



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108495915 B

(45) 授权公告日 2020.10.16

(21) 申请号 201680079930.8

(72) 发明人 崔基玄

(22) 申请日 2016.12.12

穆罕默德·A·阿拉布杜拉

(65) 同一申请的已公布的文献号

阿肖克·K·普内塔

申请公布号 CN 108495915 A

伊迈德·N·阿尔-莎菲

(43) 申请公布日 2018.09.04

(74) 专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11435

(30) 优先权数据

代理人 胡少青 郭栋梁

62/267,397 2015.12.15 US

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C10G 51/02 (2006.01)

2018.07.24

C10G 9/36 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C10G 47/32 (2006.01)

PCT/US2016/066129 2016.12.12

C10G 49/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C10G 65/10 (2006.01)

W02017/106088 EN 2017.06.22

审查员 李良伟

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司

权利要求书2页 说明书8页 附图7页

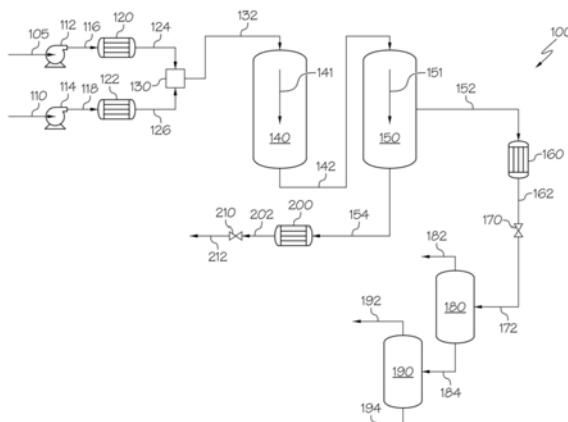
地址 沙特阿拉伯达兰

## (54) 发明名称

由重油制备链烷料流的超临界水升级方法

## (57) 摘要

提供了一种用于由包含长链芳族化合物的石油基组合物制备链烷烃的方法的实施方案，包括将超临界水流与加压、加热的石油基组合物混合以产生组合原料流，将所述组合原料流经由第一反应器的进入口导入所述第一反应器，其中所述第一反应器在超临界压力和温度下运转，在所述第一反应器中将所述长链芳族化合物的至少一部分裂化以形成第一反应器产物，然后经由第二反应器的上进入口将所述第一反应器产物导入所述第二反应器，所述第二反应器在超临界压力和温度下运转，其中所述第二反应器是包括上进入口、下出口和中间出口的下流式反应器。从所述中间出口流出的中间出口产物包含链烷烃和短链芳族化合物。



1. 一种用于由包含长链芳族化合物的石油基组合物制备链烷烃的方法，所述方法包括：

将超临界水流与加压、加热的石油基组合物混合以产生组合原料流，其中所述超临界水流处于比水的临界压力大的压力和比水的临界温度大的温度，且其中所述加压、加热的石油基组合物处于比水的临界压力大的压力和比75°C大的温度，

将所述组合原料流经由第一反应器的进入口导入所述第一反应器，其中所述第一反应器在比水的临界温度大的第一温度和比水的临界压力大的第一压力下运转；

将所述长链芳族化合物的至少一部分在所述第一反应器中裂化以形成第一反应器产物，其中所述第一反应器产物包含水、链烷烃、短链芳族化合物、烯烃和未转化的长链芳族化合物；

将所述第一反应器产物经由第二反应器的上进入口导入所述第二反应器，所述第二反应器在比所述第一温度小但是比水的临界温度大的第二温度和比水的临界压力大的第二压力下运转，

其中所述第二反应器是包括上进入口、下出口和布置在所述上进入口和下出口之间的中间出口的下流式反应器；

其中所述第二反应器具有小于或等于所述第一反应器体积的体积；

其中让中间出口产物经由所述中间出口流出所述第二反应器，所述中间出口产物包含链烷烃和短链芳族化合物；且

其中让下出口产物经由所述下出口流出所述第二反应器，所述下出口产物包含多环芳族化合物和低聚烯烃；

将所述中间出口产物冷却到小于200°C的温度；

将所述经冷却的中间出口产物的压力降低以产生具有0.05MPa-2.2MPa的压力的经冷却、减压的中间料流；和

将所述经冷却、减压的中间料流至少部分地分离成气相料流和液相料流，其中所述液相料流包含水、短链芳族化合物和链烷烃；

将所述液相料流至少部分地分离成含水料流和含油料流，其中所述含油料流包含链烷烃和短链芳族化合物；和

将所述链烷烃和短链芳族化合物至少部分地与所述含油料流分离；

其中，所述长链芳族化合物是指包括与芳族环连接的含至少7个碳的链烷烃(烷烃)链的芳族烃组合物，所述短链芳族化合物是指具有与芳族环连接的含少于7个碳的链烷烃链的烃组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法，还包括在萃取单元中将所述链烷烃和短链芳族化合物分离。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中所述萃取单元是溶剂萃取单元。

4. 根据权利要求2或3所述的方法，还包括在所述萃取单元上游的蒸馏柱。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述第一反应器和所述第二反应器不存在氢气和催化剂的外部供应。

6. 根据权利要求1所述的方法，还包括将所述下出口产物输送到机械混合器。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多环芳族化合物包括沥青烯。
8. 根据权利要求1所述的方法,还包括将堵塞去除剂溶液注入所述第二反应器的下出口。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述堵塞去除剂溶液包含甲苯。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述下出口没有连续打开。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述中间出口产物包括少于1wt%的烯烃。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述石油基组合物包含常压渣油、减压瓦斯油或减压渣油。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述超临界水流和加压、加热的石油基组合物各自限定流速,其中所述超临界水流和加压、加热的石油基组合物的流速之比在标准环境温度和压力下是5:1-1:1。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应器、所述第二反应器或两者包括搅动或搅拌设备。

## 由重油制备链烷料流的超临界水升级方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年12月15日提交的美国临时申请62/267,397的优先权，该文献以其全文通过参考的方式引入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开内容的实施方案总体上涉及超临界水升级方法和系统，更具体地说，涉及由重油制备链烷料流的超临界水升级方法。

### 背景技术

[0004] 润滑油基础油是用作润滑油主要原料的具有15-50的碳数的烃的混合物。基础油主要由含少量杂质，例如芳族化合物、环烷烃和烯烃的链烷化合物构成。润滑油基础油的最重要的性能是粘度指数和倾点。粘度指数是润滑油基础油的粘度稳定性的指标。链烷烃（尤其是异链烷烃）具有比其它类的化合物高的粘度指数，同时保持在可接受范围中的倾点。N-链烷烃具有高粘度指数，但是具有高倾点，并因此在环境条件下是固体或非常粘稠的液体。在有些情况下，润滑油基础油可以具有比120高的粘度指数和-24°C至-12°C的倾点。

[0005] 润滑油基础油常规上由原油或其它烃源，例如煤液制备。大多数润滑油基础油来自原油蒸馏。为了产生具有必要的粘度指数、倾点和氧化稳定性的产物，要求许多步骤。用于润滑油基础油制备的典型的加工单元包括溶剂萃取、催化脱蜡、催化加氢处理和这些的组合。溶剂萃取一般从减压瓦斯油萃取芳族化合物以便制备高度链烷级分，所述级分在某些操作（包括催化脱蜡和加氢精制）后最终转化成润滑油基础油。当溶剂萃取是制备润滑油基础油的第一步时，链烷化合物的可获得量受限制，原因在于催化脱蜡和加氢整理的有限的转化能力。此外，溶剂萃取在除去芳族化合物及其它杂质时是效率低的。具体来说，润滑油基础油中少量环烷（环烷烃）的存在可以极大地降低粘度指数。

[0006] 加氢裂化也用于制备润滑油基础油；然而，加氢裂化不显著地提高链烷化合物的量而是被限制到原油中存在的链烷化合物的量。加氢裂化还消耗大量氢气并要求高强度方法以足够地使长链烷化合物裂化。

[0007] 热加工程序，例如催化加氢处理和延迟焦化，也常规上用于润滑油基础油的制备；然而，热加工不利地产生大量低经济价值产物，例如轻质气体和固体焦炭。在延迟焦化中，当可以经由自由基反应将石油原料中的分子转化成轻质气体和固体焦炭时，产物可能具有分别按高达10wt%和30wt%的量存在的轻质气体和固体焦炭。

### 发明内容

[0008] 因此，一直需要润滑油基础油的制备方法，该方法消耗更少氢气，提高链烷化合物的产率，除去芳族化合物及其它杂质，并降低过度裂化和结焦。

[0009] 本发明实施方案使用超临界水来满足这些需要，同时还提供润滑油基础油制备的新方法。对石油原料应用超临界水是升级烃和脱硫，同时减少结焦的有效技术。本公开内容

的实施方案涉及应用超临界水制备含链烷烃的产物料流，同时使所产生的烯烃的浓度最小化到小于1wt%。

[0010] 在一个实施方案中，提供了由包含长链芳族化合物的石油基组合物制备链烷烃的方法。所述方法包括将超临界水流与加压、加热的石油基组合物混合以产生组合原料流，其中所述超临界水流处于比水的临界压力大的压力和比水的临界温度大的温度，且其中所述加压、加热的石油基组合物处于比水的临界压力大的压力和比75°C大的温度。所述方法还包括将所述组合原料流经由第一反应器的进入口导入所述第一反应器，其中所述第一反应器在比水的临界温度大的第一温度和比水的临界压力大的第一压力下运转，且在所述第一反应器中将所述长链芳族化合物的至少一部分裂化以形成第一反应器产物，其中所述第一反应器产物包含水、链烷烃、短链芳族化合物、烯烃和未转化的长链芳族化合物。所述方法进一步包括经由第二反应器的上进入口将所述第一反应器产物导入所述第二反应器，所述第二反应器在比所述第一温度小但是比水的临界温度大的第二温度和比水的临界压力大的第二压力下运转，其中所述第二反应器是包括上进入口、下出口和布置在所述上进入口和下出口之间的中间出口的下流式反应器，其中所述第二反应器具有小于或等于所述第一反应器体积的体积，其中让中间出口产物经由所述中间出口流出所述第二反应器，所述中间出口产物包含链烷烃和短链芳族化合物，且其中让下出口产物经由所述下出口流出所述第二反应器，所述下出口产物包含多环芳族化合物和低聚烯烃。此外，所述方法包括将所述中间出口产物冷却到小于200°C的温度，将所述经冷却的中间出口产物的压力降低以产生具有0.05兆帕(MPa)~2.2MPa的压力的经冷却、减压的中间料流，将所述经冷却、减压的中间料流至少部分地分离成气相料流和液相料流，其中所述液相料流包含水、短链芳族化合物和链烷烃，将所述液相料流至少部分地分离成含水料流和含油料流，其中所述含油料流包含链烷烃和短链芳族化合物，且将所述链烷烃和短链芳族化合物至少部分地与所述含油料流分离。

[0011] 所述实施方案的附加特征和优点将在随后的详细描述中给出，并部分地将对阅读了所述描述的本领域技术人员显而易见或通过实践所述实施方案(包括随后的详细描述、权利要求以及附图)而被承认。

## 附图说明

[0012] 图1是根据本公开内容的一个或多个实施方案的用于超临界水升级以产生含链烷烃的产物料流的系统的示意图；

[0013] 图2是根据本公开内容的一个或多个实施方案的用于超临界水升级以产生含链烷烃的产物料流的备选系统的示意图；

[0014] 图3是根据本公开内容的一个或多个实施方案的用于超临界水升级以产生含链烷烃的产物料流的又一个备选系统的示意图；

[0015] 图4是根据下面实施例中所述的本发明实施例的中间出口产物料流的气相色谱-质谱分析(GC-MS)谱；

[0016] 图5是根据下面实施例中所述的本发明实施例的底部出口产物料流的气相色谱-质谱分析(GC-MS)谱；

[0017] 图6是根据下面实施例中所述的本发明实施例的中间出口产物料流的气相色谱-

质谱分析(GC-MS)谱;和

[0018] 图7是根据下面实施例中所述的本发明实施例的底部出口产物料流的气相色谱-质谱分析(GC-MS)谱。

[0019] 所述实施方案的附加特征和优点将在随后的详细描述中给出，并部分地将对阅读了所述描述的本领域技术人员显而易见或通过实践所述实施方案(包括随后的详细描述、权利要求以及附图)而被承认。

## 具体实施方式

[0020] 本公开内容的实施方案涉及经由使用超临界水由石油基组合物制备含链烷烃的产物料流和芳族产物料流。在整个公开内容中所使用的“超临界”是指物质处于比其临界压力和温度大的压力和温度下，以致清晰的相不存在并且所述物质可以显示气体的扩散同时如液体那样溶解材料。在比水的临界温度和压力大的温度和压力下，水和蒸汽的液和气相边界消失，并且该流体同时具有流体和气体物质的特性。超临界水如同有机溶剂那样能够溶解有机化合物并如同气体那样具有优异的扩散性。温度和压力的调节允许超临界水的性能的连续“调整”，变得更像液体或更像气体。超临界水与液相临界以下的水相比具有降低的密度和更小的极性，从而极大地扩展可以在水中进行的化学作用的可能范围。

[0021] 不希望受到理论束缚，超临界水随着它达到超临界边界而具有各种出乎意料的性能。超临界水对有机化合物具有非常高的溶解性并具有与气体的无限混容性。另外，自由基物质能被超临界水经由笼蔽效应(即，其中一个或多个水分子包围自由基物质的条件，这样则防止自由基物质相互作用)稳定化。自由基物质的稳定化可以帮助防止自由基间缩合并因此降低当前实施方案中的总焦炭产生。例如，焦炭产生可能是自由基间缩合的结果。在某些实施方案中，超临界水经由蒸汽重整反应和水-气转移反应产生氢气，所述氢气然后可用于升级反应。

[0022] 如所提及的那样，在实施方案中，超临界水可用来由石油基组合物产生含链烷烃的产物料流和芳族产物料流。不希望限于工业应用，链烷产物料流可以适合于引入润滑油基础油，并且芳族产物可以用作发动机燃料的组分或芳族化合物生产的原料。本发明实施方案包括超临界水反应器系统，该系统将具有长链烷侧链的芳族化合物转化成长链烷化合物和短链芳族化合物，而不会产生大量的烯属化合物。超临界水反应器系统还由多核芳族化合物、烯烃和沥青烯属化合物制备轻质芳族化合物和链烷化合物。

[0023] 长链芳族化合物是指这样的芳族烃组合物，即其包括与芳族环连接的含至少7个碳的链烷烃(烷烃)链。许多实例之一是十六烷基苯。相似地，长链链烷烃是指含至少7个碳的烷烃。相反地，短链芳族化合物是指这样的烃组合物，其具有与芳族环连接的含少于7个碳的链烷烃链。

[0024] 参照图1，描述了由包含长链芳族化合物的石油基组合物105在超临界水存在下制备链烷烃的方法100的实施方案。石油基组合物105可以是指从石油、煤液或生物材料获得的任何烃源。石油基组合物105的示例性的烃源可以包括整个范围的原油，蒸馏原油，渣油，拔头原油，来自炼油厂的产物料流，来自蒸汽裂化方法的产物料流，液化煤，从油或焦油砂回收的液体产物，沥青，油页岩，沥青烯，生物质烃等。在一个特定实施方案中，石油基组合物105可以包括常压渣油(AR)、减压瓦斯油(VGO)或减压渣油(VR)。在另一个实施方案中，石

油基组合物105可以具有超过1重量% (wt %) 的单芳基和二芳基含量。此外,石油基组合物105可以含有至少5wt %的减压渣油馏分,其限定为具有高于1050°F (大约565.6°C) 的沸点。

[0025] 如图1所示,石油基组合物105可以在泵112中加压而产生加压的石油基组合物116。加压的石油基组合物116的压力可以是至少22.1MPa,这大致是水的临界压力。或者,加压的石油基组合物116的压力可以为22.1MPa-32MPa,或23MPa-30MPa,或24MPa-28MPa。在一些实施方案中,加压的石油基组合物116的压力可以为25MPa-29MPa,26MPa-28MPa,25MPa-30MPa,26MPa-29MPa,或23MPa-28MPa。

[0026] 再次参照图1,然后可以在一个或多个石油预加热器120中将所述加压石油基组合物116加热以形成加压、加热的石油基组合物124。在一个实施方案中,加压、加热的石油基组合物124具有如此前所述比水的临界压力大的压力和比75°C大的温度。或者,加压、加热的石油基组合物124的温度为10°C-300°C,或50°C-250°C,或75°C-200°C,或50°C-150°C,或50°C-100°C。在一些实施方案中,加压、加热的石油基组合物124的温度可以为75°C-225°C,或100°C-200°C,或125°C-175°C,或140°C-160°C。

[0027] 石油预加热器120的实施方案可以包括天然气火焰加热器、换热器或电热器。在一些实施方案中,加压、加热的石油基组合物124在工艺后面的双管换热器中加热。

[0028] 如图1所示,水流110可以是任何水源,例如,具有小于1微西门子 ( $\mu\text{S}$ ) / 厘米 (cm),例如小于0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$  或小于0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$  的导电率的水流110。示例性的水流110包括软化水、蒸馏水、锅炉给水 (BFW) 和去离子水。在至少一个实施方案中,水流110是锅炉给水流。通过泵114将水流110加压以产生加压水流118。加压水流118的压力是至少22.1MPa,这大致是水的临界压力。或者,加压水流118的压力可以为22.1MPa-32MPa,或22.9MPa-31.1MPa,或23MPa-30MPa,或24MPa-28MPa。在一些实施方案中,加压水流118的压力可以为25MPa-29MPa,26MPa-28MPa,25MPa-30MPa,26MPa-29MPa,或23MPa-28MPa。

[0029] 再次参照图1,然后可以在水预加热器122中将加压水流118加热以产生超临界水流126。超临界水流126的温度大于约374°C,这大致是水的临界温度。或者,超临界水流126的温度可以为374°C-600°C,或400°C-550°C,或400°C-500°C,或400°C-450°C,或450°C-500°C。在一些实施方案中,超临界水流126的最高温度可以是600°C,因为超临界反应器系统中的机械部件可能受大于600°C的温度影响。

[0030] 与石油预加热器120相似,适合的水预加热器122可以包括天然气火焰加热器、换热器和电热器。水预加热器122可以是与石油预加热器120分离且独立的单元。

[0031] 如所提及的那样,超临界水具有各种出乎意料的性能,因为它达到其温度和压力的超临界边界。例如,超临界水可以具有0.123克/毫升 (g/mL) 的在27MPa和450°C下的密度。比较而言,如果降低压力以产生过热蒸汽,例如,在20MPa和450°C下的过热蒸汽,所述蒸汽将具有仅0.079g/mL的密度。在那种密度下,烃可能与过热蒸汽反应以蒸发和混合到液相中,而留下可能在加热时产生焦炭的重质馏分182。焦炭或焦炭前体的形成可能堵塞管线而必须除去。因此,超临界水在某些应用中优于蒸汽。

[0032] 再次参照图1,可以在原料混合器130中将超临界水流126和加压、加热的石油基组合物124混合以产生组合原料流132。原料混合器130可以是能够将超临界水流126和加压、加热的石油料流124混合的任何类型的混合设备。在一个实施方案中,原料混合器130可以是混合三通管、均化器、超声波混合器、小型连续搅拌罐式反应器 (CSTR) 或任何其它适合的

混合器。

[0033] 参照图1,然后可以将组合原料流132导入配置用来将所述组合原料流132升级的超临界反应器系统。所述超临界反应器系统包括至少两个反应器,即第一反应器140和第二反应器150。经由第一反应器的进入口140进料组合原料流132。图1中描述的第一反应器140是下流式反应器,其中进入口布置在第一反应器140的顶部附近并且出口布置在所述第一反应器140的底部附近。在备选实施方案中,考虑第一反应器140可以是上流式反应器,其中进入口布置在所述反应器的底部附近。如箭头141所示,下流式反应器是其中石油升级反应随着反应物向下行进穿过反应器而发生的反应器。相反地,上流式反应器是其中石油升级反应随着反应物向上行进穿过反应器而发生的反应器。

[0034] 如此前指出的那样,第一反应器140是在比水的临界温度大的第一温度和比水的临界压力大的第一压力下运转的超临界反应器。在一个或多个实施方案中,第一反应器140可以具有400°C-500°C,或420°C-460°C的温度。第一反应器140可以是等温或非等温反应器。反应器可以是管式立式反应器,管式卧式反应器,容器式反应器,具有内混合设备例如搅拌器的罐式反应器,或任何这些反应器的组合。此外,附加的组件,例如搅拌棒或搅动设备也可以包括在第一反应器140中。

[0035] 第一反应器140可以具有由公式L/D限定的尺寸,其中L是第一反应器140的长度,D是第一反应器140的直径。在一个或多个实施方案中,第一反应器140的L/D值可以足以达到大于0.5米(m)/分钟(min)的流体的表观流速,或L/D值足以达到1m/min-25m/min的流体的表观流速,或L/D值足以达到1m/min-5m/min的流体的表观流速。流体流动可以由大于约5000的雷诺数限定。

[0036] 在一个或多个实施方案中,第一反应器140和第二反应器150都是超临界水反应器,它们采用超临界水作为在没有外部提供的氢气存在下和在没有催化剂存在下的升级反应的反应介质。在备选实施方案中,可以输送氢气经过蒸汽重整反应和水-气转变反应,其然后可获得用于所述升级反应。

[0037] 在运转中,在第一反应器140中将组合原料流132的长链芳族化合物至少部分地裂化以形成第一反应器产物142,其中所述第一反应器产物142包含水、链烷烃、短链芳族化合物、烯烃和未转化的长链芳族化合物。可以经由 $\beta$ -剪断使可以包括具有长链链烷烃的芳族化合物例如十六烷基苯的长链芳族化合物裂化以产生如同甲苯或二甲苯的芳族化合物和链烷烃或烯烃。例如,如反应1所示,将通过 $\beta$ -剪断使十六烷基苯裂化而产生长链烯烃C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>(含一个双键的烯烃)和甲苯。如反应2所示,所述C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>长链烯烃可以从另一种烃提取氢而饱和成C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>。

[0038] 反应1: $\beta$ -剪断



[0040] 反应2:使长链烯烃饱和



[0042] 不希望限于理论,第一反应器140中在超临界水存在下的裂化反应遵循自由基机理,该机理支配常规热裂化中的反应。在这些自由基机理中,烃化学键断裂而产生传播到其

它分子以引发链反应的自由基。然而，超临界水充当溶剂以稀释自由基和使之稳定，并充当氢转移剂。链烷烃和烯烃产物的相对量和产物的碳数分布强烈依赖其中热裂化发生的相。在液相裂化下，分子之间存在快速氢转移，这与气相裂化相比促进链烷烃的更多形成。此外，液相裂化一般显示产物碳数的均匀分布，而气相裂化在产物中具有更多轻质链烷烃和烯烃。虽然超临界水中的烃转化反应似乎遵循这两种类型（气相和液相裂化），但是取决于水/烃比、温度和压力。

[0043] 本发明实施方案可以维持使链烷烃产率最大化的水与烃之比，同时驱使烯烃经由低聚形成更重质分子。可以改变供给原料混合器130的超临界水与石油的体积流量比以控制第一反应器140中的水与油（水：油）之比。在一个实施方案中，水：油的体积流量比可以为在标准环境温度和压力（SATP）下10:1-1:1，或10:1-1:10，或5:1-1:1，或4:1-1:1，或2:1-1:1。不希望受任何特定理论的束缚，控制水：油之比可以帮助将烯烃转化成其它组分，例如异链烷烃。在一些实施方案中，水：油之比可以大于1以防止焦炭的形成。在一些实施方案中，水：油之比可以小于5，因为稀释烯烃溶液可以允许烯烃穿过第一反应器140而未反应并且如果水：油之比大于5，则第一反应器140可能要求附加的能量消耗以加热这种大量的水。

[0044] 为了制备链烷烃，应该通过烃的高浓度以及氢转移剂例如H<sub>2</sub>S的存在促进烃之间的氢转移。此外，链烷烃一旦形成应该离开反应器以防止进一步裂化。因此，第一反应器140内的停留时间可以为0.5分钟-60分钟，或5分钟-15分钟。在一些实施方案中，所述停留时间可以为2-30分钟，或2-20分钟，或5-25分钟，或5-10分钟。

[0045] 再次参照图1，可以经由第二反应器的上进入口150将第一反应器产物142导入第二反应器150。第二反应器150是包括上进入口、下出口和布置在所述上进入口和下出口之间的中间出口的下流式反应器。第二反应器150在比第一反应器140的第一温度小但是比水的临界温度大的第二温度下运转。第二反应器150还具有比水的临界压力大的第二压力。在一个或多个实施方案中，第二反应器150可以具有380°C-450°C，或400°C-420°C的温度。第二反应器150可以具有比第一反应器140低的运转温度以使第一反应器产物142中的长链链烷烃的进一步热裂化最小化。在一个或多个实施方案中，第一反应器140和第二反应器150之间的温度差为10°C-50°C，或15°C-30°C。

[0046] 在运转中，第二反应器150中的反应产生从中间出口流出的中间出口产物152，其中所述中间出口产物152包含链烷烃和短链芳族化合物。在一个或多个实施方案中，中间出口产物152包含少于1重量% (wt %) 烯烃，或少于0.5wt % 烯烃，或少于0.1wt % 烯烃。此外，第二反应器150中的反应产生经由下出口从第二反应器150流出的下出口产物154，其中所述下出口产物154包含多环芳族化合物和低聚烯烃。例如，且不作为限制，所述多环芳族化合物可以包括沥青烯。

[0047] 第二反应器150还可以具有由公式L/D限定的尺寸，其中L是第二反应器150的长度，D是第二反应器150的直径。在一个或多个实施方案中，第二反应器150的L/D值可以足以达到大于0.1m/min的流体表观流速，或L/D值足以达到0.5m/min-3m/min的流体表观流速。第二反应器150内的停留时间可以为0.5分钟-60分钟，或5分钟-大约15分钟。所述停留时间可以为2-30分钟，或2-20分钟，或5-25分钟，或5-10分钟。

[0048] 第二反应器150可以具有小于或等于所述第一反应器140体积的体积。在一个或多个实施方案中，第一反应器140的体积与第二反应器150的体积之比为0.1:1-1:1，或0.5:1-

1:1。如同第一反应器140那样,第二反应器150在其它实施方案中也可以包括搅动或搅拌设备。

[0049] 参照图1,在离开反应器后,可以在冷却器160中将中间出口产物152冷却成具有小于200°C的温度的经冷却中间出口产物162。各种冷却设备考虑用于冷却器160,例如换热器。接下来,可以将所述经冷却的中间出口产物162的压力减压以产生具有0.05MPa-2.2MPa的压力的经减压、冷却的中间料流172。所述减压可以通过许多设备,例如,如图1所示的阀门170达到。

[0050] 然后可以将经减压、冷却的中间料流172供给气-液分离器180以将所述经减压、冷却的中间料流172分离成气相料流、重质馏分182和液相料流184。液相料流184包含水、短链芳族化合物和链烷烃。各种气-液分离器在这里被考虑,例如,闪蒸鼓。

[0051] 然后可以将液相料流184供给油-水分离器190以将所述液相料流184分离成含水料流194和含油料流192,其中所述含油料流192包含链烷烃和短链芳族化合物。各种油-液分离器在这里被考虑,例如,离心油-气分离器。在备选实施方案中,油-液分离器可以包括数个借助于反乳化剂来促进分离的大型卧式容器。

[0052] 图2也描述了制备链烷烃的方法100,该方法可以根据此前参照图1描述的任何实施方案。参照图1和2,可以在冷却单元200中将下出口产物154冷却以获得经冷却的下出口产物202,其可以具有小于200°C的温度。接下来,可以通过减压设备210,例如,减压阀门将经冷却的下出口产物202减压以获得经冷却、减压的下出口产物212,其具有多环芳族化合物和低聚烯烃。在另一个实施方案中,所述系统可以进一步包括紧邻第二反应器150的出口的机械混合器(例如,连续搅拌罐式反应器)。

[0053] 图3也描述了制备链烷烃的方法100,该方法可以根据此前参照图1和2描述的任何实施方案。参照图2和3的实施方案,可以将含油料流192供给另一个分离器,例如,溶剂萃取单元220,以将链烷烃222和短链芳族化合物224至少部分地分离。在另一个实施方案中,可以包括蒸馏单元以帮助链烷烃分离。参照图2,可以将短链芳族化合物224的一部分228再循环到第二反应器150以防止堵塞,所述堵塞主要是焦炭或其它固体在反应器内的妨碍流动的聚集。特别如所示那样,可以将短链芳族化合物224输送到分流器225,其将所述再循环部分228转移以便除去堵塞,而其余的短链芳族化合物226可以摈弃或用于其它工业方法或应用。图2的实施方案显示堵塞去除剂料流230,其包含被输送到第二反应器150底部口的芳族化合物例如甲苯或其它溶剂;然而,也考虑被引导至系统的其它部分。此外,除了通过调节第二反应器150中的潜在堵塞来控制流动之外,第二反应器150内的流动也可以通过调节第二反应器150下口的打开和关闭加以控制。

[0054] 参照图3,制备链烷烃的方法100还可以包括第三超临界反应器240,其将下出口产物154转化成脱沥青油料流244(被从中间口转移出)并经由沥青烯料流242将沥青烯从下口转移出。与上面相似,可以通过注入第三超临界反应器240的底部口中而添加堵塞去除剂溶液246以除去堵塞。

[0055] 本公开内容的实施方案还可以包括使所述方法能够和变得可操作的许多附加的标准组分或仪器。本领域普通技术人员已知的这些标准设备的实例包括热交换,泵,鼓风机,重沸器,蒸汽发生,冷凝物处理,隔膜,单级和多级压缩机,分离和分馏设备,阀门,转换器,控制器和压力、温度、液位和流量传感器。

[0056] 实施例

[0057] 以下两个实施例(比较例和本发明实施例)是证实由具有中间出口和底部出口的下流式反应器达到的改进结果的模拟试验。

[0058] 参照说明方法100的图1,用作原料的石油基组合物105是从精炼厂取样的具有650°F的馏出温度的常压渣油馏分。水流110和石油基组合物105的流速可以分别是在标准环境温度和压力(SATP)下的0.8L/小时和0.2L/小时。分别通过独立的泵112和114将石油基组合物105和水流110加压,然后使用独立的加热器120和122预加热到380°C和100°C的温度。在通过简单的三通接头将超临界水流126和加压、加热的石油基组合物124组合后,将组合原料流132从顶部端口注入第一反应器140。第一反应器产物142从第一反应器140的底部通过。在两个实施例中,将第一反应器140设置在420°C的温度和27MPa的压力下。

[0059] 对于本发明实施例,第二反应器150具有如图1中描述的三个端口:从第一反应器140接收排出物的顶部端口;排放高度链烷性中间出口产物152的中间端口和用于重质馏分下出口产物154的底部端口。相对照而言,比较例具有第二反应器150,其仅具有两个端口:一个从第一反应器140接收第一反应器产物142的顶部端口和一个底部出口。在这两个实施例中,第二反应器150的温度是400°C且压力是27MPa。

[0060] 再次参照图1,通过双管型冷却器160将来自第二反应器150的中间端口的中间出口产物152冷却以将温度降至80°C。然后,通过回压调节器(阀门170)将所述经冷却的中间出口产物162减压。然后使这种冷却的中间料流172经历气-油-水分离。

[0061] 图4和6描述本发明实施例的中间出口产物152的GC-MS谱。如清楚显示那样,正链烷化合物,例如壬烷和癸烷分别远超过烯烃,例如1-壬烯和1-癸烯。这令人惊奇地证实,烯烃主要从底部端口排出。在操作期间没有对来自第二反应器150底部端口的下出口产物154取样。将它在运行完成之后进行分析并发现其具有浓缩量的沥青烯。根据质量平衡,来自第二反应器150的中间端口的中间出口产物152是全部油产物的86wt%。

[0062] 相对照而言,如图5和7的GC-MS谱所示,比较例中的第二反应器150的底部产物显示比本发明实施例的中间出口产物152强度低得多的峰。如图7所示,存在链烷烃和烯烃的峰,从而指示链烷烃没有超过烯烃,中间出口产物152的情况正是这样。

[0063] 对本领域技术人员显而易见的是,在不脱离所要求的主题的精神和范围的情况下可以对所述实施方案作出各种修改和改变。因此,希望说明书涵盖各种所述实施方案的修改和改变,只要这些修改和改变归入所附权利要求书及其等效物的范围之内。

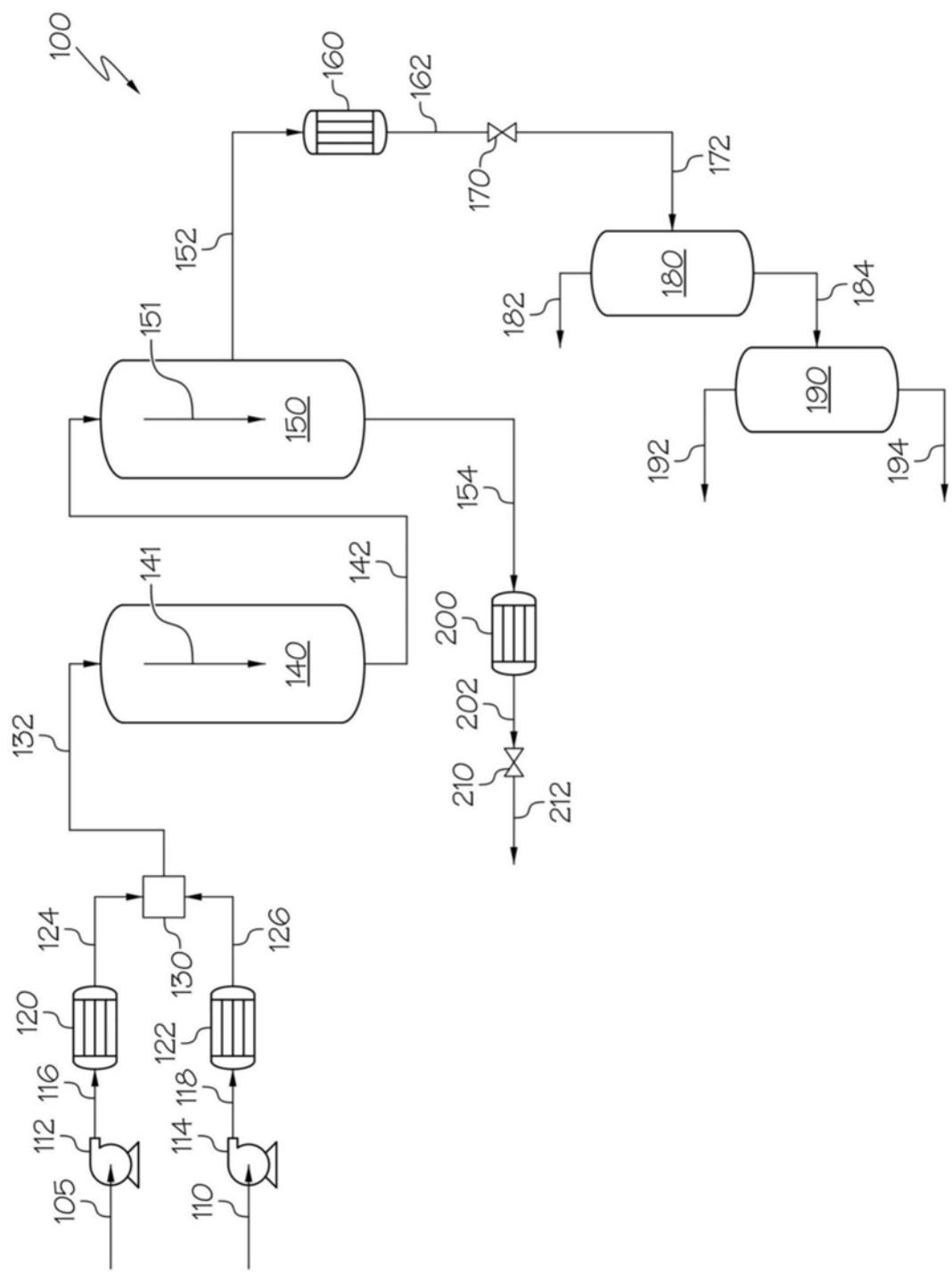


图1

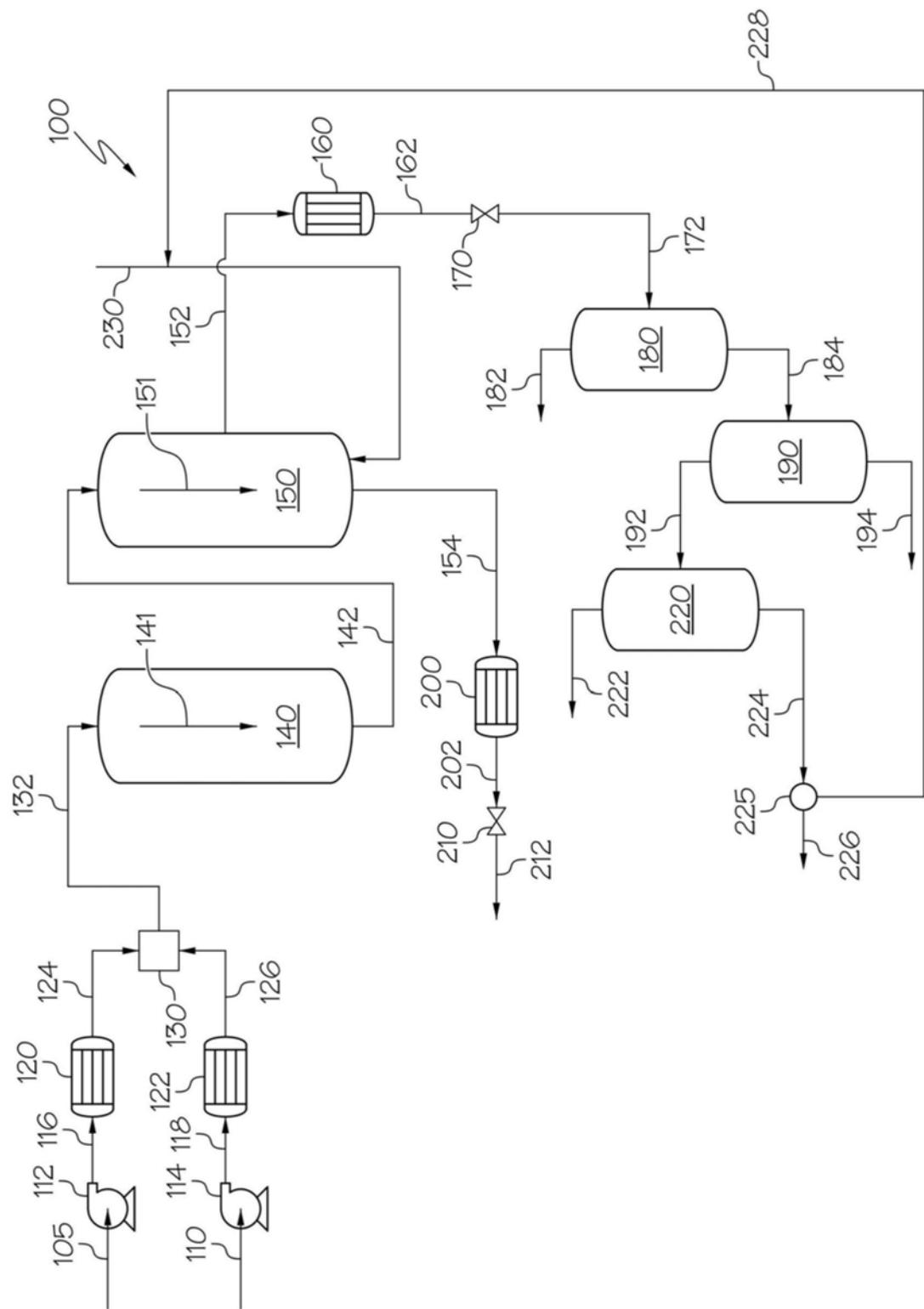


图2

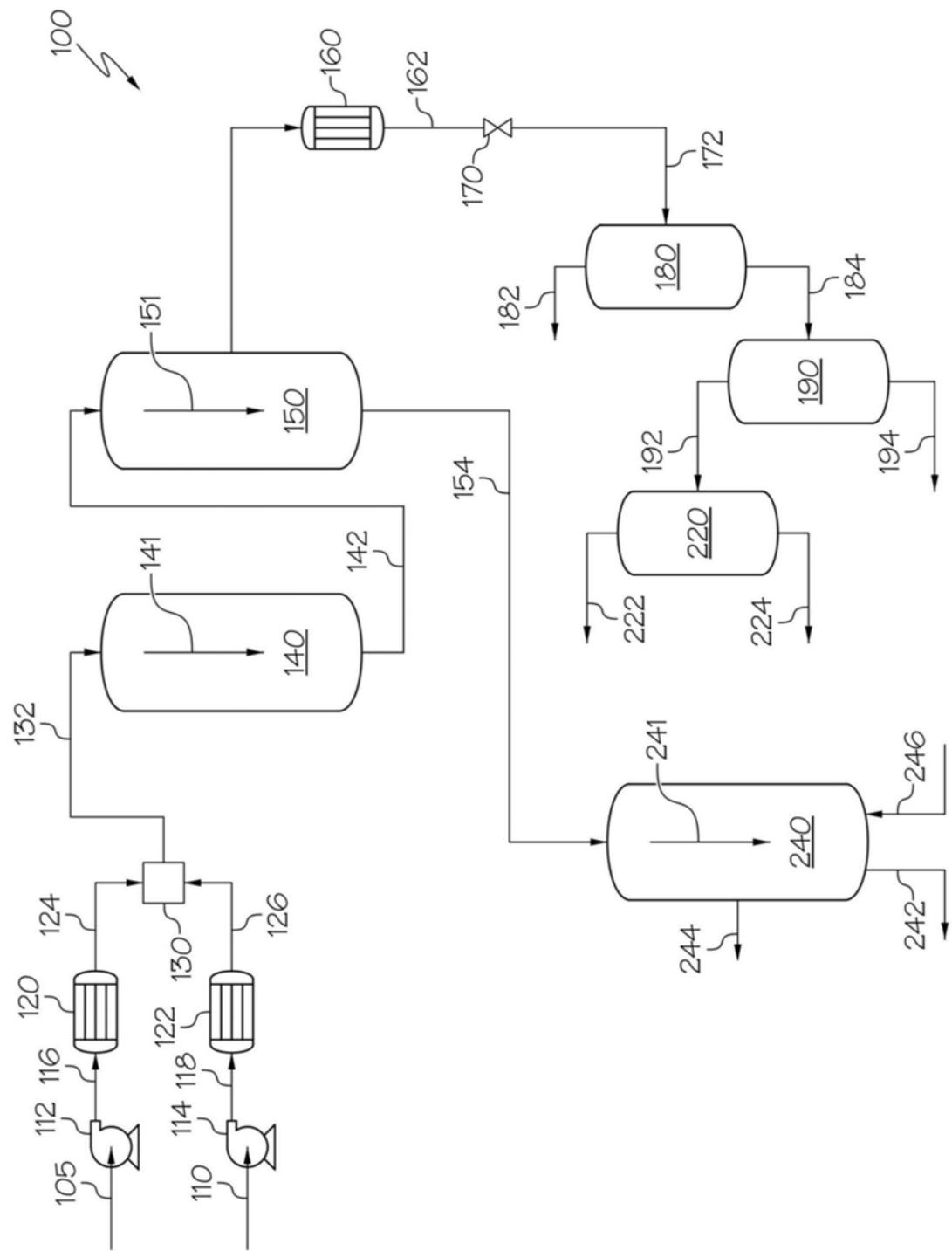


图3

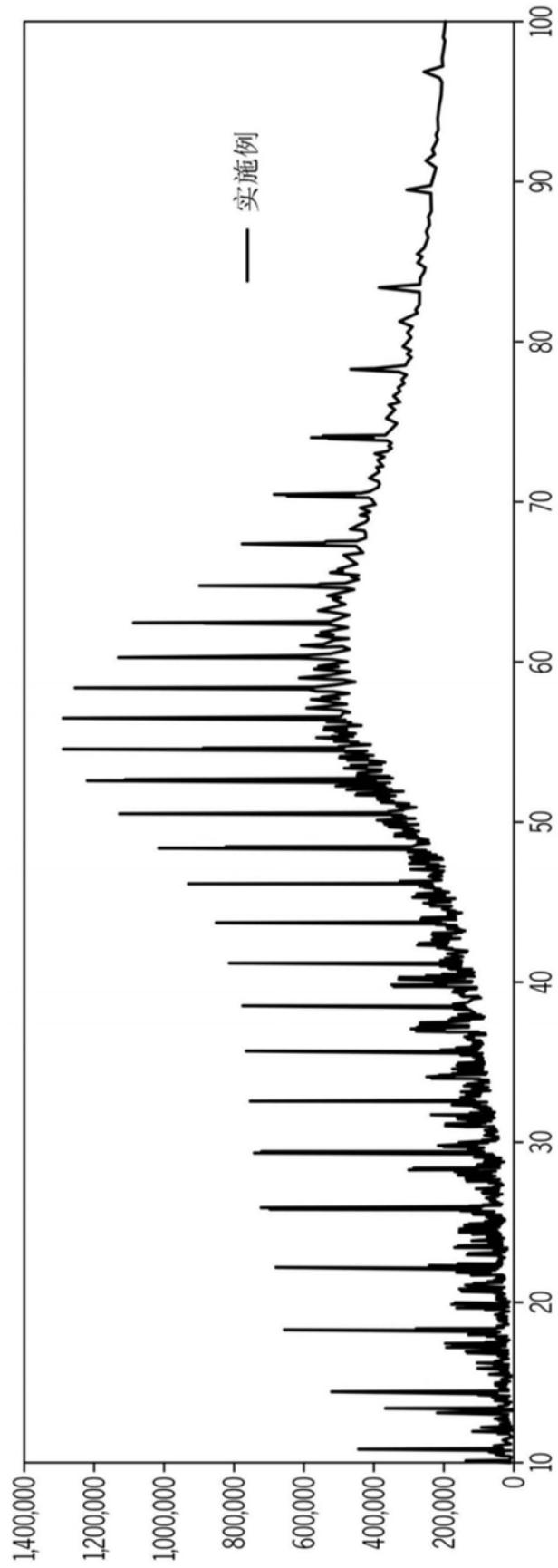


图4

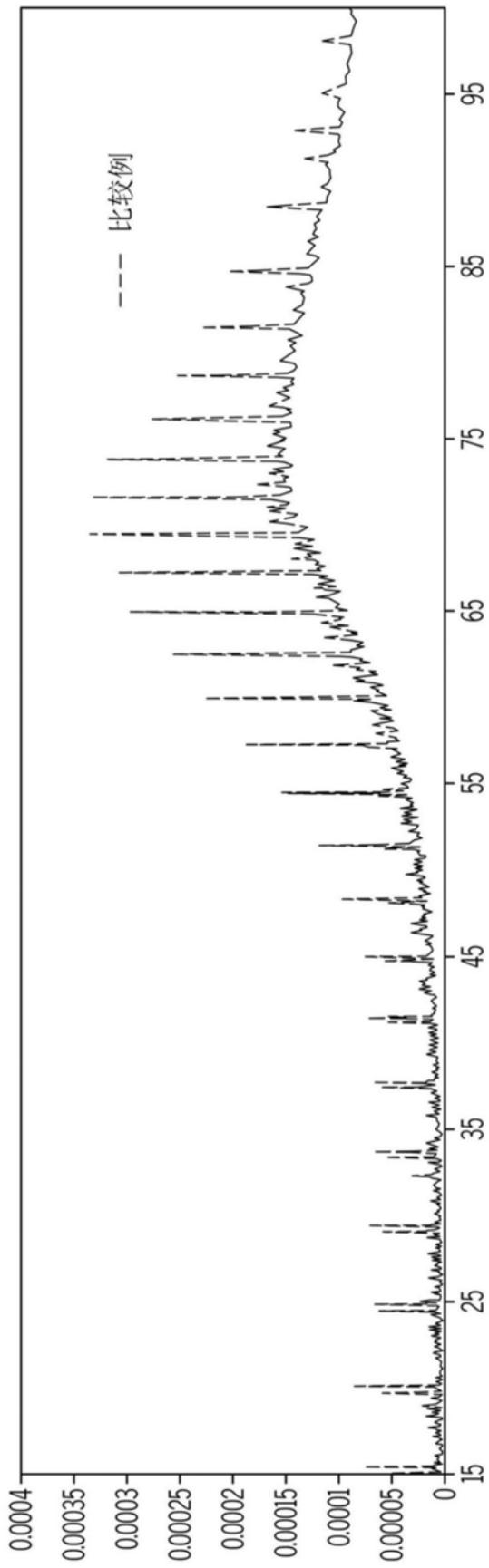
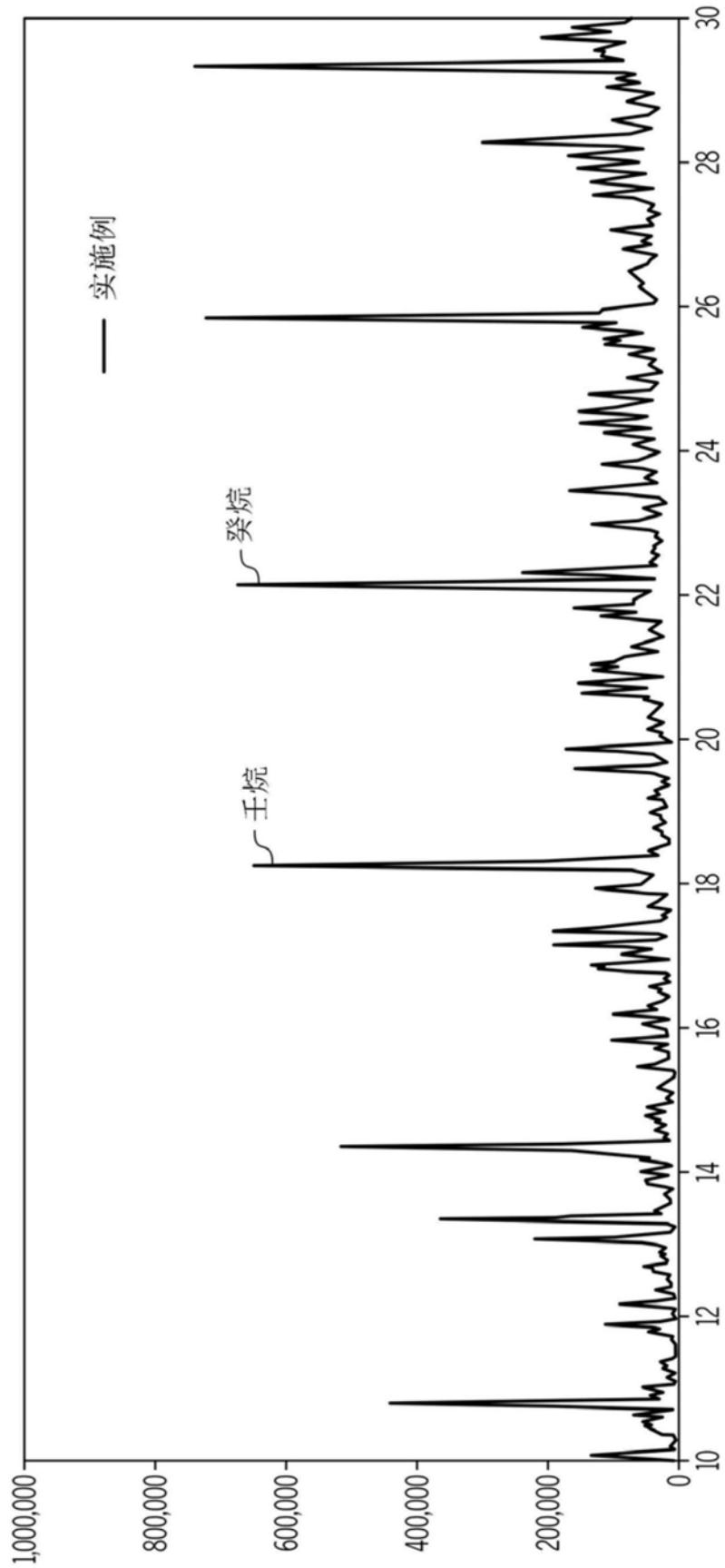


图5



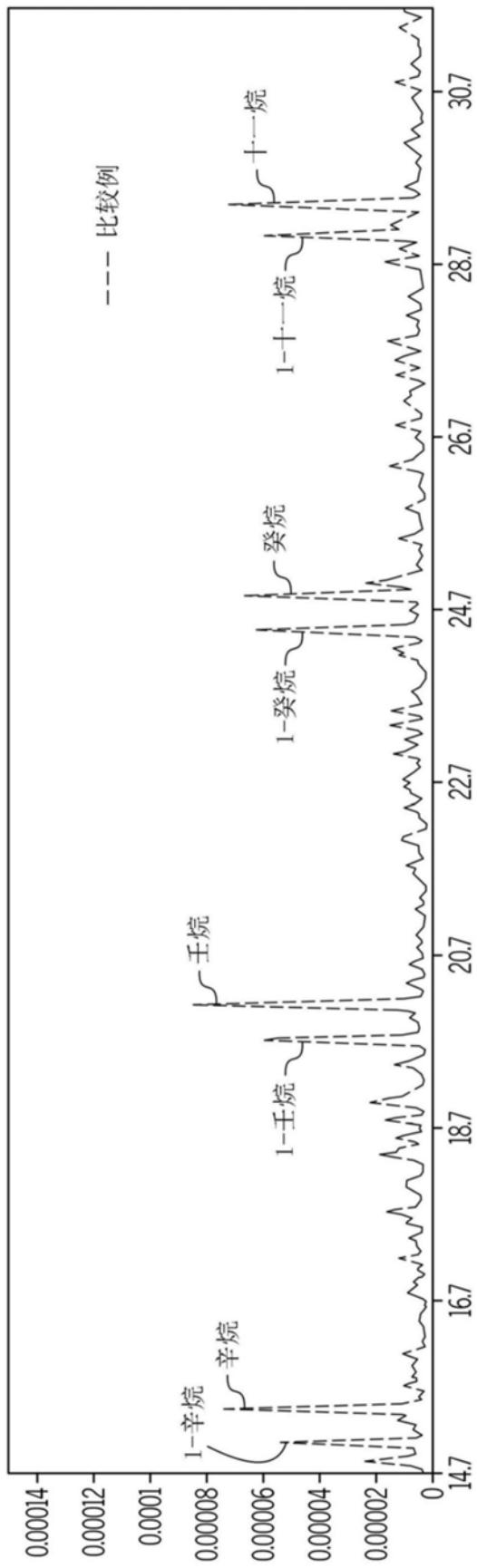


图7