

神华煤液化油窄馏分饱和蒸气压的测量与计算

朱肖曼^{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: 为了合理利用煤液化油及优化煤液化油提质加氢工艺,以神华煤为例,对其进行煤炭直接液化 BSU 实验。将液化生产油进行实沸点切割, < 300 °C 有 9 个窄馏分。测定了各个窄馏分在低温下的饱和蒸气压。重点考察了 Clapeyron 方程和 Antoine 方程对煤液化油窄馏分蒸气压与温度的回归计算。结果表明: 神华煤液化油窄馏分的饱和蒸气压与温度的关系符合 Clapeyron 方程和 Antoine 方程, 但 Antoine 方程的精度高于 Clapeyron 方程。

关键词: 煤液化油; 窄馏分; 饱和蒸气压; 关联式

中图分类号: TQ529; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)03-0068-03

Saturated vapor pressures measurement and calculation of narrow boiling-range fractions from Shenhua coal-derived oil

ZHU Xiaoman^{1 2 3}

- (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. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control
(China Coal Research Institute), Beijing 100013, China)

Abstract: To make better use of coal-derived oil and optimize upgrading process, obtained Shenhua coal-derived oil samples from continuous direct coal liquefaction test. Nine narrow fractions are gained by the true boiling point distillation from the samples, of which boiling point is lower than 300 °C. The saturated vapor pressures (SVP) of the narrow fractions are measured at lower different temperatures. It is emphasized on the regression calculation between the SVP and temperature of the narrow fractions of the samples by the Clapeyron's and Antoine's equation. The results show that, the relationship between the SVP and temperature accords with the two equations, and the former is more accurate.

Key words: coal-derived oil; narrow fractions; saturated vapor pressures; relating equations

收稿日期: 2013-05-02 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2011CB201303)

作者简介: 朱肖曼(1978—),女,山东定陶人,工程师,硕士。E-mail: zhuxiaoman1999@sina.com。

引用格式: 朱肖曼. 神华煤液化油窄馏分饱和蒸气压的测量与计算[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 68-70, 88.

神华煤直接液化百万吨级工业示范工程试车成功,使煤炭直接液化技术受到了前所未有的关注。为了实现液化项目较长周期的稳定运转必须了解油煤浆流变特性变化规律、煤在加氢液化反应过程中的反应历程和煤液化反应产物的热力学性质。煤液化产物构成十分复杂,包括气液固三相的混合物,其中液相产物(煤液化油)为轻油、中油和重油^[1],经提质加工得到合格的汽油、柴油和航空煤油等产品。要实现对煤液化油的合理利用和煤液化油提质加氢工艺的优化,必须了解煤液化油的物化性质。饱和蒸气压是液体的重要物化参数之一,是相平衡计算和工程计算不可缺少的数据。相关研究者对大唐胜利煤液化油窄馏分的饱和蒸气压进行了研究^[2-3],本文将对神华煤液化油窄馏分的饱和蒸气压进行测定并参考其他关联式对测定值进行回归计算。

1 煤液化油窄馏分饱和蒸气压的测定

实验用样品由煤炭科学研究总院 0.1 t/d 煤直接液化试验装置获取的神华煤液化油产品经精密蒸馏而得^[4];测量仪器为大连分析仪器厂生产的雷德饱和蒸气压测定仪。

神华煤液化油窄馏分的饱和蒸气压按照 GB/T 8017—2012《石油产品蒸气压的测定(雷德法)》进行^[5]。该方法适用于测定汽油、易挥发性原油及其他易挥发性石油产品的蒸气压,沸点大于 300 °C 的煤液化油窄馏分在 100 °C 之内,饱和蒸气压的值较小,因此不予讨论。

由于该方法是测定汽油、易挥发性原油及其他易挥发性石油产品在 37.8 °C 时的饱和蒸气压,因此研究的是窄馏分在不同温度下的饱和蒸气压的一系列值,为了验证此方法的可行性,先用甲苯作为代测样品,比较测量值和文献值^[6],得出它们之间的误差。表 1 为在不同温度下甲苯的饱和蒸气压。

表 1 甲苯在不同温度下的饱和蒸气压

温度/°C	文献值/kPa	测量值/kPa	相对误差/%
30	4.8503	4.9769	2.61
35	6.1946	6.3208	2.04
40	7.8365	7.9602	1.58
45	9.8254	9.9450	1.22
50	12.215	12.362	1.20
55	15.065	15.311	1.63
60	18.441	18.699	1.40

由表 1 可以看出,甲苯在不同温度下的饱和蒸气压的实验值和文献值的相对误差在 3% 之内,说明在一定温度范围内采用蒸气压弹方法测定液体的饱和蒸气压是可行的。

图 1 为神华煤液化油各窄馏分在不同温度下饱和蒸气压与蒸馏温度之间的关系。

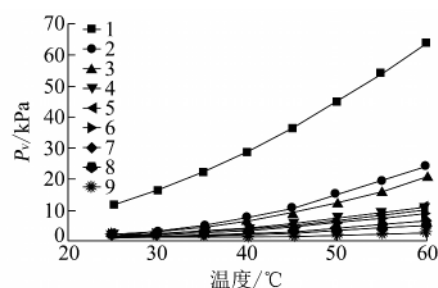


图 1 神华煤液化油在不同温度下窄馏分的饱和蒸气压测定值

1—IBP~110 °C 馏分; 2—110~150 °C 馏分; 3—150~180 °C 馏分; 4—180~200 °C 馏分; 5—200~220 °C 馏分; 6—220~240 °C 馏分; 7—240~260 °C 馏分; 8—260~280 °C 馏分; 9—280~300 °C 馏分

由图 1 可以看出:

1) 对于同一馏分油,随着温度的升高饱和蒸气压逐渐增大,这主要是因为分子运动速度随温度升高而增大;低沸点馏分油的饱和蒸气压随温度变化较大,而高沸点馏分油具有较小的蒸气压,且随着温度的变化其值变化也越来越小。

2) 在同一温度下,随着蒸馏温度的升高,饱和蒸气压减小,这主要是因为低沸点馏分气化温度较低,所以在相同温度下其饱和蒸气压较大。

2 煤液化油窄馏分饱和蒸气压的回归计算

2.1 蒸气压的温度关联式

蒸气压的温度关联式常用的有 Clapeyron 方程、Antoine 方程、Riedel 方程、Frost - Kalkwarf - Thodos 方程和 Miller 方程,其表示形式分别为

1) Clapeyron 方程^[7]

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} Z} \quad (1)$$

式(1)可以改写成:

$$\frac{d \ln p_v}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} Z} \quad (2)$$

式中 p_v 为蒸气压, kPa; $\Delta_{\text{vap}} H_m$, $\Delta_{\text{vap}} V_m$ 分别为摩尔蒸发焓和摩尔蒸发体积变化; $\Delta_{\text{vap}} Z$ 为摩尔蒸发过程压缩因子差。

设在某一温度范围内 $\Delta_{\text{vap}} H_m / (R\Delta_{\text{vap}} Z)$ 为一常数, 则积分式(2) 可变为

$$\ln p_v = A - \frac{B}{T} \quad (3)$$

因 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 和 $\Delta_{\text{vap}} Z$ 均随温度变化 $\Delta_{\text{vap}} H_m / (R\Delta_{\text{vap}} Z)$ 在较大的温度范围内并不保持为常数, 所以式(3) 是近似的。

2) Antoine 方程^[8]

Antoine 方程是被广泛采用的蒸气压关联式, 其表示形式为

$$\ln p_v = A - \frac{B}{T + C} \quad (4)$$

用蒸气压实验数据回归得到 Antoine 方程常数 A 、 B 和 C 的数值。文献和手册上指出的 Antoine 方程常数一般为 1.3 ~ 200 kPa。在实验数据范围内应用 Antoine 方程有很好的精确度, 但不宜任意外推。

3) Riedel 方程^[9]

Riedel 方程是一个四常数方程, 其表达形式为

$$\ln p_v = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (5)$$

4) Frost - Kalkwarf - Thodos 方程

Frost - Kalkwarf - Thodos 方程是一个四常数方程, 其表达形式为

$$\ln p_v = A - \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{Dp_v}{T^2} \quad (6)$$

Frost - Kalkwarf - Thodos 方程关联精度虽然比 Antoine 方程略好, 但因为其形式为 p_v 的隐函数, 使用时不方便。

5) Miller 方程

Miller 方程是一个四常数方程, 其表达形式为

$$\ln p_v = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (7)$$

梁英华等^[10] 分别用三常数的 Antoine 方程、四常数的 Riedel 方程、Frost - Kalkwarf - Thodos 方程和 Miller 方程对 42 种化合物共 517 个数据进行关联, 结果表明在压力范围内四常数方程的回归精度相差不大, 精度略高于三常数方程, 陈军等^[11] 也有同样的结论。所以选用四常数方程的意义不是很大, 故只讨论 Clapeyron 方程和 Antoine 方程的回归精度。

2.2 神华煤液化油窄馏分饱和蒸气压的回归计算

分别用 Clapeyron 方程和 Antoine 方程对神华煤液化油窄馏分的饱和蒸气压进行回归。表 2、表 3

分别为其常数在 Clapeyron 方程和 Antoine 方程中的数值。

表 2 神华煤液化油各窄馏分在 Clapeyron 方程中常数和相关系数的确定

窄馏分馏分/°C	Clapeyron 方程: $\ln p_v = A - \frac{B}{T}$		
	A	B	R
IBP ~ 110	24.47	4458	1.00
110 ~ 150	30.12	6667	0.99
150 ~ 180	29.15	6396	1.00
180 ~ 200	27.15	5942	0.99
200 ~ 220	26.56	5782	0.99
220 ~ 240	25.87	5590	0.99
240 ~ 260	29.98	7062	0.99
260 ~ 280	25.87	5767	0.97
280 ~ 300	25.08	5765	0.96

表 3 神华煤液化油各窄馏分在 Antoine 方程中参数和相关系数的确定

窄馏分馏分/°C	Antoine 方程: $\ln p_v = A - \frac{B}{T + C}$			
	A	B	C	R
IBP ~ 110	14.06	285.1	-238.0	1.00
110 ~ 150	12.97	195.2	-265.8	1.00
150 ~ 180	14.94	521.1	-229.2	1.00
180 ~ 200	11.64	154.0	-268.3	1.00
200 ~ 220	11.43	146.2	-268.7	1.00
220 ~ 240	11.15	133.9	-269.7	1.00
240 ~ 260	10.88	114.7	-279.8	1.00
260 ~ 280	9.542	46.19	-289.8	0.99
280 ~ 300	8.573	35.28	-293.3	0.99

由表 2 可以得出, 神华煤液化油 < 260 °C 的馏分饱和蒸气压与温度的关系符合 Clapeyron 方程, 260 ~ 280 °C 和 280 ~ 300 °C 馏分段的相关系数比较低, 且常数 A 和 B 无规律可循。

由表 3 可以得出, 神华煤液化油窄馏分的饱和蒸气压与温度的关系符合 Antoine 方程, 除了 150 ~ 180 °C 馏分段常数 A 、 B 和 C 有拐点外, 其他馏分的常数随着馏分温度的升高都呈递减规律, 因为在此馏分段酚类物质的含量高达 40% 左右^[12]。故推荐选用 Antoine 方程计算煤液化油窄馏分的饱和蒸气压。

(下转第 88 页)

- [2] 中国水网. 中国污泥处理处置市场分析报告(2011版) [R]. 北京: 中国水网 2011.
- [3] Werther J ,Ogata T. Sewage sludge combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science ,1999 ,25(1) : 55 - 116.
- [4] 唐小辉 ,赵力. 污泥处理国内外进展 [J]. 环境科学与管理 2005 30(3) : 68 - 70.
- [5] 白慧玲. 城市污泥处置与利用综述 [J]. 山西建筑 , 2008 34(20) : 180 - 181.
- [6] 刘海峰. 一种高浓度污泥煤浆及其制备方法: 中国 , 200610030071. 1 [P]. 2007 - 02 - 07.
- [7] 马玉峰 ,李建强 ,万启科 ,等. 水煤浆燃烧技术及其发展 [J]. 洁净煤技术 2003 9(3) : 13 - 17.
- [8] Ma?? gorzata Wzorek. Characterisation of the properties of alternative fuels containing sewage sludge [J]. Fuel Processing Technology 2012 ,104: 80 - 89.
- [9] 谭木娣 ,孙创奇 ,林枫 ,等. 城市污泥掺入煤粉配制新型煤泥可行性研究 [J]. 广东化工 2011 38(5) : 161 - 162.
- [10] 张荣曾. 水煤浆制浆技术 [M]. 北京: 科学出版社 1996.
- [11] 高宇龙. 中国水煤浆制备技术的发展 [J]. 洁净煤技术 2012 ,18(5) : 56 - 59.
- [12] Boylu F ,Atesok G ,DincerH. The effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the stability of coal - water slurries [J]. Fuel 2005 84(2 - 3) : 315 - 319.
- [13] 莫晓兰 ,孙春宝 ,徐承焱. 低灰高热值煤泥制备水煤浆试验研究 [J]. 洁净煤技术 2009 ,16(2) : 45 - 48.
- [14] 吴荣标. 一种降低城市生活污水污泥粘度的制剂与方法: 中国 200810198670. 3 [P]. 2009 - 02 - 25.
- [15] LI Wei-dong ,LI Wei-feng ,LIU Hai-feng ,et al. Influence of sewage sludge on the slurryability of coal-water slurry [J]. Fuel 2009(88) : 2241 - 2246.
- [16] 李伟东 ,李明 ,刘海峰 ,等. 污泥对水煤浆静态稳定性的影响研究 [J]. 环境工程 2008 26(S1) : 267 - 271.
- [17] 沈健. 以磨机并联制备宽粒度分布浆体的方法: 中国 01138063. 2 [P]. 2002 - 07 - 03.
- [18] LIU Bo ,HE Qi-hui ,HU Bai-xing ,etc. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures [J]. Fuel 2013(105) : 293 - 300.

(上接第 70 页)

3 结 论

1) 对于同一窄馏分,饱和蒸气压随着温度的升高而增加;对于某确定的温度下,饱和蒸气压随着馏分油温度的升高而降低。

2) 神华煤液化油在低温下饱和蒸气压与温度的关系符合 Clapeyron 方程和 Antoine 方程,但是三常数 Antoine 方程的精度要高于两常数 Clapeyron 方程。

3) 本研究只讨论了在低温下神华煤液化油窄馏分饱和蒸气压与温度的关联式符合 Antoine 方程,是否能外推到较高温度有待于作进一步的研究。

参考文献:

- [1] 宫万福 ,田松柏 ,付晓恒. 分析技术在煤液化油分析中的应用 [J]. 洁净煤技术 2004 ,10(2) : 47 - 52.
- [2] 王升宝 ,尹洪清 ,郭清萍 ,等. 煤液化油窄馏分饱和蒸气压和蒸发焓的测定及计算 [J]. 煤化工 2008(5) : 41 - 44.
- [3] 尹洪清 ,王辉. 煤液化油窄馏分饱和蒸气压研究进展 [J]. 洁净煤技术 2012 ,18(5) : 65 - 68.
- [4] 朱肖曼. 煤液化油基本性质的研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院 2006.
- [5] GB/T 8017—1987 石油产品蒸气压测定法(雷德法) [S].
- [6] J. Dykyi J. Svoboda ,R. C. Wilhoit ,et al. Landolt - Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology ,Vol 20A. Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons ,and Sulfur ,Selenium , Tellurium ,and Halogen Containing Organic Compounds [M]. Berlin: Springer - Verlag 1999.
- [7] 傅献彩 ,沈文霞 ,姚天扬 ,等. 物理化学 [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社 2010.
- [8] Bruce E. Poling ,John M. Prausnitz ,John P. O'Connell. The Properties of Gases and Liquids [M]. 5th edition. New York: McGraw-Hill Professional 2000.
- [9] 张建侯 ,马沛生 ,徐明. 两个液体蒸气压关联方程的提出 - 用于高压范围的考察 [J]. 化工学报 ,1986 37(1) : 69 - 79.
- [10] 梁英华 ,陈军 ,马沛生. 四个蒸气压 - 温度关联方程的比较 [J]. 河北理工学院学报 1999 21(4) : 73 - 75.
- [11] 陈军 ,马沛生 ,丁富新. Antoine 方程对含极微蒸汽压范围的统一关联 [J]. 化学工程 2001 29(6) : 46 ~ 48.
- [12] 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) : 536.