

# 煤液化油窄馏分饱和蒸气压研究进展

尹洪清, 王 辉

(水煤浆气化及煤化工国家工程研究中心, 山东 滕州 277527)

**摘要:** 为了获得煤液化油窄馏分准确的物性参数——蒸气压, 比较分析了物质蒸气压的测量、关联及估算方法。详细分析了几种测定方法的理论依据、设备要求及使用范围。根据煤液化油窄馏分的组分特性, 提出了适用于其馏分饱和蒸气压测量关联及估算的方法。研究发现: 窄馏分蒸气压的测量宜选择拟静态法, 也可以参照石油馏分蒸气压的测量选用雷德法和参比法。其蒸气压与温度的关联应使用三参数 Antoine 方程; 修正的 MB 关联式和 Riedel 方程适用于煤液化油窄馏分蒸气压估算。

**关键词:** 煤液化; 蒸气压; 窄馏分; 测量方法

中图分类号: TQ529; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)05-0065-04

## Research progress on saturated vapor pressure of coal liquefied fractions

YIN Hong-qing, WANG Hui

(National Research and Engineering Center for Coal Slurry Gasification and Coal Chemical Industry, Tengzhou 277527, China)

**Abstract:** To get accurate saturated vapor pressure of coal liquefied fractions, analyse its measure correlation and estimate methods. The theoretical basis, facility requirement and application range of these methods are investigated in detail. Considering the characteristics narrow fraction in coal liquefied oil, provide the suitable saturated vapor pressure measure and correlation method. The results show that the proper method is static one, Reid Vapor Pressure (RVP) method and reference method are also great ones if consulted the measure method for saturated vapor pressure of petroleum fraction. Three-parameter equation could interrelate the vapour pressure and temperature. Correctional MB correlation and Riedel equation are appropriate for saturated vapor pressure estimation of narrow fraction.

**Key words:** coal liquefaction; vapour pressure; narrow fraction; measure method

煤直接液化技术的发展使煤液化油基本性质的研究变得愈加重要, 这是因为基本性质的研究可以为液化反应器的设计、液化产物的分离和提质加工以及整个液化工艺的优化提供基础的热力学物性参数, 如蒸气压、蒸发焓、临界温度和压力等。

蒸气压是物质最基本的物性参数之一, 它在描述物质的 PTV 行为、计算热力学函数和推算气-液平衡关系等方面发挥着重要作用。由于煤液化油组分复杂, 其确切的化学组成无法确定, 因此煤液化油饱和蒸气压的数据主要来源于实验直接测量及在此基础上的经验关联与估算。同样在热量衡

算过程中蒸发热(焓)也必不可少, 可以利用煤液化油的蒸气压导出煤液化油的蒸发热(焓)<sup>[1]</sup>。根据纯物质蒸发热的测量和估算并结合石油馏分探讨煤液化油蒸发热的测量和估算方法。

### 1 煤液化油蒸气压的测量

蒸气压的基本测量方法包括: 静态法、拟静态法、动态法、饱和气流法、Knudsen 隙透法、蒸发率法、雷德法、参比法及一些现代仪器分析方法。其中静态法是测定蒸气压的最基本方法, 直接测定与液相平衡的蒸气压压力。文献[2-3]分别介绍了使

收稿日期: 2012-07-13 责任编辑: 宫在芹

作者简介: 尹洪清(1982—), 男, 山东曲阜人, 硕士研究生, 2009年毕业于太原理工大学, 现从事煤科学及煤化工技术研究。

引用格式: 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.

用静态法测量酯类化合物和食用油的蒸气压。拟静态法测定蒸气压是根据气-液平衡原理,对含有不凝性气体(如  $H_2$ ) 的样品蒸气压(如石油馏分、煤液化油馏分等)在不用液氮脱气的情况下,实现迅速测量,装置和操作也相对简单。邱友莹等<sup>[4]</sup>使用动态法测量了导热油的饱和蒸气压,考察了  $H_2$  和空气气氛对蒸气压的影响。中国多采用蒸发速率法测量真空用油脂的饱和蒸气压,航天工业行业标准 QJ 2667—1994《真空用油脂饱和蒸气压测试方法》是目前国内测定空间机械润滑油饱和蒸气压的权威方法,采用的是蒸发率法<sup>[5]</sup>。美国试验材料学会(ASTM)规定了用雷德蒸气压(RVP)衡量石油及其馏分的挥发程度,雷德法所测蒸气压数据常用作评价商品原油是否经过稳定处理<sup>[6]</sup>,

多用于炼油厂检测油品质量。参比法是在雷德法的原理和仪器结构基础上,根据道尔顿气体分压定理,对测定方法进行改进,利用化学分析中常用的参比法,直接测出饱和蒸气压而不必利用公式计算,可以较准确地测定原油在储存、管输时任一指定温度下的饱和蒸气压<sup>[7]</sup>。

目前对蒸气压测量技术的研究主要集中在现代仪器分析上,主要包括色谱法(GC)<sup>[8]</sup>、热重法(TG)<sup>[9]</sup>和差示扫描量热仪(DSC)<sup>[10]</sup>。现代仪器测量技术具有样品用量少、测量迅速和准确度高的特点,国外对此已经进行了大量的研究,但是还应该对特定样品的适宜操作条件进行研究。表1为蒸气压测定方法比较。

表1 蒸气压测定方法比较

方 法	理论依据	设备要求	适用范围
静态法	气液平衡	测温系统,测压系统,等压计	高压,常压
拟静态法	参比温度或压力	控温系,测压系统,沸点计	常压及常压以下
动态法	液体的沸腾	真空系统,测压及变外压系统	常压以下
饱和气流法	道尔顿分压定律	气体输送及恒温系统,试样饱和柱,组成分析系统	较低蒸气压
Knudsen 渗透法	Knudsen 扩散	真空系统,测力系统	极微蒸气压
蒸气率法	蒸发速率	真空天平,真空室	真空用油脂
雷德法	雷德蒸气压	恒温系统,测压系统	石油馏分
参比法	雷德法和道尔顿分压定律	雷德蒸气压测量仪	油品

由表1可以看出,应根据测量的压力范围及物质的特性选择适合的测量方法。测定原油饱和蒸气压的标准是参比法;而石油产品蒸气压测定法是雷德法。参比法避免了许多假设条件和计算过程,消除了负值的影响,提高了准确度,测量温度也扩大到  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,基本满足分析需求。就煤液化油而言,其各窄馏分成分仍较复杂,这也导致测量方法的复杂<sup>[11]</sup>。由于其具有一定沸程的多组分体系以及测量压力需在常压及以下,因此应选择拟静态法进行测定。另外,参照石油馏分蒸气压的测量方法,可以选择雷德法和参比法进行测量。在使用雷德法测量煤液化油的过程中,要明确雷德蒸气压并不是样品的实际蒸气压,因此可以将测量的雷德蒸气压与文献值的实际蒸气压进行关联转换,得出关联式,通过关联式可以近似得出样品的实际蒸气压。

## 2 煤液化油蒸气压与温度的关联

液体蒸气压与温度的关联方程式研究很多,主要包含 2~4 个参数或更多参数的方程式。式(1)~

(7) 是蒸气压( $P_V$ )与温度  $T$  的关联式<sup>[12-13]</sup>。

在克劳修斯-克拉佩龙(Clausius-Clapeyron)方程式推出 Clapeyron 方程(1)和(2)。按照该方程  $\ln P_V$  或  $\log P_V$  与  $1/T$  呈线性关系,但实验值会出现倒 S 线,其转折点大致在  $T_r$  为 0.80~0.85 处,因此 Clapeyron 方程在大的温度范围内不可能有很好地关联结果。

$$\ln P_V = A - B/T \quad (1)$$

$$\log P_V = A - B/T \quad (2)$$

19 世纪 Antoine 提出了经验性的三参数方程式(3),方程式的有效压力范围一般为 1.33~200 kPa 或稍高,使用式(3)时需注意,温度不超过回归常数时所使用的温度范围。

$$\ln P_V = A - \frac{B}{t + C} \quad (3)$$

三参数 Rankine 方程(4)和 Henglein 方程(5)具有半理论性质,前者的回归误差较大,后者回归精度等于或略差于 Antoine 方程。

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

$$\ln P_V = A - \frac{B}{T^N} \quad (5)$$

形式最简单的四参数方程是 Miller 方程式,即式(6),它是关联式中最常用的。

$$\ln P_V = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (6)$$

Riedel 方程式(7)是 Riedel 等提出的效果良好的四参数方程,此式可使高温段的数据关联的更好。

$$\ln P_V = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (7)$$

式中  $A, B, C, D$  和  $N$  均为参数;  $P_V$  为蒸气压, kPa;  $T$  为温度, K。

对三、四参数方程进行调整和增项,还可得到可调性更大的五参数方程<sup>[14]</sup>。

比较几种温度关联式发现: Clapeyron 方程只在小的温度范围内或要求不很严格时使用。Antoine 方程是使用最广的关联方程,简单可靠,在常压附近平均误差只有 0.1% 左右,高压范围也只有 0.3% 左右,基本上可以满足工程计算甚至理论计算的需要。四参数和五参数方程的精度更好,但是参数值多,在实际应用中较难。

### 3 煤液化油蒸气压的估算

一般蒸气压数据都集中在常压附近,高压或低压数据非常缺乏,在化学工程计算中表现更加明显。蒸气压的估算方法很多<sup>[15-16]</sup>,按照原理归纳可划分为对应状态法、基团贡献法和参考物质法。对应状态法和基团贡献法适用于纯净物的估算,在估算过程中,需要知道准确的临界性质或基团组成。由于煤液化油是一种结构复杂的混合物,其基团组成多样且临界性质的测量和估算也相对困难。显然这 2 种方法对煤液化油不适用。其中对应状态法过分依赖临界性质( $T_c$  和  $P_c$ ),基团贡献法需要明确各分子结构及含量。采用  $T_b$  进行估算,虽然效果较差,但  $T_b$  数据充分,限制较少。

Neumann 和 Ostertag 提出的方法是<sup>[17]</sup>:

$$\ln\left(\frac{P_V}{100}\right) = A - \frac{AT_b}{T} + 0.01363 \quad (8)$$

$A = 8.4289 + 8.5583 \times 10^{-3} T_b + 6.2476 \times 10^{-6} T_b^2$   
式中  $P_V$  为待估算蒸气压, kPa;  $A$  是用 70 个化合物回归得到的。此法不适用于强氢键物质,一般用于  $T_b$  附近较好,而估算高于  $T_b$  时蒸气压的准确性优于低于  $T_b$  时蒸气压。

Mackay 等使用 Clapeyron 方程和假设的变化规律<sup>[18]</sup>得出:

$$\ln\left(\frac{P_V}{101.325}\right) = -10.6\left(\frac{T_b}{T} - 1\right) \quad (9)$$

$$\text{或} \quad \ln\left(\frac{P_V}{101.325}\right) = -(4.40 + \ln T_b)\left(\frac{T_b}{T} - 1\right) \quad (10)$$

$$\text{或} \quad \ln\left(\frac{P_V}{101.325}\right) = -10.75\left(\frac{T_b}{T} - 1\right) - 6.75\left(\frac{T_m}{T} - 1\right) \quad (11)$$

式中  $T_m$  为熔点, K, 误差较大。

Somayajulu 提出的方法<sup>[19]</sup>是使用沸点和 298.15 K 下的 2 个蒸发热:

$$\ln\left(\frac{P_V}{101.325}\right) = -\frac{\Delta_v H_b}{RT_b}\left(\frac{T_b}{T} - 1\right) + B\left(\frac{T_b}{T} - 1\right) \quad (12)$$

$$B = \frac{\Delta_v H_b - \Delta_v H_{298}}{2RT_b\left(\frac{T_b}{298.15} - 1\right)}$$

在对煤液化油蒸气压的估算中,较多采用石油工业中已经成熟的方法。基于煤液化油与石油的区别,对估算方法又进行了一定的修正。MB 关联式(8)在 20 世纪 50 年代作为石油工业中蒸馏的标准被广泛应用<sup>[20]</sup>。通常实验室蒸馏的温度不超过 400 °C,高沸点的馏分只能由 Maxwell-Bonnell 关联式外推得出。采用正己烷作为参考物,MB 关联式(13)如下:

$$T_b = \frac{748.1(A + 0.0002867)}{\frac{1}{T} - 0.0002867 + 0.2145(A + 0.0002867)} \quad (13)$$

式中,  $A$

$$A = \begin{cases} \frac{5.9082 - \lg P_V}{2926.8526 - 43 \lg P_V} & P_V < 0.267 \text{ kPa} \\ \frac{5.0442 - \lg P_V}{2499.0330 - 95.76 \lg P_V} & 0.267 \text{ kPa} \leq P_V \leq 136 \text{ kPa} \\ \frac{5.4932 - \lg P_V}{2708.3952 - 36.0 \lg P_V} & P_V > 136 \text{ kPa} \end{cases}$$

对  $K_w$  为 12 的原油馏分,MB 公式可直接使用,基于上述公式可以得到当馏分的蒸气压与正己烷的蒸气压相同时的馏分的沸点( $t_b$ )。 $K_w$  一般不等于 12,在使用该公式时得出的馏分的沸点必须进行校正。MB 关联式对低于大气压的估算非常精确,可用来估算煤液化油的蒸气压,但对常压以上的估算效果不好。煤液化油的  $K_w$  小于 12,根据  $K_w < 12$  对 MB 关联式进行修正的,如式(14)所示。

$$\Delta t_b = f_1(t_b) \times f_2(K_w) \times f_3(P) \quad (14)$$

式中,  $f_1(t_b) = 0$   $t_b \leq 366.5$  K;

$$f_1(t_b) = -1 + 0.005t_b \quad t_b > 366.5$$
 K;

$$f_2(K_w) = (K_w - 12.0) - 0.01304(K_w - 12.0)^2;$$

$$f_3(P) = 2.6536 \lg P \quad P \leq 101.3 \text{ kPa};$$

$$f_3(P) = 2.6536 \lg P + 2.1435(\lg P)^2 \quad P > 101.3 \text{ kPa}.$$

Lee 和 Kesler 在 20 世纪 80 年代又提出了一个以正己烷为参考物的关联式(15) [21]。

$$\ln P_V = \left( 0.1047 + \frac{259.8}{T_e + 55} \right) T_e - 6.074(T_e)^{0.5} - 140.65 \quad (15)$$

式中  $P_V$  为待估算蒸气压, kPa;  $T_e$  为正己烷温度, K。此温度下正己烷与待估算物质有相同的蒸气压。Lee 和 Kesler 用大量的  $C_2 \sim C_{100}$  化合物进行了评价, 发现其估算效果明显优于 MB 方程, 尤其对  $C_{31} \sim C_{100}$  的正烷烃。

Wilson 等总结大量数据得出 MB 方程可以适用于一般芳香馏分在沸点以下的蒸气压估算, 但是对于  $T_b \sim T_c$  之间的蒸气压最好使用式(16)所示的 Riedel 方程。

$$\ln P_{Vr} = A - \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r^6 \quad (16)$$

式中,  $A = 5.671485 + 12.439604\omega$ ;  $B = 5.809839 + 12.755971\omega$ ;  $C = 0.867513 + 9.654169\omega$ ;  $D = 0.1383536 + 0.316367\omega$ ;  $\omega$  为偏心因子。

## 4 结 语

(1) 煤液化油的各窄馏分是具有一定沸程的多组分体系, 应选择拟静态法进行测定。参照石油馏分蒸气压的测量方法, 可选用雷德法和参比法进行测量。

(2) 煤液化油蒸气压与温度的关联, 可使用三参数 Antoine 方程, 该方程简单可靠, 可以满足工程计算的需要甚至理论计算的需要。

(3) 对应状态法和基团贡献法不适用煤液化油蒸气压的估算。煤液化油的芳香度小于 12, MB 关联式估算煤液化油蒸气压, 必须进行修正;  $T_b \sim T_c$  的蒸气压最好使用 Riedel 方程估算。

参考文献:

[1] 李艳红, 王升宝, 常丽萍. 煤液化油馏分蒸发焓的测定方法 [J]. 洁净煤技术 2007, 13(2): 42-46.

- [2] Papa M, Ndiaye F, Frederico W, Tavares J, rede Dalmolin et al. Vapour pressure data of  $\epsilon$ -caprolactone,  $\delta$ -hexalactone and  $\gamma$ -caprolactone [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2008(40): 437-441.
- [3] Ndiaye P M, Tavares F W, Dalmolin I et al. Vapor Pressure Data of Soybean Oil, Castor Oil and their Fatty Acid Ethyl Ester Derivatives [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2005(50): 330-333.
- [4] 邱友莹, 王耿, 谭志诚, 等. Therminol 50 导热油饱和蒸气压的测定 [J]. 西安交通大学学报 2002, 36(11): 1208-1210.
- [5] 李丹明, 刘京兰, 房临河. 应用材料可凝挥发物测试装置测量油脂饱和蒸气压 [J]. 真空与低温 2003, 9(4): 195-198.
- [6] 徐影萍. 原油在不同温度下的蒸气压及其经验公式 [J]. 油气储运 1994, 14(3): 47-50.
- [7] 徐影萍. 原油饱和蒸气压测定方法实验研究 [J]. 油气储运, 1982, 1(5): 53-56.
- [8] Koutek B, Hoskovec M, Vrkcova P et al. Gas chromatographic determination of vapor pressures of pheromone-like compounds [J]. Journal of Chromatography A 1996, 719(2): 391-400.
- [9] Suceca M, Rajic M, Matecic - Musanic S et al. Kinetics and heats of sublimation and evaporation of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 74(3): 853-866.
- [10] Boller A, Wiedemann H G. Vapor pressure determination by pressure DSC [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1998, 53(2): 431-439.
- [11] 官万福, 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): 48-52.
- [12] 马沛生. 化工数据 [M]. 北京: 中国石化出版社 2003.
- [13] 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.
- [14] Miller D G. Derivation of two equations for the estimation of vapor pressures [J]. Physical Chemistry, 1964, 68(6): 1399-1408.
- [15] 卢焕章. 石油化工基础数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社 1982.
- [16] Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP. The properties of gases and liquids [M]. 赵红玲, 王风坤, 陈圣坤, 等译. 北京: 化学工业出版社 2006.
- [17] 马沛生. 化工热力学 [M]. 北京: 化学工业出版社 2005.
- [18] Horvath A L. Molecular Design [Chemical Structure Generation from the Properties of Pure Organic Compounds] [M]. Elsevier, Amsterdam 1992.
- [19] Mackay D, Bobra A, Chan D W et al. Vapor Pressure Correlations for Low - Volatility Environmental [J]. Environmental Science and Technology 1982, 16(10): 645-649.
- [20] Tsonopoulos C, Heidman J, Hwang S C. Thermodynamic and transport properties of coal liquids [M]. 1986.
- [21] Lee B I, Kesler M G. Improve vapor pressure prediction [J]. Hydrocarbon Process 1980, 59(8): 163-167.