

煤炭转化

煤液化油窄馏分临界性质的研究(II) 假临界压力

朱肖曼^{1,2}, 毛学锋^{1,2}, 张晓静^{1,2}, 单贤根³, 章序文³, 赵 渊^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 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. 中国神华煤制油化工有限公司 上海研究院, 上海 201108)

摘 要: 为考察石油馏分假临界压力的经验关联式对神华煤液化油窄馏分的适用性, 对神华煤液化油 300 °C 之前馏分进行实沸点实验, 切割成 8 个窄馏分, 利用基团贡献法计算得到 110 ~ 200 °C 馏分的假临界压力计算值随着蒸馏温度的升高而增大, 200 ~ 300 °C 馏分的假临界压力随着蒸馏温度的升高而减小。采用不同计算关联式得到的窄馏分假临界压力与基团贡献法计算值相比较, 由周佩正推荐式得到的假临界压力计算结果优于其他关联式, 除 150 ~ 180 °C、180 ~ 200 °C 和 220 ~ 240 °C 馏分外, 其他馏分的假临界压力计算值与基团贡献法计算值的相对误差都在 5% 之内。

关键词: 煤液化生成油; 窄馏分; 假临界压力; 关联式

中图分类号: TQ529. 1; TD849 文献标志码: A 文章编号: 1006 - 6772(2014) 06 - 0089 - 03

Critical properties of narrow fractions from coal - derived oil - Part (II) Pseudo - critical pressure

ZHU Xiaoman^{1,2}, MAO Xuefeng^{1,2}, ZHANG Xiaojing^{1,2}, SHAN Xiangen³, ZHANG Xuwen³, ZHAO Yuan^{1,2}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China;
3. Shanghai Research Institute, China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: In order to investigate the applicability of pseudo - critical pressure (PCP) empirical correlation in Shenhua coal - derived oil which was obtained from the continuous direct coal liquefaction test, eight narrow fractions were gained by the true boiling point distillation from the samples of which boiling point was lower than 300 °C. The PCP calculated by group contribution method (GCM) ascend with distillation temperature rising between 110 °C and 200 °C fractions, while the PCP descend between 200 °C and 300 °C fractions. The PCP calculated by different equations were compared with values by GCM and the results of the ZHOU Peizheng equation were better than else equations with relative error within 5% excepting 150 °C to 180 °C, 180 °C to 200 °C and 220 °C to 240 °C fractions.

Key words: coal - derived oil; narrow fraction; pseudo - critical pressure; relating equation

0 引 言

假临界压力是煤液化油窄馏分的重要热力学性质之一, 是与馏分的假临界温度和假临界体积配套的基础数据。文献 [1] 推荐使用 Aspen 计算方法来替代基团贡献法对煤液化油计算, 笔者对

现有计算石油馏分经验公式估算法进行评价, 即用 GC - MS 测定出每个窄馏分的官能团种类及质量, 根据实验结果利用半经验公式计算得到窄馏分的假临界压力, 用已知计算石油馏分假临界压力的经验关联式得到假临界压力的计算值, 对比估算值和计算值, 得到适用于煤液化窄馏分假临

收稿日期: 2014 - 09 - 29; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10. 13226/j. issn. 1006 - 6772. 2014. 06. 023

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) 资助项目(2011CB201303); 煤直接液化国家工程实验室资助项目; 中煤科工集团面上项目(2012MS020)

作者简介: 朱肖曼(1978—), 女, 山东定陶人, 工程师, 从事煤炭直接液化和煤焦油加工及煤基油品工艺分析。E - mail: zhuxiaoman1999@sina.com

引用格式: 朱肖曼, 毛学锋, 张晓静, 等. 煤液化油窄馏分临界性质的研究(II) 假临界压力[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 89 - 91, 96.

ZHU Xiaoman, MAO Xuefeng, ZHANG Xiaojing et al. Critical properties of narrow fractions from coal - derived oil - Part (II) Pseudo - critical pressure[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 89 - 91, 96.

界压力的估算方法。

1 基团贡献法计算假临界压力

样品来源于通过煤炭直接液化工艺得到的液相产物(神华煤液化油),考察 300 °C 之前馏分的假临界压力。神华煤液化油通过实沸点蒸馏实验^[2],切割为 8 个馏分^[3~7],分别为: 110 ~ 150、150 ~ 180、180 ~ 200、200 ~ 220、220 ~ 240、240 ~ 260、260 ~ 280、280 ~ 300 °C。

采用基团贡献法^[8](MXXC)对煤液化油窄馏分的假临界压力进行估算,其计算公式如下

$$P_{pc} = 0.101325 \ln T_b / [0.047290 + 0.28903 \sum n_i \Delta P_i - 0.051180 (\sum n_i \Delta P_i)^2] \quad (1)$$

式中, T_b 为平均沸点或中沸点, K; n_i 为基团物质的量; P_i 为任意官能团的临界压力, MPa。

应用此估算法时以太原理工大学 GC-MS 得到的化合物基团数据为基本数据^[1],以各种基团相对含量除以各自所占百分数作为总含量计算窄馏分的假临界压力,结果如图 1 所示。

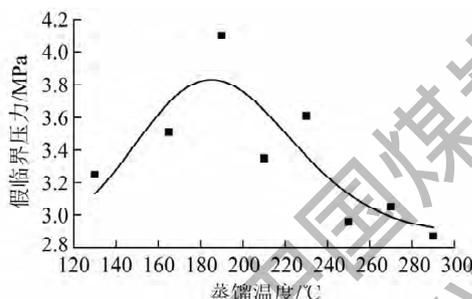


图 1 采用基团贡献法计算神华煤液化油窄馏分的假临界压力

由图 1 可知,煤液化油窄馏分的假临界压力在 110 ~ 200 °C 馏分段随着蒸馏温度的升高而增大, 200 ~ 300 °C 馏分段随蒸馏温度的升高而减小。在 150 ~ 180 °C 和 180 ~ 200 °C 馏分段中,苯酚及其取代物的质量分数比较高^[9~10],而苯酚的临界压力比其他物质要高,所以导致这 2 个馏分段的假临界压力升高。在 200 °C 以后的馏分段,四氢化萘的质量分数增加,导致在此馏分段内假临界压力呈现下降趋势。

2 利用密度、平均沸点和分子质量计算假临界压力

2.1 假临界压力的计算关联式

计算石油馏分假临界压力的方法一般都与一定

的热力学性质和传递性质计算方法相配套^[11],归纳起来有以下几种。

1) 改进的 Riazi - Daubert 关联式。此套关联式由张建忠等建立,有更广泛的烃类数据基础。

假临界压力:

$$P_{pc} = 0.295152 \times 10^7 T_b^{-2.20820} \rho^{2.22086} \quad (2)$$

式中 ρ 为 20 °C 下的密度, g/cm³。

2) Lee - Kesler 关联式。

$$\ln P_{pc} = 10.294135 - \frac{0.0566}{SG} - (0.436392 + \frac{4.12164}{SG} + \frac{0.213426}{SG^2}) \times 10^{-3} T_b + (0.475794 + \frac{11.81952}{SG} + \frac{1.5301548}{SG^2}) \times 10^{-7} T_b^2 - (2.45055 + \frac{9.9010}{SG^2}) \times 10^{-10} T_b^3 \quad (3)$$

式中, SG 为相对密度,为 $\frac{\rho(\text{样品}, 15.6)}{\rho(\text{水}, 15.6)}$ 。

3) Cavett 关联式。

$$P_{pc} = 6.8947 \times 10^{T_2} \quad (4)$$

$$T_2 = [(1.3949619 \times 10^{-10} API + 1.1047899 \times 10^{-8}) API \cdot t_f^2 - 4.8271599 \times 10^{-8} API - 2.087611 \times 10^{-5}] API \cdot t_f + 2.8290406 + T_1 \quad (5)$$

其中,当 $t_b \leq 537.8$ °C 时,

$$T_1 = 9.4120109 \times 10^{-4} t_f - 3.0474749 \times 10^{-6} t_f^2 + 1.5184103 \times 10^{-9} t_f^3 \quad (6)$$

当 $t_b > 537.8$ °C 时,

$$T_1 = -0.587864 - 0.0005985 \times (t_f - 1000.0) \quad (7)$$

$$t_f = 1.8 t_b + 32$$

式中, API 为相对密度,为 $\frac{141.5}{SG} - 131.5$; t_b 为平均沸点或中沸点, °C。

4) Watanasiri 关联式。

$$\ln P_{pc} = 3.95431 + 0.70682 \times \left(\frac{T_c}{V_c}\right)^{0.8} - 4.8400 \times \frac{MW}{T_c} - 0.15919 \times \frac{T_b}{MW} \quad (9)$$

式中, MW 为平均相对分子质量; T_c 为临界温度, K; V_c 为临界容积, cm³/mol。

5) 周佩正推荐式。对于恩氏蒸馏斜率大于 0.5

以上的石油馏分,用下式计算假临界压力

$$\ln P_{pc} = 8.18024 + 1.93053 \ln SG - 0.87273 \ln t_b \quad (10)$$

当恩氏蒸馏斜率低于 0.5~0.6 时,采用的关联式为

$$\ln P_{pc} = 7.74174 + 2.80203 \ln SG - 0.75393 \ln t_b \quad (11)$$

6) 日本 NEDOL 法

$$\ln 14.7 P_{pc} = 2.22066 - 0.05445 WK + 3.12579 \times (1 - T_{rb}) \quad (12)$$

$$WK = \frac{(1.8 \times T_b)^{\frac{1}{3}}}{SG} \quad (13)$$

$$T_{rb} = \frac{T_b}{T_{pc}} \quad (14)$$

式中, T_{pc} 为假临界温度 K。

2.2 神华煤液化油窄馏分假临界压力的计算值

首先利用比重瓶法测定了各窄馏分的相对密度 $SG^{[12]}$, 利用冰点降低法测定了各窄馏分的分子质量 $MW^{[13]}$ 。然后采用上述关联式计算神华煤液化油馏分的假临界压力, 计算结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 除 Cavett 关联式外, 其他关联式计算得到的煤液化油窄馏分假临界压力的变化趋势一致。利用经验式得到窄馏分的假临界压力均小于基团贡献法的估算值, 其中用周佩正推荐式更接近估

算值。

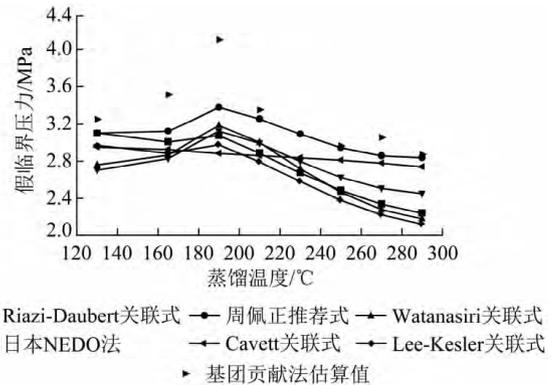


图 2 采用不同关联式计算神华煤液化油馏分的假临界压力

在 150~180、180~200 和 220~240 °C 馏分中用 GC-MS 检测到的基团总数分别为 92.10%、93.50% 和 90.50%, 未知组分的官能团对馏分假临界压力有一定影响, 这是造成在这些馏分段内计算值和估算值相对误差较大的主要原因。

3 神华煤液化油假临界压力估算值与基团贡献法计算值的比较

对神华煤液化油馏分假临界压力的估算值和基团贡献法计算值进行比较, 其假临界压力的估算值和计算值之间的相对误差见表 1。

表 1 各种关联式估算的假临界压力与基团贡献法计算值之间的相对误差

窄沸点 馏分/°C	中沸 点/°C	相对误差/%					
		Riazi-Daubert 关联式	周佩正 推荐式	Watanasiri 关联式	日本 NEDOL 法	Cavett 关联式	Lee-Kesler 关联式
110~150	130	4.60	4.60	15.05	16.77	9.25	8.67
150~180	165	14.41	11.11	18.41	19.46	16.73	17.84
180~200	190	25.08	17.62	22.30	23.87	29.69	27.50
200~220	210	13.87	2.84	10.53	10.77	14.64	16.64
220~240	230	25.96	14.45	24.68	22.49	21.44	28.60
240~260	250	16.16	0.58	16.83	11.42	5.06	19.67
260~280	270	23.38	6.33	25.27	17.93	8.90	27.12
280~300	290	21.96	1.19	24.17	14.72	4.53	26.28

由表 1 可知, 采用不同的计算关联式得到的煤液化油窄馏分假临界压力与基团贡献法计算值的相对误差比较大。其中采用周佩正推荐式计算得到的假临界压力与估算值的相对误差比较小, 在 200~300 °C 馏分段内的相对误差更小些。故推荐采用周佩正推荐式计算煤液化油窄馏分的假临界压力。

4 结 论

煤液化油窄馏分的假临界压力在 110~200 °C 馏分段随着蒸馏温度的升高而增大, 200~300 °C 馏分段随蒸馏温度的升高而减小。通过 6 种计算关联

(下转第 96 页)

置负荷及稳定性、税收、运费等因素,其利润空间将被进一步压缩。

4 结 语

聚酯产业的持续发展大大拉动了国内市场对乙二醇的需求,为中国的经济和社会发展带来了巨大的经济和社会效益。长期以来,国内的乙二醇自给率维持在较低水平,在一定时间内乙二醇仍存在较大缺口,煤制乙二醇技术拥有较大的市场空间。

待煤制乙二醇示范项目完善成熟后,如能在国内合理布局建设,将能有效提高国内乙二醇市场的自给能力,具有重要的战略与现实意义。200 kt/a煤制乙二醇项目投资约为20亿~25亿元,与动辄百亿规模投资的煤制油、煤制烯烃项目相比,投资要小的多,准入门槛更低,也更容易推广。所以,近年来,随着国家产业政策的支持以及国内众多科研院所的积极推广,煤制乙二醇项目在国内迎来了一股规划与投资的热潮。

煤制乙二醇技术总体仍处于商业化生产的前期,有待工业化验证与进一步完善细节,急于推广仍会有较大风险。上马煤制乙二醇项目应充分考虑产品的市场需求、项目规模与投资、产品质量和成本竞争力,投资企业也应认真评价自身的资源与经济优势以及现有的设施与技术储备,审慎投资,适度发展煤制乙二醇。

参考文献:

[1] 骆 雁. 国内乙二醇生产现状及发展趋势[J]. 齐鲁石油化工, 2012, 40(1): 64-67.

(上接第91页)

式的计算和比较,推荐采用周佩正推荐式计算煤液化油窄馏分的假临界压力。此结论对于其他煤种和高于300℃馏分的适用性需要进一步研究和讨论。

参考文献:

[1] 杨春雪,冯 杰,徐 英. 神华煤液化油窄馏分的临界性质[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 534-539.
 [2] ASTM D2892-2010 Standard test method for distillation of crude petroleum(15-theoretical plate column) [S].
 [3] 王迎春,凌开成,申 峻,等. 神华煤液化油馏分密度的分析测定[J]. 煤炭转化, 2006, 29(2): 24-28.
 [4] 张海军,凌开成,申 峻,等. 神华煤液化油黏度的测定与分析[J]. 煤炭转化, 2006, 29(3): 40-43.
 [5] 朱肖曼. 神华煤液化油窄馏分饱和蒸气压的测量与计算[J].

[2] 朱建芳,钱伯章. 环氧乙烷的技术进展与市场分析[J]. 化工科技市场, 2007, 30(7): 1-7.
 [3] 王海蕾,刘 昱. 环氧乙烷生产技术[J]. 化工科技, 2012, 20(3): 67-70.
 [4] 候志扬. 合成气路线生产乙二醇技术进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2008(4): 35-39.
 [5] 应卫勇. 煤基合成化学品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 265-277.
 [6] 江镇海. 国内外合成气制乙二醇技术进展[J]. 合成技术及应用, 2010, 25(4): 27-30.
 [7] Gresham W F. Preparation of polyfunctional compounds: US, US2636046 [P]. 1953-04-21.
 [8] 赵宇培,刘定华,刘晓勤,等. 合成气合成乙二醇工艺进展和展望[J]. 天然气化工, 2006, 31(3): 56-60.
 [9] Nakamura Shuzo. From syn gas to glycol - in onestep [J]. Chemtech, 1990, 20(9): 556-564.
 [10] 陈贻盾,李国方. “用煤代替石油乙烯合成乙二醇”的技术进步[J]. 中国科学技术大学学报, 2009, 39(1): 1-10.
 [11] 周张锋,李兆基,潘鹏斌,等. 煤制乙二醇技术进展[J]. 化工进展, 2010, 29(11): 2003-2009.
 [12] 陈伟建,孔渝华,闫常群,等. 煤制合成气生产聚合级乙二醇中试开发[J]. 化工设计通讯, 2012, 38(3): 1-6.
 [13] 计 扬. CO催化偶联制草酸二甲酯反应机理、催化剂和动力学的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
 [14] 惠胜国. 草酸二甲酯催化加氢制乙二醇反应机理的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
 [15] 刘会杰. 草酸二甲酯加氢制乙二醇 Cu/SiO₂催化剂改性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
 [16] 王保伟,马新宾,李振花,等. CO气相偶联制草酸模拟放大研究[J]. 中国工程科学, 2001, 3(2): 79-85.
 [17] 许根慧,马新宾,王保伟,等. CO偶联制备草酸二乙酯的方法: 中国, 200710060003.4 [P]. 2008-03-19.
 [18] 孙玉净,于春梅. 我国煤制乙二醇产业化现状与前景[J]. 化学工业, 2012, 30(1): 49-52.

洁净煤技术, 2013, 19(3): 68-70.

[6] 朱肖曼,李培霖,史士东,等. 神华上湾煤液化油窄馏分密度和黏度随温度变化规律的研究[J]. 煤炭学报, 2008, 33(6): 681-684.
 [7] 朱肖曼,李培霖,王 雨,等. 煤液化生成油窄馏分平均分子量的研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(3): 386-389.
 [8] 马沛生. 化工数据[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003: 42-66.
 [9] 毛学锋,高振楠,李文博,等. 煤炭直接液化油中酚类化合物的GC/MS研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(9): 1249-1253.
 [10] 高振楠,李文华. 煤液化油中酚类化合物分布特征研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(2): 27-31.
 [11] 朱肖曼,王 伟,李培霖,等. 神华煤液化油窄馏分假临界性质的研究(I) 假临界温度[J]. 煤炭转化, 2010, 33(1): 31-33.
 [12] GB/T 2540-1981, 石油产品密度测定法(比重瓶法) [S].
 [13] SH/T 0169-1992, 矿物绝缘油平均分子量测定法(冰点降低法) [S].