The results show that, with NEDOL method, the average relative error for coal tar A and B is -6.60 percent and -11.75 percent. Through calculating thirty - one samples, find that there is a notable difference between calculation and measure results. So the NEDOL method is not suitable for the calculation of relative molecular weight of narrow boiling range fractions of coal - derived oil. For coal tar hydrogenation product C, the average relative error is -3.44 percent. For coal tar hydrogenation product D, the average relative error is -5.86 percent. Through calculating forty - one samples, find that NEDOL method can be used to calculate molecular weights of coal tar hydrogenation product narrow boiling range fractions.

Key words: coal - derived oil; narrow boiling range fraction; molecular weight; NEDOL method; coal tar; freezing point depress method

0 引 言

中国石油资源短缺但煤炭资源相对丰富, 如何更好地利用煤炭资源一直是煤炭科研工作者研究的重点。近年来煤制天然气、煤热解等新型煤化工技术正火热发展, 而这几种技术均副产中低温煤焦油,

传统的煤炼焦行业也产出大量高温煤焦油, 因此, 加强技术手段, 实现煤焦油的高效清洁利用尤为重要。将煤焦油用于生产轻质油品是煤炭分级利用的趋势之一, 对替代中国部分石油资源具有重要意义。近年来加氢处理工艺开始应用于煤焦油加工生产轻质油品^[1-11], 焦油及焦油加氢裂化产物可称为煤基

收稿日期: 2013-10-11; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.014

基金项目: “十二五”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, 助理研究员, 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

引用格式: 吴 艳. NEDOL 法计算煤基油相对分子量的研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 51-54.

WU Yan. Precision of NEDOL method for coal - derived relative molecular weight calculation [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 51-54.

油。由于煤基油组成性质与石油基油相差较大,石化的分析方法或经验公式对煤基油并不完全适用。煤焦油及其加氢产物均是十分复杂的混合物,深入研究其分子结构,对煤焦油的合理加工利用非常重要。平均分子量是物质最基本的物性之一,是深入研究煤基油分子结构的基础。用于计算油品分子量的经验式较多,绝大部分是在石油馏分物性数据基础上研究得出,只有 NEDOL 经验式^[12]是在煤液化油基础上回归所得,准确性较高^[13]。因此笔者研究 NEDOL 经验式对煤焦油及焦油加氢产物的适用性。

笔者将两种典型的煤焦油和焦油加氢裂化产物进行实沸点蒸馏,切割为多个窄馏分样品,分别测定和计算其分子量。通过对比测定结果与计算结果的误差,考察 NEDOL 经验式计算煤焦油及焦油加氢产物分子量的准确性。

1 试验条件

1.1 试验样品

试验原料是一种典型的中低温煤焦油 A 和高温煤焦油 B, A、B 加氢裂化后分别获得产物 C 和 D。

试验样品为 A、B、C、D 经精密蒸馏切割的窄馏分样品,煤焦油窄馏分样品 31 个,焦油加氢产物窄馏分 41 个,共取得样品 72 个。

1.2 分析方法

对煤焦油和加氢产物窄馏分样品进行密度、平均分子量分析。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)》^[14]和 GB/T 2540—1981《石油产品密度测定法(比重瓶法)》^[15]。平均分子量分析执行 SH/T 0169—1992《矿物绝缘油平均分子量测定法(冰点降低法)》^[16]。平均分子量分析采用冰点降低法,原理为:由理想溶液的依数性—冰点下降性质,即在某一温度下,当纯溶剂中溶有不挥发溶质时,溶液的冰点比纯溶剂的冰点要低,由冰点下降数值 ΔT (ΔT 为溶剂与溶液的冰点之差),根据拉乌尔定律($P = P^0 X$)和克劳休斯—克拉贝隆方程($dp/dT = P\Delta H_{液}/(T^2 R)$),最终可导出溶质分子量 $M_{质}$ 与冰点下降数值 ΔT 之间的关系式^[17]

$$M_{质} = \frac{K_f W_{质}}{\Delta T W_{剂}} \times 1000 \quad (1)$$

$$\Delta T = K_f C_M \quad (2)$$

式中, $M_{质}$ 为溶质分子量; ΔT 为溶液冰点下降数值, °C; $W_{质}$ 为溶质质量, g; $W_{剂}$ 为溶剂质量, g; K_f 为溶

剂冰点下降常数, °C/mol, 其物理意义为当纯溶剂中溶解有 1 mol 溶质时, K_f 在数据上等于 ΔT ; C_M 为溶质浓度, mol/kg。

1.3 计算方法

石油馏分的相对分子量是沸点和密度的函数,其基本表达式为^[16]

$$M = aT_b^y/d \quad (3)$$

式中, M 为相对分子量; a, y 为拟合常数; T_b 为平均沸点或常压沸点, K; d 为密度或相对密度, kg/m³。

NEDOL 经验式^[7]是日本研究者在上述理论基础上,对多种煤直接液化油窄馏分样品进行研究获得,计算公式如下

$$MW = 2.35 \times 10^{-6} T_b^{2.87} / SG^{2.28} \quad (4)$$

式中, MW 为分子量; T_b 为中沸点, K; SG 为样品在 15.6 °C 时的密度, g/cm³。

2 结果与讨论

用分子量测定仪和 NEDOL 经验式测定计算了两种煤焦油和两种焦油加氢产物共 72 个窄馏分样品的相对分子量。样品窄馏分切割方案见表 1、表 2。

表 1 煤焦油 A 和 B 窄馏分切割方案

中低温煤焦油 A	馏分/°C	高温煤焦油 B	馏分/°C
A-1	170~190	B-1	170~190
A-2	190~210	B-2	190~210
A-3	210~230	B-3	210~230
A-4	230~250	B-4	230~250
A-5	250~270	B-5	250~270
A-6	270~300	B-6	270~300
A-7	300~320	B-7	300~320
A-8	320~340	B-8	320~340
A-9	340~350	B-9	340~350
A-10	350~370	B-10	350~360
A-11	370~390	B-11	360~370
A-12	390~400	B-12	370~380
A-13	400~415		
A-14	415~430		
A-15	430~445		
A-16	445~460		
A-17	460~475		
A-18	475~490		
A-19	490~500		

4 种煤基油窄馏分样品的部分密度和分子量分析见表 3、表 4。

表 2 焦油加氢产物 C 和 D 窄馏分切割方案

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

表 5 煤焦油 A 和 B 窄馏分分子量对比

中低温煤焦油 A	误差	相对误差/%	高温煤焦油 B	误差	相对误差/%
A-1	-42	-29.71	B-1	-26	-21.38
A-2	-36	-24.13	B-2	-22	-17.04
A-3	-25	-16.20	B-3	-13	-10.10
A-4	-14	-8.74	B-4	-11	-7.47
A-5	-21	-11.33	B-5	-26	-16.40
A-6	-14	-7.32	B-6	-22	-12.59
A-7	1	0.28	B-7	-14	-7.62
A-8	8	3.77	B-8	-6	-3.16
A-9	15	7.56	B-9	-3	-1.67
A-10	15	7.13	B-10	-24	-12.13
A-11	23	10.32	B-11	-35	-16.76
A-12	20	8.72	B-12	-31	-14.67
A-13	10	4.08	平均误差	-19	-11.75
A-14	-9	-3.22			
A-15	-16	-5.40			
A-16	-18	-6.14			
A-17	-14	-4.61			
A-18	-91	-25.36			
A-19	-93	-25.01			
平均误差	-16	-6.60			

表 3 4 种煤基油窄馏分样品部分密度分析 g/cm³

馏分/℃	A	B	C	D
170~190	0.9908	1.0119	0.9029	0.9562
190~210	0.9901	1.0270	0.9321	0.9701
210~230	0.9766	1.0248	0.9425	0.9759

注: 样品密度在 15.6℃ 下测得

表 4 4 种煤基油窄馏分样品部分分子量分析

馏分/℃	A	B	C	D
170~190	140	119	135	124
190~210	145	123	139	130
210~230	153	134	150	134

煤焦油 A、B 和焦油加氢产物 C、D 的窄馏分样品分子量测定结果与计算结果的误差分析见表 5、表 6。

由表 5 可知,采用 NEDOL 法计算中低温煤焦油 A 窄馏分误差较大,既有正误差也有负误差,负相对误差为 -3.22% ~ -29.71%,平均为 -13.93%;正相对误差为 0.28% ~ 10.32%,平均值 6.60%。最大误差值出现在窄馏分沸点范围两端,即 170~230℃ 和 475~500℃。

表 6 加氢产物 C 和 D 窄馏分分子量对比

加氢产物 C	误差	相对误差/%	加氢产物 D	误差	相对误差/%
C-1	1	0.87	D-1	-12	-11.16
C-2	11	8.01	D-2	-18	-14.46
C-3	-12	-8.88	D-3	-15	-12.10
C-4	-8	-6.10	D-4	-11	-8.19
C-5	-7	-4.51	D-5	-2	-1.17
C-6	-8	-4.94	D-6	-6	-3.94
C-7	-5	-2.75	D-7	-8	-4.65
C-8	-5	-2.79	D-8	-9	-4.91
C-9	-11	-5.14	D-9	-8	-4.11
C-10	-11	-4.86	D-10	-8	-3.74
C-11	-14	-5.97	D-11	-11	-5.12
C-12	-8	-3.29	D-12	-11	-5.10
C-13	-0	-0.05	D-13	-8	-3.68
C-14	-4	-1.37	D-14	-12	-5.00
C-15	-7	-2.32	D-15	-10	-3.99
C-16	-18	-5.99	D-16	-11	-3.97
C-17	-11	-3.74	D-17	-15	-5.45
C-18	-8	-2.73	D-18	-15	-5.21
C-19	-17	-5.14	D-19	-17	-5.53
C-20	-20	-5.74	D-20	-18	-5.75
C-21	-17	-4.86	平均误差	-11	-5.86
平均误差	-9	-3.44			

对煤焦油来说,170~230℃是酚油馏分范围,一方面可能是由于酚类物质的存在,导致NEDOL法计算值与测定值偏差较大;另一方面,由于170~230℃馏分属易挥发轻质油,在测量过程中本身就可能出现较大误差。而475~500℃馏分由于胶质和沥青质含量太高,与煤液化油差异较大,导致建立在煤液化油基础上的NEDOL经验式计算值与测定值相差较大。

由表5可知,高温煤焦油B计算值与测定值相比均偏小,相对误差较大,为-1.67%~-21.38%,平均相对误差为-11.75%。高温煤焦油的特点是密度较大,多环芳烃含量高,含有大量的萘、蒽、芴、菲、芘等多种化合物,其中萘、芘、芴等物质熔点较高,在馏分切割过程中需提高水浴或油浴温度,否则这些物质会在冷凝管上凝成固体。高温煤焦油中分子大多为多环短侧链结构,与煤液化油性质差异较大,所以NEDOL经验式不适宜高温煤焦油分子量的预测。

由表6知,中低温煤焦油加氢裂化产物C中,除了<145和145~170℃两个窄馏分的误差为正误差,其余均为负误差,即分子量计算值低于测定值。由于<145和145~170℃这两个石脑油馏分在试验过程中挥发很快,导致分子量测定误差较大,出现了与其他窄馏分不同的规律。窄馏分170~190℃含有较多酚类物质,导致测定值与计算值相对误差较大,达-8.88%,其余窄馏分测定值与计算值相对误差为-0.05%~-6.10%,平均相对误差为-3.44%。因此,中低温煤焦油加氢裂化产物的NEDOL经验式分子量计算值与测定值误差较小,可用于计算其分子量。高温煤焦油加氢裂化产物D所有窄馏分的计算值均低于测定值,<145、145~170、170~190、190~210℃四个窄馏分的相对误差均超过-8%,高于其他窄馏分的相对误差值。<145、145~170℃是由于油品挥发太快导致测量不准,170~190℃是因含有酚类物质,190~210℃是由于含有萘类物质。20个窄馏分计算值与测定值相对误差为-1.17%~-14.46%,平均相对误差为-5.86%。因此,高温煤焦油加氢裂化产物的NEDOL经验式分子量计算值与测定值误差较小,可用于计算其分子量。

对于表5的煤焦油31个窄馏分样品,用NEDOL法计算所得的分子量值与冰点降低法测定值相差较大。对于表6的焦油加氢产物41个窄馏分样品,除了210℃以下样品误差较大外(测定值本身

误差较大),用NEDOL法计算所得的分子量值与冰点降低法测定值十分接近。因此根据两种日本煤液化油窄馏分样品分子量总结得出的NEDOL经验式适用于焦油加氢裂化窄馏分样品。

3 结 语

对于4种煤基油72个窄馏分样品,分别用冰点降低法和NEDOL法测定和计算其分子量。结果表明,两种煤焦油不适宜用NEDOL经验式估算相对分子质量,而两种焦油加氢裂化产物窄馏分可用NEDOL经验式估算相对分子质量。对于中低温焦油加氢产物C窄馏分样品,NEDOL的平均误差为-3.44%;对于高温焦油加氢产物D窄馏分样品,NEDOL的平均误差为-5.86%。

参考文献

- [1] 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):48-51.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 张毓莹,蒋东红,胡志海,等.一种两段法煤焦油加氢提质方法:中国,101307257[P].2007-05-16.
- [5] 李庆华,郭朝辉,余喜春,等.一种煤焦油加氢提质生产燃料油的方法:中国,1903994[P].2006-08-03.
- [6] 敖 元.煤焦油加工利用的加氢方法及设备:中国,1903984[P].2005-07-27.
- [7] 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.
- [8] 付晓东.煤气化副产品焦油的加氢转化[J].化学工程师,2005(4):53-54,64.
- [9] 高宏坤.煤焦油加氢反应器的设计[J].石油化工设备技术,1998,19(5):11-14.
- [10] 马建亮,彭亚伟,李国军,等.利用煤焦油加氢转化制制燃料油[J].河南冶金,2005,13(6):37-38,45.
- [11] 戴连荣,贺占海,刘忠易,等.煤焦油制燃料油的工艺:中国,CN1664068[P].2005-03-09.
- [12] Masato Kouzu, Masaki Onozaki, Shoishi oi. Conceptual study of hydrogen donor solvent in the NEDOL coal liquefaction process [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 2002, 28(2): 125-136.
- [13] 吴 艳,史士东,王 伟.采用NEDOL法计算煤液化油窄馏分样品的准确性[J].煤炭转化,2009,32(3):31-34.
- [14] 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].
- [15] GB/T 2540—1981 石油产品密度测定法(比重瓶法) [S].
- [16] SH/T 0169—1992 矿物绝缘油平均分子量测定法(冰点降低法) [S].
- [17] 廖克俭,戴跃玲,丛玉凤.石油化工分析[M].北京:化学工业出版社,2005:183.