

一种重整生成油加氢处理方法

技术领域

本发明涉及一种重整生成油加氢处理方法。

5

背景技术

催化重整是石油炼制的主要过程之一，是在一定温度、压力、临氢和催化剂存在下，使石脑油等原料油转变成富含芳烃的重整生成油，并副产氢气的过程。催化重整得到的混合物经气液分离后得到的重整生成油可直接用作车用燃料的调和组分，也可再经过一个芳烃抽提过程，来生产苯、甲苯和二甲苯等化工原料。

10

由于重整生成油不仅富含芳烃和溶剂油馏分，而且还含有少量的烯烃。因此，重整生成油要生产出合格的芳烃和溶剂油产品，就必须脱除其中的烯烃。并且，近年来，随着宽馏分重整技术的发展及反应苛刻度提高，重整生成油中烯烃含量也相应增加，因此，脱除重整生成油中烯烃的问题更加突出。

目前，重整生成油脱除烯烃的方法主要有：白土吸附精制、重整生成油的馏分油或全馏分后加氢。其中，白土吸附精制存在白土的吸附能力有限，并且废白土无法再生的弊端。近年来，开始采用 Pd 或 Pt 基贵金属催化剂对重整生成油的馏分油或全馏分进行选择性的加氢，以脱除烯烃。

15

CN1004421B 公开了一种重整生成油的加氢精制工艺，该工艺采用溴价为 0.5-8 克溴/100 克，芳烃含量为 35-55 重量%的重整生成油作为原料，反应温度为 200-300℃，反应氢分压为 5-20 公斤/平方厘米，液体空速为 6-20 小时⁻¹，氢/油体积比为 200-1000，采用含 0.15-0.6 重量%Pd（对载体）的薄壳型条状 Pd-Al₂O₃ 催化剂。

20

CN1049001C 公开了一种重整生成油加氢精制工艺，该工艺采用溴价为 0.5-8.0 克溴/10.0 克的重整生成油为原料，催化加氢剂为 Pd 含量为 0.15-6 重量%（对载体）的薄壳 Pd/γ-Al₂O₃，其中，原料已脱除大于 C₉ 芳烃且芳烃含量为 20-85 重量%，反应温度为 150-200℃，反应器中氢分压为 0.5-3.0MPa，液体空速为 3-15h⁻¹，氢油体积比为 100-500。

25

CN1004421B 和 CN1049001C 公开的方法均采用的是滴流床加氢工艺，装置中需要维持大量的循环氢，一方面需要配备循环氢压缩机，另一方面使得反应装置较为庞大。

30

发明内容

本发明的目的在于提供一种重整生成油加氢处理方法，该方法采用液相加氢工艺，一方面消除了对于循环氢的需求，另一方面还能够充分利用重整生成油中的溶解氢。

本发明的发明人在实践过程中发现：烃油在催化重整条件下与具有催化重整作用的催化剂接触而得到的混合物在气液分离罐中进行气液分离，得到的重整生成油中仍然溶解有催化重整过程中生成的氢气，如果将从所述气液分离罐的罐底得到重整生成油直接进行液相加氢处理，并将重整生成油中的溶解氢作为加氢处理的氢源或氢源之一，一方面可以充分利用重整生成油中残留的溶解氢来脱除重整生成油中的烯烃，另一方面还能够消除对于循环氢的需求。在此基础上，完成了本发明。

本发明提供了一种重整生成油加氢处理方法，该方法包括：在液相加氢处理条件下，将重整生成油与具有催化加氢作用的催化剂在加氢反应器中进行接触，所述加氢处理中使用的氢气至少部分来自于所述重整生成油中的溶解氢。

根据本发明的重整生成油加氢处理方法，将从重整产物分离罐中分离得到的重整生成油直接进行液相加氢处理，既充分利用了重整生成油中的溶解氢，又能够脱除重整生成油中的烯烃，同时还消除了对于循环氢及其循环设备的需求。因此，根据本发明的重整生成油加氢处理方法简化了工艺流程路线，降低了投资成本和操作费用，实现了高效低耗的工业生产。

并且，根据本发明的重整生成油加氢处理方法得到的重整生成油，溴指数能够为 $50\text{mgBr}_2/100\text{g}$ 以下，甚至可以为 $10\text{mgBr}_2/100\text{g}$ 以下；同时，芳烃损失量小，能够为小于 0.5 重量%。

附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 为根据本发明的重整生成油加氢处理方法中使用的混合装置的一种实施方式的结构示意图；

图 2 为根据本发明的重整生成油加氢处理方法中使用的混合装置的另一种实施方式的结构示意图；

图 3 为根据本发明的重整生成油加氢处理方法中使用的混合装置的一种优选的实施方式的结构示意图；

图 4 为根据本发明的重整生成油加氢处理方法使用的混合装置中的具有有孔区的构件的一种优选的实施方式的横截面示意图；

图 5 为根据本发明的重整生成油加氢处理方法的一种优选的实施方式；

图 6 用于说明根据本发明的重整生成油加氢处理方法中多个加氢反应器串联连接的实施方式；

图 7 用于说明根据本发明的重整生成油加氢处理方法中多个加氢反应器并联连接的实施方式；以及

图 8 用于说明图 5 中的部分 I。

10 具体实施方式

本发明提供了一种重整生成油加氢处理方法，该方法包括：在液相加氢处理条件下，将重整生成油与具有催化加氢作用的催化剂在加氢反应器中进行接触，所述加氢处理中使用的氢气至少部分来自于所述重整生成油中的溶解氢。

根据本发明的加氢处理方法，所述重整生成油为将烃油与具有重整催化作用的催化剂在催化重整条件下接触得到的催化重整混合物注入气液分离罐中，从所述气液分离罐的罐底得到的重整生成油。即，根据本发明的加氢处理方法，将烃油与具有催化重整作用的催化剂在催化重整条件下进行接触而得到的混合物在气液分离罐中进行气液分离，从所述分离罐的罐底得到的重整生成油直接进行液相加氢处理。

根据本发明的加氢处理方法，所述重整生成油含有催化重整过程中残留的氢气，从重整反应器中输出的重整混合物进行气液分离后才能得到重整生成油，因此重整生成油中的氢气（即，催化重整过程中残留的氢气）基本以溶解氢的形式存在。本文中，重整生成油中的溶解氢指催化重整过程中残留的氢气。所述重整生成油中的溶解氢的含量随气液分离的条件以及重整生成油的组成而略有不同，一般情况下，以所述重整生成油的总量为基准，所述重整生成油中溶解氢的含量为 0.001-0.025 重量%。

根据本发明的加氢处理方法，在将所述重整生成油进行加氢处理时，氢气的来源可以仅为重整生成油本身含有的氢气，还可以为重整生成油本身含有的氢气以及向重整生成油中补充的氢气。即，根据本发明的加氢处理方法，所述加氢处理可以在不存在补充氢气的条件下进行，也可以在存在补充氢气的条件下进行。所述补充氢气是指所述接触前和/或所述接触的过程中，一次或分次注入所述重整生成油中的氢气。

根据本发明的加氢处理方法，是否需要补充氢气以及补充氢气的量可以根据重整

生成油中溶解氢的含量以及重整生成油中烯烃的含量进行适当的选择。在所述重整生成油中的溶解氢的量足以将重整生成油中的烯烃脱除至满足要求时，根据本发明的重整生成油加氢处理方法优选不向重整生成油中补充氢气，仅将重整生成油含有的催化重整过程中残留的溶解氢作为加氢处理的氢源。在所述重整生成油中的溶解氢的量无法将重整生成油中的烯烃脱除至满足要求时，根据本发明的加氢处理方法优选在存在补充氢气的情况下进行。

根据本发明的加氢处理方法，在存在补充氢气的情况下，所述补充氢气可以一次注入所述重整生成油中，例如：可以在将重整生成油送入所述加氢反应器之前，将所述补充氢气注入所述重整生成油中；所述补充氢气还可以分次注入所述重整生成油中，例如：可以在加氢反应器上设置至少一个补充氢气入口，部分所述补充氢气在所述加氢反应器的入口端注入重整生成油中，剩余部分所述补充氢气在所述补充氢气入口处注入重整生成油中。

根据本发明的加氢处理方法，在存在补充氢气的情况下，可以采用各种方法将氢气注入重整生成油中。

在本发明的一种优选的实施方式中，将所述补充氢气注入重整生成油中的方式包括：将所述补充氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔注入所述重整生成油中。将补充氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔注入重整生成油中，能够将补充氢气高度分散且以更快的速度溶解在重整生成油中，从而能够消除对于现有的烃油液相加氢处理工艺中旨在提高氢气在原料油中的携带量的稀释剂或循环油的需求。

本发明中，所述孔为通孔。所述孔的平均孔径可以为 1 纳米至 1000 纳米，优选为 30 纳米至 1000 纳米。从进一步提高所述补充氢气在重整生成油中的分散程度以及溶解速度的角度出发，所述孔的平均孔径更优选为 30 纳米至 800 纳米，进一步优选为 50 纳米至 500 纳米。所述平均孔径是采用扫描电镜法测定的。

可以将氢气注入为静止的重整生成油中，也可以将氢气注入处于流动状态的重整生成油中。优选将氢气注入处于流动状态的重整生成油中，这样能够在输运重整生成油的同时，将氢气注入重整生成油中，从而获得进一步提高的生产效率。在将氢气注入处于流动状态的重整生成油中时，所述氢气的注入速度为 v_1 并以 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ （表示在单位时间内，通过单位面积上孔的氢气的总量）计，所述重整生成油的流速为 v_2 并以 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ （表示单位时间内通过单位截面的重整生成油的质量）计， $v_1/v_2=0.000625-0.09$ ，这样能够获得进一步提高的氢气分散溶解效果。优选地， $v_1/v_2=0.005-0.01$ ，这样不仅能够获

得好的氢气分散溶解效果，而且能够获得较高的生产效率。

氢气注入重整生成油的速度一般可以为 $0.0001-2000\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

根据本发明的加氢处理方法，可以采用各种方法将所述补充氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔而注入重整生成油中。优选地，通过一种混合装置将所述补充氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔而注入所述重整生成油中，所述混合装置包括至少一个用于容纳重整生成油的液体通道和至少一个用于容纳所述补充氢气的气体通道，所述液体通道和气体通道之间通过一构件邻接，所述构件的至少部分为有孔区，所述有孔区具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔，所述补充氢气通过所述孔而被注入重整生成油中。

本发明中，术语“液体通道”是指能够容纳重整生成油的空间；术语“气体通道”是指能够容纳所述补充氢气的空间。

根据本发明的加氢处理方法，所述液体通道和所述气体通道之间的位置关系没有特别限定，只要所述液体通道与所述气体通道之间通过所述构件邻接即可。

在根据本发明的加氢处理方法使用的混合装置的一种实施方式中，如图 1 所示，气体通道 2 位于液体通道 1 之内，构件 3 的内壁构成所述气体通道 2。

在根据本发明的加氢处理方法使用的混合装置的另一种实施方式中，如图 2 所示，气体通道 2 位于液体通道 1 的一侧，且液体通道 1 与气体通道 2 通过构件 3 而隔开。

在根据本发明的加氢处理方法使用的混合装置的一种优选的实施方式中，如图 3 所示，气体通道 2 围绕在液体通道 1 的外侧，气体通道 2 和液体通道 1 之间通过构件 3 而隔开。

所述构件的至少部分为有孔区，所述有孔区沿所述构件的长度方向延伸。优选地，所述有孔区覆盖整个构件（即，所述液体通道和所述气体通道之间通过具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔的构件邻接，所述补充氢气通过所述孔而被注入到所述重整生成油中）。所述有孔区具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔，以使氢气通过所述具有平均孔径为纳米尺寸的孔被注入所述烃油中。所述有孔区的孔隙率优选为 5-28%，这样能够将足量的氢气更好地分散并溶解在烃油中。所述有孔区的孔隙率更优选为 10-25%。所述孔隙率是指有孔区中的孔隙体积占有孔区的总体积的百分数，采用氮气吸附法方法测定。

根据本发明的加氢处理方法，所述构件可以为各种能够使容纳于所述气体通道内的补充氢气通过所述孔而进入容纳于所述液体通道内的所述重整生成油中，形成具有纳米尺寸的气泡的构件。优选地，所述构件为管道。

在本发明的一种实施方式中，所述构件由多孔材料形成，所述构件中的孔的平均

孔径为纳米尺寸。

在本发明的另一种实施方式中，所述构件包括基体以及附着在所述基体上的多孔膜，所述基体具有孔，所述多孔膜可以位于所述基体的与容纳于所述液体通道内的重整生成油接触的表面上，也可以位于所述基体的与容纳于所述气体通道内的补充氢气接触的表面上。优选地，所述多孔膜位于所述基体的与容纳于所述液体通道内的重整生成油接触的表面上。所述多孔膜中的孔的平均孔径为纳米尺寸。所述基体上的孔的平均孔径没有特别限定，只要能够通过气体即可。优选地，所述基体上的孔的平均孔径为微米尺寸（即，大于 1 微米至 1000 微米）或纳米尺寸（即，1 纳米至 1000 纳米），即所述基体上的孔的平均孔径为 1 纳米至 1000 微米。

在该实施方式中，所述构件优选为膜管（即，将具有孔的多孔管道作为基体，所述多孔管道的内壁和/或外壁上具有所述多孔膜）。所述膜管可以为常见的各种无机膜管（例如：无机陶瓷膜管）或有机膜管，只要形成所述膜管的材料不会与重整生成油和氢气发生化学相互作用即可。

根据本发明，所述构件可以采用常规方法制备，也可以商购得到，本文不再赘述。

根据本发明的加氢处理方法，在所述构件为管道时，所述管道可以与一壳体配合使用。即，将所述管道置于一壳体中，并使所述管道的外壁与所述壳体的内壁之间存在空间。所述管道的内壁形成的空间为用于容纳重整生成油的所述液体通道，所述管道的外壁与所述壳体的内壁形成的空间为用于容纳补充氢气的所述气体通道；或者，所述管道的内壁形成的空间为用于容纳补充氢气的所述气体通道，所述管道的外壁与所述壳体的内壁形成的空间为用于容纳重整生成油的所述液体通道。优选地，所述管道的内壁形成的空间为用于容纳重整生成油的所述液体通道，所述管道的外壁与所述壳体的内壁形成的空间为用于容纳补充氢气的所述气体通道。

在所述构件为膜管时，优选将与所述膜管上的多孔膜接触的空间作为液体通道。例如：在所述多孔膜位于所述膜管的内壁上时，所述膜管的内壁形成的空间作为用于容纳重整生成油的所述液体通道，所述膜管的外壁与所述壳体的内壁形成的空间作为用于容纳补充氢气的所述气体通道。

根据本发明，所述构件为管道时，所述管道可以具有一个所述液体通道，也可以具有多个所述液体通道。从进一步提高根据本发明的方法的效率（即，在相同的时间内将更大量的补充氢气分散溶解于重整生成油中）的角度出发，如图 4（为所述管道的横截面的示意图）所示，所述管道 4 具有多个（例如 4-20 个）相互平行的液体通道 1。在

所述液体通道为多个时，该多个液体通道优选均匀分布。

在该优选的实施方式中，所述壳体可以为各种具有中空结构和至少一个开口的构件，所述开口与补充氢气的气源或重整生成油储罐连通，以将补充氢气或重整生成油导入所述壳体的内壁与所述管道的外壁之间的空间（即，所述气体通道或所述液体通道）

5 中。

根据本发明的加氢处理方法，所述补充氢气的量可以根据氢气在所述重整生成油中的饱和溶解量以及重整生成油的化学氢耗量进行适当的选择，以能够使得加氢产物能够满足使用要求为准。

根据本发明的加氢处理方法，在将补充氢气通过所述平均孔径为纳米尺寸的孔注入重整生成油中时，能够将氢气高度分散且以更快的速度溶解于重整生成油中。因此，根据本发明的加氢处理方法即使不向重整生成油中大量注入氢气，也能确保重整生成油的氢气携带量。一般地，根据本发明的加氢处理方法，所述补充氢气的量可以为在所述液相加氢处理条件下，氢气在所述重整生成油中的饱和溶解量的 0.01-4 倍，优选为所述饱和溶解量的 0.01-2 倍，更优选为所述饱和溶解量的 0.1 倍至 1 倍，进一步优选为所述饱和溶解量的 0.1 倍至小于 1 倍。所述饱和溶解量是指在液相加氢处理条件下，溶解于 100 克重整生成油中的氢气的克数。可以采用本领域常用的各种方法来确定氢气在重整生成油中的饱和溶解量，本文不再赘述。

根据本发明的加氢处理方法，向重整生成油中注入补充氢气的条件没有特别限定，可以为本领域的常规选择。一般地，可以在加氢处理的温度和压力下，向重整生成油中注入补充氢气。

根据本发明的加氢处理方法，重整生成油与具有催化加氢作用的催化剂的接触可以在本领域常用的各种加氢反应器中进行，没有特别限定。根据本发明的加氢处理方法，所述接触可以在釜式反应器中进行，也可以在管式反应器中进行。优选地，所述接触在管式反应器中进行。

25 本发明中，所述管式反应器是指具有较大的长径比的反应器，例如：管式反应器的长度与内径的比值可以为 5-50: 1。根据本发明，所述管式反应器的内径可以为本领域的常规选择，优选地，所述管式反应器的内径为 20-1000mm。

在所述接触在管式反应器中进行时，氢气优选通过上文所述的混合装置而被注入重整生成油中。此时，所述混合装置的数量可以为一个，也可以为多个。

30 在所述混合装置的数量为一个时，该混合装置优选设置在所述管式反应器的入口

端，在将重整生成油注入管式反应器的过程中，通过所述混合装置将氢气注入重整生成油中。可以采用本领域常用的各种方法将所述混合装置设置在所述管式反应器的入口端，只要使重整生成油能够通过所述混合装置的液体通道，并通过所述构件将气体通道内的补充氢气注入重整生成油中即可。

5 根据本发明的方法，在采用前文所述的混合装置将氢气注入重整生成油，以得到含有氢气的重整生成油，并将含有氢气的重整生成油送入反应器时，所述混合装置上用于输出添加了氢气的重整生成油的出口 O 的内径为 r_1 ，所述反应器上用于输入重整生成油的入口 I 的内径为 r_2 ， $r_1/r_2=0.6-1$ 。连接所述出口 O 和所述入口 I 的管的内径为 r_3 ， $r_1/r_3=0.85-1.5$ 。这样含有氢气的重整生成油在输运过程中更为稳定，从而能够获得更好的加氢效果。

根据本发明的方法，除在所述管式反应器的入口端设置至少一个所述混合装置外，优选在所述管式反应器上设置至少一个所述混合装置，这样能够在加氢处理过程中，根据重整生成油的化学氢耗量以及重整生成油中氢气的含量，分批向重整生成油中注入补充氢气，以进一步提高根据本发明的加氢处理方法的效率。

15 可以采用各种方式将所述混合装置设置在所述管式反应器上，例如可以采用图 1 所述的方式：将管式反应器的内壁形成的空间作为液体通道，并在管式反应器的管壁上设置开口；将具有平均孔径为纳米尺寸的构件形成为一端密封的管道，该管道的内壁形成的空间作为气体通道；将该管道通过所述开口伸入管式反应器内（其中，该管道的外壁与所述开口密封连接），且该管道位于所述管式反应器内的一端为密封端，该管道的另一端与补充氢气气源连通，从而将补充氢气通过该管道注入管式反应器内。

20 根据本发明的加氢处理方法的一种优选的实施方式，所述加氢处理在管式反应器中进行，且所述混合装置优选包括：作为所述构件的管道、以及与所述管道配合使用的壳体，其中，所述管道的内壁形成的空间作为液体通道，所述管道的外壁与所述壳体的内壁形成的空间作为气体通道，所述液体通道与所述管式反应器的用于进行加氢处理的空间连通。

25 根据本发明的加氢处理方法，所述加氢反应器的数量可以为一个，也可以为多个（即，两个或两个以上）。在所述加氢反应器的数量为多个时，多个加氢反应器之间可以为串联，也可以为并联。在所述加氢反应器为多个时，优选在每个加氢反应器的入口端将所述补充氢气送入重整生成油中（例如：在每个加氢反应器的入口端设置一个前文所述的混合装置，将所述补充氢气送入重整生成油中）。

根据本发明的加氢处理方法，所述具有催化加氢作用的催化剂可以以各种形式存在。优选地，所述加氢反应器为固定床反应器。在所述加氢反应器为固定床反应器时，所述催化剂床层的数量可以为本领域的常规选择，例如：所述催化剂床层的数量可以为一个，也可以为两个或两个以上。根据本发明的加氢处理方法，所述加氢处理在固定床
5 反应器中进行时，所述重整生成油的体积空速可以为 $5-20\text{h}^{-1}$ ，优选为 $10-20\text{h}^{-1}$ 。

在本发明的一种优选的实施方式中，所述加氢处理在管式固定床加氢反应器中进行。

根据本发明的加氢处理方法是利用重整生成油中含有的催化重整过程中残留的溶解氢来实现本发明的目的，对于所述液相加氢处理条件没有特别限定，可以为本
10 领域的常规选择。一般地，所述液相加氢处理条件包括：温度可以为 $130-200^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $140-160^{\circ}\text{C}$ ；以表压计，压力可以为 $1.5-3.5\text{MPa}$ ，优选为 $1.5-2\text{MPa}$ 。

根据本发明的重整生成油加氢处理方法，所述具有催化加氢作用的催化剂可以为本领域常用的各种具有催化加氢作用的催化剂，本文不再赘述。

根据本发明的加氢处理方法，还包括：脱出所述接触（即，加氢处理）得到的产
15 物中的轻组分，以除去经过加氢处理得到的产物中含有的催化重整过程以及加氢处理过程中生成的轻组分（例如： C_5 以下组分）。根据本发明的加氢处理方法对于脱出轻组分的方法没有特别限定，可以采用本领域的常规方法，一般地，可以将加氢产物进行加热，从而将加氢产物中的轻组分脱出。

根据本发明的加氢处理方法，在通过将加氢产物进行加热，从而将加氢产物中的
20 轻组分脱出时，根据本发明的加氢处理方法还包括脱出所述接触得到的产物中的轻组分，得到脱轻组分油，并在将重整生成油送入加氢反应器中进行所述加氢处理前，将所述重整生成油与脱轻组分油进行热交换。这样能够充分利用脱轻组分油中的余热，将重整生成油预热，从而能够省去对重整生成油预热炉的需求，能够进一步降低根据本发明的加氢处理方法的设备投资成本和能耗。

25 根据本发明的加氢处理方法得到的加氢产物主要用于制备各种芳烃组分时，根据本发明的加氢处理方法还可以包括脱出脱轻组分油中的重组分，得到芳烃抽提原料。可以采用本领域常用的方法脱除脱轻组分油中的重组分，本文不再赘述。

图 5 为根据本发明的重整生成油加氢处理方法的一种优选的实施方式。根据该优选的实施方式，烃油在催化重整反应器 5 中与具有重整催化作用的催化剂在催化重整条
30 件下进行接触，得到催化重整混合物；将得到的催化重整混合物注入气液分离罐 6 中进

行气液分离，脱出挥发性成分 7，在气液分离罐的罐底得到重整生成油；在需要时，通过混合装置 8 将预定量的氢气注入得到的重整生成油中，与重整生成油混合，并将得到的携氢重整生成油注入加氢反应器 9（优选为管式反应器）中，与具有催化加氢作用的催化剂在液相加氢处理条件下进行接触；从加氢反应器 9 中输出的加氢产物进入脱轻组分塔 10 中，脱出轻组分 12，在脱轻组分塔 10 的塔底得到脱轻组分油；得到的脱轻组分油在换热器 11 中与注入混合装置前的重整生成油进行换热；换热后的脱轻组分油注入脱重塔 13 中进行分离，在脱重塔 13 的塔底得到重组分 15，塔顶得到用于芳烃抽提的原料 14。

根据该实施方式，可以设置多个加氢反应器，多个加氢反应器之间可以为串联连接，也可以为并联连接。在多个加氢反应器串联连接时，沿重整生成油的流动方向，可以将混合装置设置在第一个加氢反应器的入口端；也可以如图 6 所示，在每个加氢反应器 9 的入口端设置一个混合装置 8。在多个加氢反应器并联连接时，可以仅设置一个混合装置，将重整生成油与氢气混合，然后将得到的混合物分别送入并联连接的多个加氢反应器中；也可以如图 7 所示在每个加氢反应器 9 的入口端设置一个混合装置 8。

图 8 用于说明图 5 中的部分 I，示出了图 5 中的混合装置 8 的结构，以及混合装置 8 与加氢反应器 9 之间的连接方式。

如图 8 所示，所述混合装置 8 包括气体通道 2 与液体通道 1，气体通道 2 与液体通道 1 之间通过构件 3 邻接，其中，构件 3 的内壁形成液体通道 1，构件 3 的外壁与壳体 22 的内壁构成气体通道 2，气体通道 2 的两端封闭，壳体 22 上具有与氢气气源连通的开口（未示出）。该混合装置 8 连接在管式反应器 9 的入口管路上 18。实际操作时，重整生成油通过液体通道 1 而进入加氢反应器 9 中，在重整生成油通过液体通道 1 时，将气体通道 2 内的补充氢气通过构件 3 而注入重整生成油中，进而分散溶解在重整生成油中；携氢重整生成油随后进入加氢反应器 9 中在具有催化加氢作用的催化剂的存在下进行加氢反应。

可以采用各种方式将混合装置 8 连接在入口管路 18 上，例如：可以在混合装置 8 的两端各设置一个法兰盘（图 8 示出了其中一个法兰盘 16），各自与相应的入口管路上的法兰盘密封连接（如图 8 所示，混合装置一端的法兰盘 16 与入口管路 18 上的法兰盘 17 密封连接）；入口管路 18 的另一端通过法兰盘 19 和 20 与加氢反应器 9 的入口端 21 相连。

以下结合实施例和对比例详细说明本发明。

以下实施例和对比例中，采用电位滴定法测定溴指数。

以下实施例和对比例中，采用气相色谱法测定芳烃含量。

以下实施例和对比例中，采用扫描电镜法测定平均孔径。

以下实施例和对比例中，压力均以表压计。

5

实施例 1-6 用来说明根据本发明的重整生成油加氢处理方法。

实施例 1

(1) 如图 5 所示，将重整反应器中输出的催化重整混合物注入重整产物气液分离罐中进行气液分离，从分离罐的罐底得到重整生成油。其中，分离罐中的温度为 40℃，
10 压力为 0.7MPa；以得到的重整生成油的总量为基准，该重整生成油含有 0.015 重量%的溶解氢。

(2) 通过混合装置向作为原料油的重整生成油中注入补充氢气（100 重量份原料油的化学氢耗量为 0.03 重量份，在表 1 所示的加氢精制条件下，氢气在原料油中的饱和溶解量为 0.025 重量%）。氢气的注入速度为 $2435\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ，氢气的注入速度（以 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 计）与原料油的流速（以 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 计）的比值为 0.006。将携氢重整生成油通过内径为
15 40mm 的管道送入管式固定床反应器（管式反应器的内径为 65mm，长径比为 30；管式反应器中设置有 1 个催化剂床层，催化剂床层的高径比为 25）中，在表 1 所示的条件下与具有催化加氢作用的催化剂接触。得到的加氢产物的芳烃含量以及溴指数在表 2 中示出。

20 其中，混合装置包括由多孔材料形成的管道（商购自北京中天元环境工程有限公司，外径为 25.4mm，管道的横截面如图 4 所示，均匀分布有 19 个液体通道，每个液体通道的内径为 3.3mm，管壁上的孔的平均孔径为 50nm，孔径处于 50-55nm 范围内的孔的占总孔的比例为 95%，孔隙率为 20%）和与该管道配合使用的一个壳体（内径为 40mm），管道的外壁与壳体的内壁形成的空间为气体通道；混合装置上用输出含有氢气的
25 的烃油的出口的内径为 40mm；

混合装置的液体通道中，温度为 160℃，压力为 1.8MPa；采用的具有催化加氢作用的催化剂为商购自中石化抚顺石油化工研究院的牌号为 HDO-18 的催化剂。

(3) 将得到的加氢产物注入脱轻组分塔中，脱除加氢处理得到的混合物中 C₅ 以下组分，得到脱轻组分油在换热器中与重整生成油进行换热之后，注入脱重塔中脱除 C₈

30 以上组分，在塔顶得到用于芳烃抽提的原料。

实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法对重整生成油进行加氢处理，不同的是，氢气混合装置的气体通道中没有通入氢气（即，不向重整生成油中注入补充氢气），得到的加氢产物的芳烃含量以及溴指数在表 2 中示出。

5

实施例 3

采用与实施例 1 相同的方法对重整生成油进行加氢处理，不同的是：

步骤（1）中，气液分离罐中的温度为 40℃，压力为 0.3MPa，以得到的重整生成油的总量为基准，该重整生成油含有 0.01 重量%的溶解氢；

10 步骤（2）中，混合装置包括膜管（商购自北京中天元环境工程有限公司，外径为 25.4mm，基体上的孔的平均孔径为 100μm，多孔膜上的孔的平均孔径为 250nm，孔径处于 250-260nm 范围内的孔的占总孔的比例为 95%，孔隙率为 25%）和与该管道配合使用的一个壳体（内径为 40mm）；多孔膜位于膜管的外壁上；膜管的横截面如图 4 所示，均匀分布有 7 个液体通道，每个液体通道的内径为 6mm；膜管的外壁与壳体的内壁形

15 成的空间为气体通道；

混合装置的液体通道中，温度为 150℃，压力为 1.5MPa；100 重量份原料油的化学氢耗量为 0.03 重量份，在表 1 所示的加氢精制条件下，氢气在原料油中的饱和溶解量为 0.025 重量%；氢气的注入速度为 2180g·h⁻¹·m⁻²，氢气的注入速度（以 g·h⁻¹·m⁻² 计）与原料油的流速（以 kg·h⁻¹·m⁻² 计）的比值为 0.007；催化剂为商购自中石化抚顺石油化工研

20 究院的牌号为 HDO-18 的催化剂。

在表 1 列出的条件下进行加氢处理得到的加氢产物的芳烃含量以及溴指数在表 2 中示出。

实施例 4

25 采用与实施例 1 相同的方法对重整生成油进行加氢处理，不同的是：

步骤（2）中，混合装置包括膜管（商购自北京中天元环境工程有限责任公司，外径为 25.4mm，基体上的孔的平均孔径为 100μm，多孔膜上的孔的平均孔径为 500nm，孔径处于 500-550nm 范围内的孔的占总孔的比例为 95%，孔隙率为 25%）和与该管道配合使用的一个壳体（内径为 40mm）；多孔膜位于膜管的内壁上，管道的横截面如图 4

30 所示，均匀分布有 19 个液体通道，每个液体通道的内径为 3.3mm；膜管的外壁与壳体

的内壁形成的空间为气体通道。

在表 1 列出的条件下进行加氢处理得到的加氢产物的芳烃含量以及溴指数在表 2 中示出。

5 实施例 5

采用与实施例 4 相同的方法对重整生成油进行加氢处理，不同的是，混合装置中，由多孔材料形成的管道的管壁上的孔的平均孔径为 5 μm （商购自北京中天元环境工程有限责任公司），得到的加氢产物的芳烃含量以及溴指数在表 2 中示出。

10 实施例 6

采用与实施例 4 相同的方法对重整生成油进行加氢处理，不同的是，固定床反应器为釜式固定床反应器（内径为 1600mm，反应器中设置有 1 个催化剂床层，催化剂装填的高径比为 6.0），得到的加氢产物的性质在表 2 中示出。

15 表 1

工艺条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
反应压力/MPa	1.8	1.8	1.5	1.8	1.8	1.8
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	160	160	150	160	160	160
重整生成油的体积空速/ h^{-1}	20	15	15	10	10	10
补充氢气的量/重量%	0.015	0	0.02	0.02	0.02	0.02

表 2

烃油性质	原料油	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
密度(20 $^{\circ}\text{C}$)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.799	0.799	0.798	0.799	0.801	0.803	0.798
芳烃含量/重量%	75.01	74.71	75.0	74.7	74.67	75.04	74.56
溴指数 / $\text{mgBr}/100\text{g}$	2300	3.5	937	33	46	112	233

实施例 2 的结果表明，利用重整生成油中的溶解氢能够有效地对重整生成油进行加氢处理。

20 实施例 4 和 5 的结果表明，在注入的补充氢气的量相同的条件下，将补充氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔注入重整生成油中，能够将补充氢气高度分散且以更快的速

度溶解在重整生成油中，进而能够获得更好的加氢处理效果。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，
5 这些简单变型均属于本发明的保护范围。

此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

权利要求

1、一种重整生成油加氢处理方法，该方法包括：在液相加氢处理条件下，将重整生成油与具有催化加氢作用的催化剂在加氢反应器中进行接触，所述加氢处理中使用的
5 氢气至少部分来自于所述重整生成油中的溶解氢。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述加氢处理在存在补充氢气的条件下进行，所述补充氢气为所述接触前和/或所述接触的过程中，一次或分次注入所述重整生成油中的氢气。

10

3、根据权利要求 2 所述的方法，其中，将所述补充氢气注入重整生成油中的方式包括：将所述补充氢气通过平均孔径为纳米尺寸的孔注入所述重整生成油中。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其中，在一种混合装置中将所述补充氢气通过所述平均孔径为纳米尺寸的孔注入所述重整生成油中，该混合装置包括至少一个用于容纳所述重整生成油的液体通道和至少一个用于容纳所述补充氢气的气体通道，所述液体通道和所述气体通道之间通过一构件邻接，所述构件的至少部分为有孔区，所述有孔区具有所述平均孔径为纳米尺寸的孔，所述补充氢气通过所述孔而被注入到所述重整生成油中。

20

5、根据权利要求 3 或 4 所述的方法，其中，所述孔的平均孔径为 30-1000nm。

6、根据权利要求 2-4 中任意一项所述的方法，其中，所述补充氢气的量为在所述液相加氢处理条件下，氢气在所述重整生成油中的饱和溶解量的 0.01-4 倍。

25

7、根据权利要求 6 所述的方法，其中，所述补充氢气的量为所述饱和溶解量的 0.01-2 倍。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述补充氢气的量为所述饱和溶解量的 0.1
30 倍至小于 1 倍。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其中，该方法还包括：脱除所述接触得到的产物中的轻组分，得到脱轻组分油，并将所述重整生成油与脱轻组分油进行热交换后送入所述加氢反应器中。

5

10、根据权利要求 1 或 9 所述的方法，其中，所述加氢反应器为管式反应器。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述加氢反应器为管式固定床加氢反应器。

10

12、根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述重整生成油的体积空速为 $5-20\text{h}^{-1}$ 。

13、根据权利要求 1-4 和 9 中任意一项所述的方法，其中，所述重整生成油为将烃油与具有重整催化作用的催化剂在催化重整条件下接触得到的催化重整混合物注入气液分离罐中，从所述气液分离罐的罐底得到的重整生成油。

15

14、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述液相加氢处理条件包括：温度为 $130-200^{\circ}\text{C}$ ；以表压计，压力为 $1.5-3.5\text{MPa}$ 。