

# Aspen 模拟中低温煤焦油加氢制燃料油 工艺流程

次东辉\*, 崔鑫, 王锐, 郜丽娟, 郭小汾  
(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211)

**摘要:**利用 Aspen Plus 软件对中低温煤焦油加氢制燃料油工艺进行模拟,以中低温煤焦油中含几类典型的模型化合物模拟煤焦油原料,结合试验数据,建立煤焦油加氢工艺流程模型。结果表明,模拟结果与试验结果较接近,该模型能够模拟煤焦油加氢工艺。

**关键词:**中低温煤焦油;加氢工艺;Aspen Plus;模拟

**中图分类号:**TQ523.6

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)11-0183-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.043

## Aspen plus simulation of upgrading middle and low-temperature coal tar to produce clean fuels

CI Dong-hui\*, CUI Xin, WANG Rui, GAO Li-juan, GUO Xiao-fen  
(National Institute of Clean and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

**Abstract:** The Aspen Plus software is used to simulate the upgrading of middle-low temperature coal tar, using the model compounds in coal tar as feedstock. The modeling of low-middle temperature coal tar hydro-upgrading process is developed, based on the pilot-plant data of coal tar upgrading. The results indicate that Aspen Plus simulation of coal tar upgrading process is feasible, in agreement with the close results between simulated and pilot-plant data.

**Key words:** low-middle temperature coal tar; hydro-upgrading process; Aspen Plus; simulation

随着我国低阶煤热解技术的迅速发展,副产出大量的中低温煤焦油。与高温煤焦油相比,中低温煤焦油具有密度低、馏分轻、链状烃多等特点,其链状烃含量大约 20%,比较适合用于加氢技术制备汽柴油和化学品<sup>[1-2]</sup>。中低温煤焦油加氢工艺就是采用加氢处理技术将煤焦油所含的 S、N 等杂原子脱除,同时将其中的烯烃和芳烃类化合物进行饱和,生产质量优良的石脑油馏分和柴油馏分,使之成为环境友好型清洁燃料。该过程不仅可以提高煤焦油的使用价值,又能降低环境污染,具有良好的经济、社会和环保效益<sup>[2-4]</sup>。

目前,针对中低温煤焦油加氢工艺的化工过程模拟还比较少<sup>[5-8]</sup>。顾兆林等<sup>[6-7]</sup>利用 Aspen Plus 建立了超临界汽油中低温煤焦油的加氢裂化工艺流程的模型,分析了流程的温度控制、能量利用,得到了较好的模拟效果。唐巍等<sup>[8]</sup>构建了煤焦油加氢精制-加氢裂化制取汽柴油工艺流程模型,采用几种典型化合物模拟煤焦油物流,分析了加氢反应温度、压力对汽柴油收率、品质和系统的影响,得到了很好的模拟效果,但是该工艺中使用的反应压力小

于 8 MPa,与工业化煤焦油加氢工艺仍有差距。

本文中在煤焦油加氢中试试验研究的基础上,利用化工模拟软件 Aspen Plus 对煤焦油加氢工艺流程进行模拟,采用模块组合法来对加氢操作单元或全流程进行模拟计算,为试验及工业设计提供基础数据。

## 1 中低温煤焦油加氢过程

### 1.1 中低温煤焦油加氢流程简述

煤焦油加氢工艺首先将煤焦油全馏分原料采用电脱盐、脱水技术将煤焦油原料脱水至含水质量分数小于 0.05%,除去机械杂质至质量分数小于 0.03%,得到净化的煤焦油原料。

净化后的煤焦油原料经加热炉加热到所需的反应温度后进入加氢精制段,进行脱硫、脱氮、脱氧、烯烃和芳烃饱和、脱胶质和大分子裂化反应等,之后进入产品分馏塔,切割分馏出汽油馏分、柴油馏分和未转化油馏分;未转化油馏分经过换热或加热炉加热到反应所需的温度后进入加氢裂化段,进行深度脱硫、脱氮、芳烃饱和和大分子加氢裂化反应后,同样进

收稿日期:2016-07-18

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2011AA05A202)

作者简介:次东辉(1981-),男,硕士,工程师,研究方向为煤炭加工利用与环境保护技术,通讯联系人,010-57339851, cidonghui@nicenergy.com。

入产品分馏塔,切割分馏出反应产生的汽油馏分、柴油馏分和未转化油馏分。

氢气来自制氢装置,经压缩机压缩后分 2 路,一

路进入加氢精制工段,一路进入加氢裂化工段。经过反应的过剩氢气通过冷高分回收后进入氢气压缩机升压后返回加氢精制段和加氢裂化段。

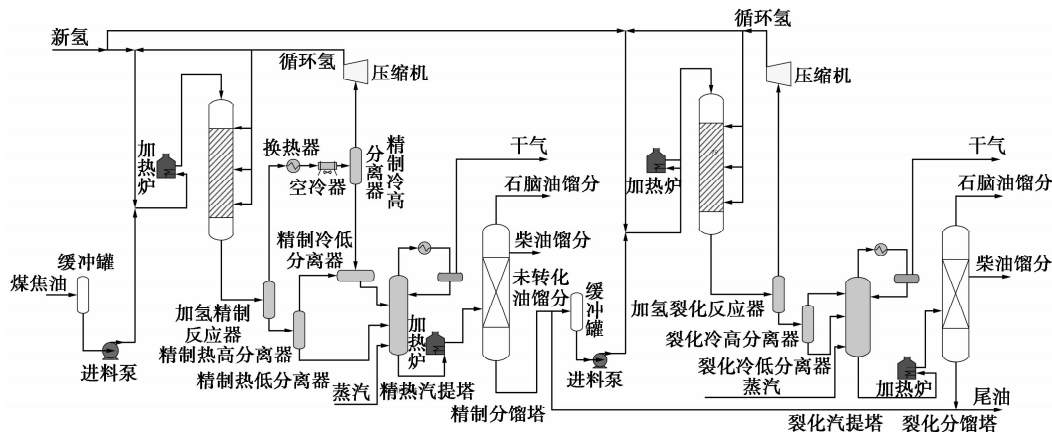


图 1 中低温煤焦油加氢工艺流程图

### 1.2 中低温煤焦油的组成

陕西神木中温煤焦油的主要性质见表 1。从表 1 可知,中低温煤焦油是一种密度大、黏度大、氮含量高、硫含量较低、残炭含量高、可溶金属含量较高、金属镍和钒含量较低的油品。

表 1 中低温煤焦油的性质

项目	数据	项目	数据	
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.0752	馏程/℃		
粘度(50℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	218.81	IBP	185	
酸值/(mg·g <sup>-1</sup> )	82.46	10%	254	
闪点/℃	1.13	30%	333	
残炭/%	8.56	50%	385	
元素分析(质量分数)/%		70%	429	
	C	82.46	90%	480
	H	8.72	EBP	538
	O	7.90	金属含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	
N	0.55	Fe	113	
S	0.13	Ca	107	
四组分/%		Ni	0.2	
	饱和分	8.09	Mg	16.8
	芳香分	16.68	Na	4.9
	胶质	52.65	Cu	<0.1
	沥青质	21.44	V	0.1

注:10%、30%、50%、70%、90% 分别为质量收率,IBP 为初馏点,FBP 为终馏点。

根据中低温煤焦油 GC-MS 成分分析结果<sup>[13-15]</sup>,低温煤焦油中主要含有烷烃、烯烃、芳烃、

酚类化合物、含氮杂原子化合物等,其中烷烃以正构烷烃为主,碳数分布在 C<sub>4</sub>~C<sub>30</sub>;烯烃包括烯烃、二烯烃、芳香烯烃等;芳烃包括 1~5 环的多种结构类型,其中烷基苯和烷基萘类化合物含量最高;酚类化合物包括 1~4 环的一元酚和 1~2 环的二元酚;含氮化合物包括碱性氮化物和 非碱性氮化物,其中碱性氮化物以喹啉类为主,非碱性氮以吡啶类、咪唑类为主;含硫化合物以噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩类化合物为主。煤焦油加氢反应包括脱硫、脱氮、脱氧、烯烃和芳烃饱和、脱金属以及油品裂化等多种反应,机理复杂,无法用馏程等性质表征的虚拟组分代表煤焦油进行加氢反应,因此在模拟过程中使用多种模拟化合物来模拟煤焦油原料。模拟中煤焦油的成分组成如表 2 所示。

表 2 模拟煤焦油的成分组成

化合物	分子式	质量分数/%	分子质量
苯酚	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	12.50	94
邻甲酚	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	13.20	108
噻吩	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	0.50	84
二苯并噻吩	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	0.60	134
吡啶	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0.62	79
喹啉	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	2.45	238
萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	20.50	128
1-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	4.80	142
菲	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	14.20	178
正十二烷烃	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	9.37	170
正十六烷烃	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	15.01	226
烯烃	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0.33	252
十氢化萘	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	5.92	138

## 2 流程模拟

### 2.1 建立模型

在本工艺模拟过程中,主要包含混合、加热、反应、换热、分离和分馏等过程单元模块,这些主要单元设备对应的 Aspen Plus 单元操作模块见表 3。在煤焦油加氢工艺中,由于加氢过程具有组成复杂和影响因素多的特点,反应器模型建立是整个流程模拟过程的关键。由于 RSTOIC 模型只能模拟等温反应,无法准确地模拟绝热加氢反应。马洪玺等<sup>[16]</sup>为了准确地模拟真实的加氢反应,将绝热加氢反应分解为反应和放热 2 个过程。首先,在等温反应条件下原料进行反应,此过程采用 RSTOIC 模型,然后,将加氢反应产生的热量通过一个换热器加热反应产物,该过程通过一个换热器 HEATER 模型进行模拟。但是在煤焦油加氢反应过程,需要向反应器补冷氢,冷氢作用一方面可以控制反应器中的温度,另一方面可以调整反应器中氢油比。因此,向反应器补氢过程可以通过一个混合器 MIXER 模型进行模拟。所以本次模拟采用模块组合法来模拟加氢反应器,即 RSTOIC 化学计量反应器、HEATER 换热器和 MIXER 混合器 3 个模型组合进行模拟计算。根据中低温煤焦油加氢反应机理<sup>[9-11]</sup>,在加氢精制反应和加氢裂化反应设定相应的反应,同时充分利用煤焦油加氢中试实验的数据,根据原料油性质、每段加氢反应生成油、产品汽油、柴油、尾油、干气量和组成数据,以及化学氢耗量来设定调整每种反应的转化率。

表 3 主要单元设备的选型

试验设备	Aspen Plus 单元操作模块
加热炉,空冷器,换热器和冷却器	Heater, HeatX
进料泵	Pump
反应器	Rstoic + Heater + Mixer
分离器	Flash2
汽提塔	RadFrac
分馏塔	PetroFrac
循环氢气压缩机	Compr
三通连接	Mixer, FSplit

煤焦油加氢反应产物经分离和分馏单元得到石脑油、柴油和尾油;从高压气液分离器分离出来的气体,除少量作为驰放气排放外,大部分可作为循环氢使用。对于煤焦油高氮低硫的特点,在加氢过程需

要补硫来维持加氢催化剂的活性,而高分气含有一定量的  $H_2S$  对煤焦油加氢反应有利,因此,高分气作为循环氢使用时不需要进行脱硫处理。驰放氢气、低压气液分离器分离出的气体、汽提塔分离出的气体和分馏塔分离出的含硫化氢的气体,进入干气脱硫系统。利用中试实验结果数据包括干气组成、循环氢组成、生成油、石脑油、柴油和尾油的油品性质和馏程分布,通过馏程等性质表征的虚拟组分代表生成油、石脑油、柴油和尾油来进行分离和分馏。中低温煤焦油加氢工艺模拟流程见图 2。

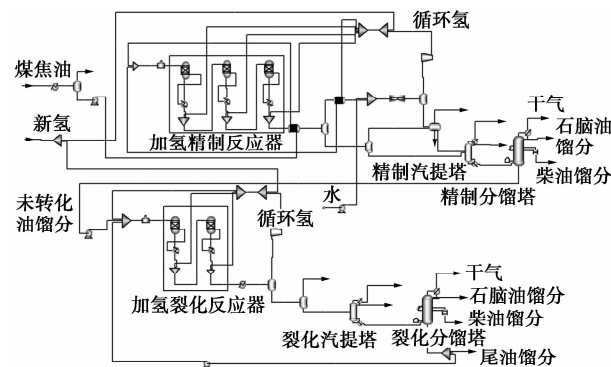


图 2 中低温煤焦油加氢工艺模拟流程图

### 2.2 物性计算方法

在化工过程进行模拟中,评判模拟过程准确与否的关键是选择合适的物性方法。Aspen Plus 为单元模块计算提供了丰富的热力学性质和传递性质的计算方法。在煤焦油加氢工艺流程模拟计算过程中,考虑到煤焦油性质和系统高温高压的操作条件,以及富含氢气的特点,并根据 Aspen Plus 物性方法说明,本装置模拟计算采用 GRAYSON 作为全局物性方法,GRAYSON 性质方法具有预测性,该方法是为含烃和轻气体(如二氧化碳和硫化氢)的系统而开发的,用于高压系统和富氢系统。根据煤焦油加氢反应产物分馏系统的低压和减压的操作条件以及油品性质,采用 BK10 作为煤焦油加氢产品油分馏系统的物性方法,BK10 性质方法采用 Braun K-10 的 K-值关联式,该关联式是由真实组分和石油馏分的 K10 图而开发出的,真实组分包括 70 种烃和轻气体,石油馏分的沸程范围为 450 ~ 700 K。BK10 性质方法适合于减压和低压应用,针对石油而调整的状态方程适合于高压应用。

## 3 计算结果和分析

应用 Aspen Plus 进行煤焦油加氢装置的全流程模拟。以北京低碳清洁能源研究所煤焦油加氢

中试装置的试验数据为实例,对所建立的全流程模型进行了核算,模拟反应进料、补充氢、反应流出物、化学消氢量。主要模块的温度和压力设定如表 4 所示,计算主要结果与试验结果对比分别列于表 5 ~ 表 8。

表 4 主要模块的标准工况参数设定

模块	$t/^\circ\text{C}$	$p/\text{MPa}$
加氢精制反应器	375	10.00
精制热高分离器	260	9.50
精制冷高分离器	45	9.50
精制热低分离器	260	1.00
精制冷低分离器	40	1.00
精制汽提塔	200	0.68
精制分馏塔	360	0.25
加氢裂化反应器	390	10.00
裂化冷高分离器	45	9.50
裂化冷低分离器	40	1.00
裂化汽提塔	180	0.68
裂化分馏塔	350	0.18

表 5 煤焦油加氢制清洁燃料工艺物料平衡对比

项目	试验值	计算值
进料		
原料/kg	100.00	100.00
耗氢量/kg	7.24	7.00
总进料/kg	107.24	107.00
出料		
生成油/kg	95.37	95.07
石脑油(<180℃)	18.12	18.29
柴油馏分(180~350℃)	66.76	66.66
尾油(>350℃)	10.49	10.14
干气/kg	2.74	2.76
H <sub>2</sub> S/kg	0.18	0.17
NH <sub>3</sub> /kg	0.53	0.51
H <sub>2</sub> O/kg	8.42	8.50
总出料/kg	107.24	107.00

表 6 煤焦油中压加氢产品分布对比

项目	试验值	计算值
生成油质量分数/%	88.93	88.79
石脑油(<180℃)/%	16.90	17.06
柴油馏分(180~350℃)/%	62.25	62.29

尾油(>350℃)/%	9.78	9.48
干气质量分数/%	2.55	2.64
H <sub>2</sub> S 质量分数/%	0.16	0.14
NH <sub>3</sub> 质量分数/%	0.50	0.46
H <sub>2</sub> O 质量分数/%	7.85	7.97
合计质量分数/%	100.00	100.00

表 7 实验与模拟的气体产品(C1~C4)组成对比

项目	试验值	计算值
体积分数/%		
CH <sub>4</sub>	17.76	16.79
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	57.46	55.35
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	22.05	23.69
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.73	4.17
分子质量	31.37	32.13

表 8 原料油和液体产品性质对比

项目	原料油		石脑油		柴油		尾油	
	试验值	计算值	试验值	计算值	试验值	计算值	试验值	计算值
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.075	1.050	0.76	0.74	0.87	0.85	0.92	0.91
馏程/℃								
IBP	185	168	35	33	197	168	324	239
10% <sup>1)</sup>	254	245	78	70	228	226	347	346
30% <sup>1)</sup>	333	325	107	111	257	256	371	369
50% <sup>1)</sup>	385	379	125	128	282	281	395	392
70% <sup>1)</sup>	429	424	136	152	306	305	425	422
90% <sup>1)</sup>	480	478	163	176	331	329	475	473
FBP	538	532	191	197	354	352	538	529
N/(μg·g <sup>-1</sup> )	5535	5530	3.23	5.21	4.62	5.34	48.01	56.23
S/(μg·g <sup>-1</sup> )	1928	2001	6.83	7.10	7.64	9.38	90.11	123.50

注:10%、30%、50%、70%、90% 分别为质量收率,IBP 为初馏点,FBP 为终馏点。

从表 5、表 6 和表 7 的数据比较可见,所建立的全流程模拟能够较好地反映煤焦油加氢中试试验情况。由表 5 和 6 可见,煤焦油加氢产物主要包括 C<sub>5</sub> + (石脑油、柴油和尾油)、干气(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub> 和水。在煤焦油加氢过程中化学氢耗较大(7.00%),说明 O、S、N 等杂原子脱除率较高。由于煤焦油中的氧含量较高(7.90%),因此煤焦油在加氢过程会产生大量的水,即 100 kg 煤焦油生成 8.50 kg 水,这不仅会造成煤焦油加氢过程化学氢耗,还

会影响液体产品的产量,其中 100 kg 煤焦油生成 95.07 kg 加氢生成油( $C_5+$ ),相当于其收率为 88.85%。煤焦油加氢生成油经分馏得到石脑油馏分( $<180^\circ\text{C}$ )、柴油馏分( $180\sim 350^\circ\text{C}$ )及尾油馏分( $>350^\circ\text{C}$ ),其中,石脑油馏分收率为 17.09%,柴油馏分收率为 62.30%,尾油收率为 9.48%,这与中试实验结果几乎一致。

从表 5 和表 7 可知,模拟计算得出化学氢耗量误差为  $-3.41\%$ ,酸性气体量( $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ )误差为  $-4.20\%$ , $C_1\sim C_4$  气体产量误差  $<1.00\%$ ,模拟计算得  $C_1\sim C_4$  气体分子质量为 32.13,而试验分析得  $C_1\sim C_4$  气体分子质量为 31.37,这些误差出现原因是在高压系统中气相中部分小分子烃和氢气会溶解在油品中,而溶解在油品中气体在气-液闪蒸分离过程和汽提过程无法完全从油品中解析出来,其模拟计算结果基本符合实验结果。这说明采用模型化合物来表征煤焦油原料的组分进行加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧、烯烃和芳烃饱和、环烷烃开环以及加氢裂化反应来模拟加氢精制反应和加氢裂化反应效果较好,能够很好地实现煤焦油加氢反应过程的模拟。

由表 5 和表 8 可见,模拟计算得出的石脑油、柴油和尾油的产量和收率,以及油品性质和馏程分布和实验结果相吻合,进一步验证了模型的可靠。说明采用馏程等性质表征的虚拟组分可以代表煤焦油加氢生成油、石脑油、柴油和尾油组分效果较好,能够很好地实现煤焦油加氢产品分离和分馏过程动态模拟。

## 4 结论

通过对煤焦油加氢工艺及原理的分析,利用 Aspen Plus 软件对煤焦油加氢工艺流程进行了模拟计算,通过模块组合法模拟加氢反应器,使用多种模型化合物作为煤焦油原料来模拟加氢反应(加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧、烯烃和芳烃饱和、开环以及加氢裂化等反应),得到化学氢耗量、酸性气体量和干气量以及干气组分,模拟计算化学氢耗量为 100 kg 煤焦油消耗 7.00 kg 氢气,实际试验氢耗为 100 kg 煤焦油消耗 7.24 kg 氢气,这与中试实验结果基本一致;模拟计算得出的石脑油、柴油和尾油的产量和收率,以及油品性质和馏程分布和中试实验结果相符。建立的煤焦油加氢工艺流程模型

可以为煤焦油加氢实验和设计过程提供参考,但是在实际设计中各参数的确定还需要综合考虑煤焦油性质、工艺流程、设备投资和经济效益等各方面的因素。

## 参考文献

- [1] 孟兆会,方向晨,杨涛,等. 沸腾床与固定床组合工艺加氢处理煤焦油试验研究[J]. 煤炭科学技术,2015,43(3):134-137.
- [2] 马宝岐,任沛建,杨占彪,等. 煤焦油制燃料油品[M]. 北京:化学工业出版社,2011:5-45.
- [3] 刘芳,王林,杨卫兰,等. 中低温煤焦油深加工技术及市场前景分析[J]. 现代化工,2012,32(7):7-11.
- [4] 张晓静. 中低温煤焦油加氢技术[J]. 煤炭学报,2011,36(5):840-844.
- [5] 高明龙,陈贵锋,张晓静,等. 煤焦油加氢工艺分离流程模拟研究[J]. 煤炭转化,2013,36(3):73-75.
- [6] Zhang Lei, Liu Zongkuan, Gu Zhaolin. Simulation of low-temperature coal tar hydrocracking in Supercritical Gasoline[J]. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2013, 15(4):70-76.
- [7] Chang Na, Gu Zhaolin. Modeling of low temperature coal tar hydrocracking in supercritical gasoline using ASPEN PLUS simulator[J]. Computers and Applied Chemistry, 2013, 30(6):591-594.
- [8] 唐巍,夏芝香,夏良燕,等. 低温煤焦油加氢精制-裂化工艺流程模拟[J]. 浙江大学学报:工学版,2015,49(5):924-929.
- [9] 李贵贤,曹彦伟,李梦晨,等. 煤焦油加氢脱氮反应网络及催化剂研究进展[J]. 化工进展,2015,34(5):1283-1290.
- [10] 腾家辉,李冬,李稳宏,等. 煤焦油加氢氢耗的研究[J]. 化学反应工程与工艺,2011,27(5):443-449.
- [11] 张柠. 重油加氢精制反应系统动态数学模型[J]. 炼油设计,2001,31(6):52-55.
- [12] 杜增智,李春喜,王健红. 柴油加氢工艺动态仿真研究与应用[J]. 计算机仿真,2014,31(8):240-244.
- [13] Long Haiyan, Shi Quan, Pan Na, et al. Characterization of middle-temperature gasification coal tar. Part2: Neutral fraction by extrography followed by gas chromatography-mass spectrometry and electrospray ionization coupled with fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Energy Fuels, 2012, 26: 3424-3431.
- [14] Shi Quan, Pan Na, Long Haiyan, et al. Characterization of middle-temperature gasification coal tar. Part3: Molecular composition of acidic compounds [J]. Energy Fuels, 2013, 27: 108-117.
- [15] 耿层层,李术元,岳长涛,等. 神木低温煤焦油中含氧化合物的分析与鉴定[J]. 石油学报:石油加工,2013,29(1):14-18.
- [16] 马洪玺,杨忠保,陈洪军,等. 轻质  $C_5$  加氢工艺流程的模拟和优化[J]. 石油化工,2005,34(12):1190-1193. ■