



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492580 B

(45)授权公告日 2018.11.02

(21)申请号 201480046794.3

夏玉寒 A·A·奥梅

(22)申请日 2014.07.04

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 吴亦华 吕小羽

申请公布号 CN 105492580 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C10G 31/00(2006.01)

61/843,002 2013.07.04 US

C10C 3/02(2006.01)

C10G 29/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.23

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2014/000541 2014.07.04

CA 2192524 A1,1997.06.22,

CA 2192524 A1,1997.06.22,

US 4795550 A,1989.01.03,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/000061 EN 2015.01.08

CN 1284540 A,2001.02.21,

CN 1590508 A,2005.03.09,

CN 1786121 A,2006.06.14,

(73)专利权人 尼克森能源有限责任公司

审查员 李良伟

地址 加拿大艾伯塔

(72)发明人 N·G·泽帕里奎斯 A·德克勒克

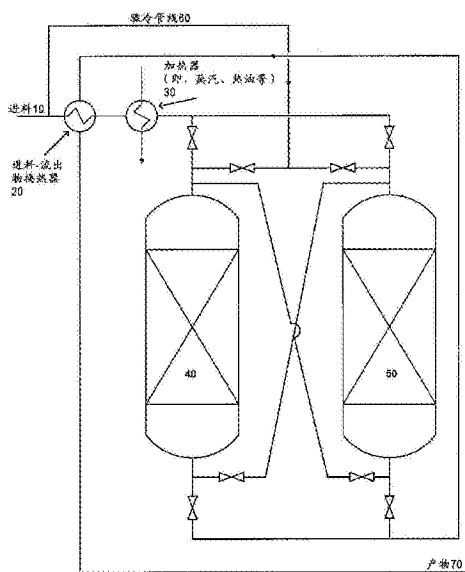
权利要求书3页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

使用烯烃-芳族化合物烷基化减少烃进料的
烯烃

(57)摘要

本发明公开了一种减少含烃进料如产自重油的热裂化的含烃进料、热裂化的沥青或热裂化的石油的烯烃和/或二烯烃含量的方法。该方法涉及用芳族化合物来烷基化烃进料中已存在的二烯烃和烯烃,而不移除进料中存在的含氮、含硫或含氧化合物。该方法可无需加入外部来源的氢、烯烃或芳族化合物而进行。



1. 一种减少烃进料中的烯烃含量的方法,所述方法包括:
 - a. 使用至少一种催化剂,用所述进料内的芳族组分烷基化所述烃进料而无需加入外部来源的芳族化合物、烯烃或氢,并且无需在所述烷基化之前调节或预先确定所述烃进料中烯烃含量与芳族化合物含量的比率;其中所述烃进料包含碱性化合物;其中所述至少一种催化剂为酸催化剂;
 - b. 在足以减少所述烃进料的烯烃含量的温度下,使所述烷基化进行一段时间,其中所述温度为200℃至380℃;
其中所述酸催化剂为二氧化硅-氧化铝催化剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括在所述烷基化后回收烃产物,和使用第二催化剂烷基化所述烃产物,所述第二催化剂不同于步骤a中使用的所述催化剂。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃进料包含可以引起催化剂中毒的含氧、含氮和/或含硫化合物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述酸催化剂为非均相催化剂。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述非均相催化剂为布朗斯台德酸或路易斯酸。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃进料作为裂化工艺的结果产生。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述烃进料为裂化轻油、中油、重油、超重油、沥青、油砂、页岩油、油页岩、煤和煤衍生液体、生物质和生物质衍生液体、有机废物和废物衍生液体或它们的混合物的结果。
8. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括控制所述烷基化步骤的水含量。
9. 根据权利要求2所述的方法,其中所述方法进行足够的时间使得所述烃产物符合至少一种操作规范。
10. 根据权利要求2所述的方法,其中所述方法进行足够的时间使得所述烃产物符合至少一种管道规范。
11. 根据权利要求2所述的方法,其中所述烃产物中的烯属内容物具有根据UOP-326为4克碘/100克油或更小的二烯烃值。
12. 根据权利要求2所述的方法,其中所述方法在其中所述烃进料和所述烃产物为液体的压力下进行。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在0.01至20h⁻¹的重时空速下进行。
14. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括在烷基化之前预调节所述烃进料。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃进料中的芳族化合物含量在5至40重量%的范围内并且烯烃含量在1至45重量%的范围内。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃进料的硫含量在0至4重量%的范围内并且氮含量在0至0.2重量%的范围内。
17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烷基化在单一液相中进行。
18. 一种减少烃进料中的烯烃含量的方法,所述方法包括:
 - a. 提供包含烯属化合物、芳族化合物和碱性化合物的烃进料;
 - b. 使至少一部分所述烃进料与非均相酸催化剂在填充床中接触,以产生烯烃含量减少的烃流,其中所述接触步骤在200℃至380℃的温度下进行;
 - c. 从与所述催化剂的接触移除烃产物;

其中所述催化剂为二氧化硅-氧化铝催化剂。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述二氧化硅-氧化铝催化剂具有0-99重量%的 SiO_2 与 Al_2O_3 比率。

20. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述二氧化硅-氧化铝催化剂具有5-75重量%的 SiO_2 与 Al_2O_3 比率。

21. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述催化剂为布朗斯台德酸或路易斯酸。

22. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述催化剂为包含30:70比率的二氧化硅和氧化铝的二氧化硅氧化铝催化剂, 所述催化剂作为颗粒直径为3mm的挤出物装入在所述填充床中。

23. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述二氧化硅-氧化铝催化剂通过在500-600°C的范围内的温度下煅烧来活化。

24. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述接触步骤在低于350°C的温度下和所述烃进料与所述烃产物在液相中的压力下进行。

25. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述接触步骤的重时空速 (WHSV) 在0.02至 2h^{-1} 的范围内。

26. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述烃进料包含原始状态的或裂化的烃或它们的组合、沥青馏出物、或来源于热裂化油砂的材料。

27. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述烃进料包含来源于沥青升级的烃产物, 其包括至少一种烯属、二烯属和一种芳族组分。

28. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述烃进料来源于热裂化工艺而没有从所述烃进料大量损失材料。

29. 一种产生符合管道规范的烃产物的方法, 所述方法包括:

a. 选择通过重油进料的热裂化产生的烃进料, 所述烃进料含有烯烃、二烯烃和碱性化合物;

b. 在酸催化剂的存在下使得所述进料内的所述烯烃和二烯烃与所述进料中的芳族化合物低聚的条件下烷基化所述烯烃和二烯烃而无需向所述烷基化中引进额外的烯烃、芳族化合物或氢, 其中所述烷基化在200°C至380°C的温度下进行;

c. 从所述烷基化回收烃产物, 所述产物的体积为所述烃进料的90%或更多, 所述产物具有以下特性:

i. 以1-癸烯当量计低于1重量%的烯烃含量;

ii. 小于1.1g Br/100g的溴值;

其中所述酸催化剂为二氧化硅-氧化铝催化剂。

30. 一种方法, 所述方法包括:

-处理烃以产生经处理的烃进料, 所述经处理的烃进料包含烯属烃材料和碱性化合物;

-向含有酸催化材料的反应区供应所述烃进料; 和

-使所述烯属烃材料与烷基受体在200°C至380°C的温度下反应, 其中所述烯属烃材料包含具有杂原子的化合物并且其中所述烯属烃材料缺乏 H_2 ;

其中所述酸催化材料为二氧化硅-氧化铝催化剂。

31. 根据权利要求30所述的方法, 其中所述经处理的烃进料包含烷基给体。

32. 根据权利要求30所述的方法,其中所述处理包括裂化程序。

使用烯烃-芳族化合物烷基化减少烃进料的烯烃

技术领域

[0001] 本发明涉及通过含烃产物如重油和/或热裂化的沥青或其它热裂化的烃中存在的烯烃和二烯烃的烷基化来减少烯烃和/或二烯烃。

背景技术

[0002] 通常,重油和/或沥青因其在典型处理温度下的高粘度而难以从其生产区运输。例如,在加拿大,任何油都通常必须符合三种规范才是管道运输可接受的。粘度应低于最大粘度限度(例如在7.5℃下<350cSt),密度应低于最大密度限度(例如在15.6℃下<940kg·m⁻³,或>19° API),并且烯烃(包括二烯烃)含量应低于最大限度(例如,以1-癸烯当量计,<1重量%)。

[0003] 众所周知,轻油通常具有比重油低得多的粘度值并因此更易于通过管道流动。不管其开采使用了何种采收方法,包括昂贵的热强化采油(EOR)方法,重油和沥青通常都需要通过将油与低密度且低粘度稀释剂(通常是气体凝析油、石脑油和/或较轻的油)共混来进行稀释,使得重油和/或沥青可以长途运输。例如,在加拿大,当向沥青中加入稀释剂来产生可运输的油(也称“DilBit”)时,稀释剂的体积通常为总产物的30-35%。向沥青中加入稀释剂来产生可运输的油有若干不利之处,包括:

[0004] • 偏远的井使得建造用于向重烃(沥青)生产区送去或送回稀释剂的管道相当的昂贵;和

[0005] • 世界范围内的稀释剂(通常是轻烃)的可获得性在稳步下降,使得取得它们越来越昂贵。

[0006] 重油和/或沥青升级成符合管道运输规范的产物是工业中所已知的。升级已成为将重油和/或沥青转化成可运输的油或需要较少稀释剂即可运输的油的具有吸引力的可选方案,并且在一些情况下,为了将重油运输到精炼厂和市场,升级是唯一可行的可选方案。

[0007] 一种升级方法涉及通过转化和分离步骤的适当组合对重油和/或沥青进行化学处理。用于将重油和/或沥青转化成可运输的油的大多数化学处理是基于裂化的系统并通常包括至少一种形式的裂化(例如热裂化)和至少一种形式的加氢处理。裂化步骤被用来降低重油和/或沥青的粘度和密度。加氢处理步骤被用来减少重油和/或沥青的烯烃和二烯烃含量。

[0008] 中度热裂化(如减粘裂化)或更剧烈的热过程(如焦化系统)已在现有技术中提出,以降低重油和/或沥青的粘度和密度。

[0009] 这些过程的一个不利之处在于产生包含烯烃和二烯烃的裂化材料。如果不进行处理,烯烃、更特别的是更具反应性的共轭C₄和C₅二烯烃(即,丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯)可以彼此、与氧(如空气中的氧)或其它反应性化合物(例如,有机酸、羰基化合物、胺等)反应以形成通常称之为胶(gum)的长链聚合物(聚合反应)。已知这种性质的胶将使工艺设备结垢。转让给Exxon Research and Engineering Company的美国专利6,210,560中已经报告,对于根据UOP-326具有4克碘/100克油或更高的二烯烃值的石油,这些聚合

反应在232℃至324℃、特别是260℃至304℃的温度范围内以明显的速率发生。低于此温度范围,反应速率将太慢而不发生明显的聚合形成,而高于此温度范围,化学键将比它们的形成更快地热断裂。转让给UOP LLC的美国专利申请公布号2012/0273394 A1中还未报告,根据UOP-326具有低于约2克碘/100克油的二烯烃值的油的结垢倾向被认为是可接受的。

[0010] 由于烃流中过高的烯烃含量可以导致炼油设备和管道结垢,工业中寻求减少烃流中烯烃的量的方法。一个特别的挑战在于在其中供应或产生氢以利用加氢处理不现实的设施中减少烯烃的量。

发明内容

[0011] 根据一个方面,提供了一种减少烃进料如裂化的烃进料中的烯烃含量的方法,所述方法包括:在待讨论的反应温度下用芳族化合物烷基化所述烃中的所述烯烃达足以减少烯烃含量的时间,其中所述进料的芳族化合物(aromatics)和烯烃含量使得无需加入外部芳族化合物、氢或外部烯烃以使反应发生。烃进料来源于热裂化工艺或涉及烃的裂化的其它任何工艺。在使用适宜的烃进料时,也无需在方法中加入外部来源的氢,或在进行烷基化之前进行加氢处理。另外,可充分减少所得烃产物中的烯烃含量以符合管道和/或操作规范。

[0012] 根据一个方面,提供了一种处理烃进料的方法,所述烃进料作为烃处理的结果产生,所述处理为包括裂化步骤的升级程序。所述烃进料含有烯属材料,烯烃的量可通过多种方法检测。所述烃进料还含有氮碱。如果进料具有高于一定的不希望水平(如高于将适于符合管道规范的水平)的烯属材料,则可通过使进料与烷基受体反应来处理烃进料。烷基受体可为芳族化合物,并且所述芳族化合物可存在于烃进料中。

[0013] 根据一个方面,提供了一种处理含有含氮、含氧和含硫化合物的烃进料的方法,所述进料包括碱(碱性材料)。所述方法教导了一种方式,其中可处理具有碱的含烯烃和芳族化合物的烃进料,而无需外部氢以减少烯烃含量。

附图说明

[0014] 图1描绘了一个实施方案的自顶向下流动的超前-滞后(lead-lag)配置。

[0015] 图2描绘了一个实施方案的自底向上流动的超前-滞后配置。

具体实施方式

[0016] 如本文所用,以下术语具有以下含义:

[0017] “裂化”包括将较重的分子分解成较小分子的任何工艺。“热裂化”指使用热来进行这种较重分子分解成较小分子的裂化工艺实例。

[0018] “重油”包括不易于流动的任何油,更特别地,重油通常包括API低于22.2的任何油。大多数重油具有10,000cP至10,000,000cP(cP=厘泊)的粘度范围。重油包括沥青,沥青见于油砂中。

[0019] “烃”为主要由氢和碳组成的有机化合物,并且在一些情况下,烃也可含杂原子如硫、氮和氧。

[0020] “烃进料”指可通过本发明的方法处理的烃。通常,烃进料具有至少一些烯烃和/或

二烯烃,并作为裂化操作的结果产生。烃进料的实例包括以下任何物质的整体或馏出物馏分:裂化油、裂化重油、裂化沥青、裂化页岩油、裂化煤衍生液体、热裂化油、热裂化重油、热裂化沥青、热裂化页岩油、热裂化煤衍生液体以及其他烃。如本文全文所用,术语“烃进料”可包括产生于升级工艺的任何馏分或馏出物。

[0021] 如本文所用,“烃产物”指依照减少烯烃含量的方法产生的烃。

[0022] “烯烃”指一类具有通式 C_nH_{2n} 的不饱和开链烃如乙烯或具有通式 $C_nH_{(2n-2)}$ 的不饱和环状烃如环己烯中的任何烃。如本文所用,术语“烯烃”意在涵盖具有烯烃和/或二烯烃的混合物。“二烯烃”为含有至少两个双键的烯烃。

[0023] “管道规范”指允许其通过管道运输的油的组成。例如,沥青将不会有效地通过管道流动而是必须与稀释剂混合和/或被升级以备管道运输。

[0024] 实现裂化(例如,减粘裂化、热裂化、焦化、蒸汽裂化等)的转化技术生成烯烃和二烯烃。烃流或烃进料中过量的烯烃和二烯烃的存在可以导致问题如催化剂和/或换热器表面的结焦和/或结垢以及其它设备故障。另外,具有高烯烃含量的烃产物不适合于管道规范,因为烯烃往往是反应性的并且增加精炼厂或其它处理裂化烃流的设施中的结垢风险,使得裂化烃流没有市场。因此,应减小烃进料的烯烃和二烯烃含量以达到适宜的操作和管道规范。

[0025] 目前大多数减少二烯烃和烯烃含量的方法都涉及昂贵的加氢处理基础设施如加氢处理器和相关设备,其需要外部来源的氢。另外,许多减少烃流的烯烃和二烯烃含量的方法都需要加入外部组分如氢(H_2)和/或其他烃。例如,当采用升级来处理进料材料时,需要单独的设备来生成氢(H_2)以使能够进行加氢处理。除所需加氢处理单元以外,产生氢(H_2)所需的单元(例如,蒸汽甲烷重整)增加了油升级设施的复杂性和成本并增加了整个工艺的碳足迹。

[0026] 现有技术中描述的烯烃和芳族化合物的烷基化通常涉及含有芳族化合物的烃材料,在被作为芳族进料材料用于烷基化方法之前,其已至少一次经历加氢处理步骤。在这些情况下供应给烷基化方法的芳族进料材料通常基本上不含有碱性化合物。许多烯烃和芳族化合物的烷基化方法通常涉及单独的含烯烃进料材料,其基本上不含有含氮化合物、含氧化合物和含硫化物。另外,本领域中描述的烷基化烯烃和芳族化合物的方法通常涉及向含有芳族化合物的进料中有意地加入外部烯烃。

[0027] ExxonMobil Research and Engineering Co.的美国专利号8,395,006和7,476,774提出使用称为BenzOUT™重整油-烷基化的技术来减少汽油中的苯含量。该技术使用两个引入到方法中的基本进料流:含苯的芳族流和轻烯烃(如乙烯或丙烯)流。美国专利号5,120,890、美国专利申请公布号2006/0194998和PCT专利申请公布号WO 2007/068008描述了使用烯烃移除苯的其它措施。在所有这些情况下,出于减少注定要制备成成品汽油的石脑油中的苯含量的特定目的而将外部烯烃引入到方法中。此外,在石脑油催化重整之前,使含苯的芳族流经历至少一个加氢处理步骤,通常是石脑油加氢处理器。加氢处理步骤是重整油的来源。

[0028] Oil Gas J.1993,91(13):63-69和Energy Fuels 2008,22:1449-1455中描述了使用烯烃烷基化减少苯含量的其它技术。在所有情况下,具体目的在于减少混合物中苯的量,因为汽油中的苯含量受到燃料规格的限制。在所有这些情况下,出于进行苯的烷基化以减

少经处理的产物中苯的量的特定目的而将外部烯烃引入到方法中。

[0029] 使用氯化铝、固体磷酸和更新近的二氧化硅-氧化铝基沸石作为催化剂的芳族化合物与烯烃的烷基化在Appl.Catal.A 2001,221:283-294,Catal.Today 2002,73:3-22和Appl.Catal.A 2005,280,89-103中进行描述。这些方法涉及从进料材料生产作为价值更高的化学商品的烷基芳族化合物。其中所描述的烷基化方法的目的在于特定地生产烷基芳族化合物,其可以以高于进料材料的价格出售。在这些方法中,芳族进料和烯属材料在共同添加以进行反应之前分别纯化,以限制对方法或催化剂有害的任何物质。

[0030] 如Catal.Today 2008,130:190-194和Appl.Catal.B 2006,64:254-261中所述,还在含硫芳族化合物(噻吩化合物)的烷基化方法中添加外部烯烃以促进含硫芳族化合物的分离。还可以找到用外部烯烃来烷基化含氧芳族化合物(如苯酚)的方法,如Microporous Mesoporous Mater.2000,39:457-463和J.Mol.Catal.A 2005,193:251-257中所述。这样的方法通常以产生特定的烷基化芳族产物为目的。

[0031] 由于过量的烯烃和二烯烃含量是不合需要的,故本文所公开的是减少烃进料的烯烃和二烯烃含量,使得所得烃产物符合管道和/或操作规范的方法。“操作规范”指所得烃产物具有限制运输过程中的结垢风险和限制精炼厂运行过程中的结垢风险的适当组成。例如,当用于设备如管道、换热器或反应器床时,具有适合的“操作规范”的烃产物将具有降低的结垢倾向。

[0032] 虽然前面提到的现有专利和文献描述了减少精炼产物的芳族化合物含量的方法,或者有意制造烷基芳族化合物作为产物,但本公开反而涉及减少烃进料中的烯烃和二烯烃含量的方法。本发明在若干方面不同于现有技术:

[0033] (a) 不从外部添加烯烃。

[0034] (b) 方法在无外部氢的情况下移除烯烃和二烯烃(例如,不加入或不存在H₂,并且没有气相。烷基化可在单一液相中进行)。

[0035] (c) 烷基化反应中涉及的烯烃和芳族化合物不作为分开的进料流供应,也不需要可作为分开的流获得。烃进料含有烯烃和芳族化合物,并因此无需向烷基化方法供应两个馏出物进料。必要的组分可来自单个进料。

[0036] (d) 方法的进料不需要在烷基化方法之前或之后使任何部分的进料材料经历加氢处理步骤。

[0037] (e) 进料材料含碱,其通常认为将使得这样的进料材料与方法及用于芳族化合物与烯烃的烷基化的酸催化剂不相容。例如,烃进料含有氮碱。

[0038] (f) 进料材料含有二烯烃,其通常从芳族化合物与烯烃的烷基化方法排除。

[0039] 通过本文描述的方法处理的进料为裂化烃流,并且进料中的烯烃和二烯烃作为裂化工艺(如热裂化)的结果产生。烯烃作为上游处理的结果而存在,并且烯烃既不是有意产生的,也不是被添加到进料中的,也不被认为是进料的所希望组分。所得“升级的”烃产物至少符合操作规范或管道规范。使用本文描述的方法,无需向方法中引进任何反应物。这与BenzOUT™及其它方法相反,因为在那些方法中,使反应发生的必要组分必须被添加到进料中,并且至少一部分进料材料经历在前的加氢处理步骤。在本方法中,烃进料(例如,作为裂化工艺的结果产生的)包含促进烃进料中烯烃和二烯烃含量减少的必要反应物而无需向进料中“引进”反应物如烯烃、二烯烃、芳族化合物和/或氢。

[0040] 因此,本文描述的方法允许:

[0041] (a) 将烯烃-芳族化合物烷基化应用到因其沸点分布和碱性含氮化合物的存在而在之前被认为不适合烯烃-芳族化合物烷基化的进料材料。特别是,烷基化催化剂为在进料中存在碱性化合物(例如,具有碱性性质的化合物)时可以被去活化(例如,被中和)的酸催化剂。在申请人所知晓的现有技术实例中,芳族进料在经历烷基化之前普遍经过加氢处理或通过分离而加以纯化。另外,在申请人所知晓的所有前述现有技术实例中,烯属进料局限于短链,通常是C₂、C₃或C₄的通常为气态的烯烃,缺少高水平的二烯烃,并且烯属进料在烷基化之前通过分离加以纯化;

[0042] (b) 含有通常认为是典型烯烃-芳族化合物烷基化催化剂的毒物的化合物(如碱性含氮化合物或其它具有碱性性质的化合物、以及含强吸附性杂原子的化合物)的进料材料的酸催化烯烃-芳族化合物烷基化的工业上可接受的转化率;

[0043] (c) 应用烯烃-芳族化合物烷基化作为减少含热裂化烃的产物的烯烃含量的方法;和

[0044] (d) 应用烯烃-芳族化合物烷基化作为加氢处理的替代方案来制备适于操作和/或管道运输的含烃产物。

[0045] (e) 将烯烃-芳族化合物烷基化应用到未经加氢处理或未经历移除流中可以对典型的烯烃-芳族化合物烷基化催化剂有害的物质的分离的烃进料。

[0046] 根据本公开的烷基化反应是包括将烯属基团加成到芳族基团(例如,芳族基团实质上为烷基受体并可在烃进料内得到)的反应。烯烃-芳族化合物烷基化反应产生烯烃含量减少的烷基化芳族化合物。所述反应可在不使用外部来源的烯烃、二烯烃、芳族化合物和/或氢的情况下进行,并且与烃进料相比没有大量损失材料体积。与初始烃进料相比,烃产物的体积减小仅为约0.1%-10体积/体积%。因此,产物的体积基本上类似于初始进料。确切的体积减小取决于起始烃进料的初始烯烃/二烯烃含量和其它反应条件。如应理解的,参与反应的烯属基团可为单独的烯烃,或者其可连接到含有至少一个其它官能团的分子和/或形成含有至少一个其它官能团的分子的一部分。类似地,芳族基团可为单独的芳族烃或者可连接到含有至少一个其它官能团的分子和/或形成含有至少一个其它官能团的分子的一部分。

[0047] 使用本文所公开的方法,烃进料的烯烃含量减少至根据UOP-326为约4克碘/100克油或更小的二烯烃值。在一些实施方案中,根据UOP-326的二烯烃值为约2克碘/100克油,以及在其它的实施方案中,根据UOP-326的二烯烃值为约0克碘/100克油。话虽如此,但表示烃中的烯烃和二烯烃含量的其它方法包括但不限于质子核磁共振(¹H NMR)谱、根据ASTM-D1159的溴值等,并且任何这些方法也可用来定量所得烃产物的烯烃度。用来测定烯烃、更特别地是二烯烃含量的分析方法是本领域普通技术人员的选择。

[0048] 方法在促进烯烃和二烯烃与芳族化合物的烷基化(烯烃-芳族化合物烷基化)的压力和温度下进行。通常,合适的温度低于约380℃。在一个实施方案中,温度范围为约50℃至约380℃。在又一个实施方案中,温度范围为约150℃至约350℃。

[0049] 方法在其中反应物和所得烃产物基本上为液体的压力下进行。虽然从液体到蒸汽的相变取决于压力和温度,但本文所公开的方法可在约0至约8MPa下进行。在一个实施方案中,合适的压力范围为约2至约5MPa。

[0050] 方法具有约 0.01 至约 20h^{-1} 的重时空速。在一个实施方案中,重时空速为约 0.02 至约 2.0h^{-1} 。

[0051] 根据一个或多个实施方案,用芳族化合物进行烯烃烷基化的方法包括使进料材料(例如,通常产生自升级工艺如热裂化的烃进料或烃流)与至少一种酸催化剂在低于约 380°C 的温度和足以使反应物与所得烃产物基本上为液体的压力下接触。酸催化剂可为非均相催化剂,其选自负载型液相催化剂、固体酸催化剂和固定于固体载体上的均相催化剂。

[0052] 因为烃进料通常会作为升级工艺(如处理重油的升级工艺)的结果产生,故烃进料可以具有包含杂原子如硫、氮和氧的物质。这些类型的杂原子有时可以对酸催化造成问题。然而,尽管进料中存在杂原子,本方法仍可起作用。

[0053] 优选地,所述液相催化剂包括布朗斯台德酸(例如, H_2SO_4 、 HF)和路易斯酸(例如, BF_3)。在一个实施方案中,非均相催化剂选自二氧化硅-氧化铝、结构化的二氧化硅-氧化铝分子筛,例如但不限于MCM-41、结晶二氧化硅-氧化铝沸石,例如但不限于MWW、BEA、MOR、MFI和FAU家族的沸石、固体磷酸(SPA)、磷酸铝和硅磷酸铝,例如AEL家族的沸石、杂多酸、酸性树脂和酸化的金属氧化物以及它们的混合物。酸催化剂可为非均相催化剂,从而便于烃产物与催化剂的分离。

[0054] 在某些实施方案中,所述至少一种酸催化剂具有足以催化烯烃-芳族化合物烷基化反应的酸强度以及保持与烃进料中存在的碱性化合物相接触的足够活性的酸强度分布。选择温度和酸催化剂使得实现烯烃-芳族化合物烷基化活性与由烃产物(具有降低的烯烃水平)中强吸附性或性质上为碱性的化合物导致的最小量的催化剂抑制的最佳组合。

[0055] 在一个实施方案中,方法包括含有酸催化剂的反应器,进料材料中所含烯烃、二烯烃和芳族化合物通过所述反应器在适宜的操作条件下得到处理,产生符合至少一种操作和/或管道规范的烃产物。

[0056] 在一个实施方案中,烃进料可来源于重油或沥青升级,所述进料包含至少一种烯属、二烯属和芳族组分,并且还任选地包含至少一种杂原子组分。在一个或多个特定实施方案中,本发明的烃进料可以是裂化的馏出物或者原始状态的与裂化的馏出物的共混物。来自阿萨巴斯卡(Athabasca)沥青的原始状态的与裂化的馏出物的沸程为 28°C 至 343°C 的典型共混物的性质在下文中描述。

[0057] 反应器中进料的转化通过反应器、催化剂、反应器内催化剂与操作条件的组合的选择性参数实现。在一个实施方案中,反应器、催化剂和反应器操作条件的不同组合以足够的程度转化烃进料中的烯烃以满足转化目标。在某些实施方案中,转化目标包括处理进料以达到至少一种操作和/或运输规范。

[0058] 方法可包括一个或多个后调节步骤。这些步骤将基于转化步骤(例如,催化步骤)的设计和下游处理需要(例如,所得烃产物的预期用途)来确定。后调节步骤可包括相分离、产物分馏和/或热交换。

[0059] 现在参照图1和2,描绘了在进料-流出物换热器20中预热,然后在加热器30中进一步加热的原料10。原料然后进入超前反应器(lead reactor)40,随后进入滞后反应器(lag reactor)50(取决于阀门的位置,超前和滞后反应器在方法中的安置可根据方法条件和/或催化剂老化来颠倒)并离开反应器。在进入滞后反应器50之前并因反应是放热的,使用反应器间骤冷进料流60来骤冷超前反应器40的流出物。来自滞后反应器产物的流出物然后在作

为产物70离开系统之前在进料-流出物换热器20中冷却。在图1中,配置为自顶向下流动的超前-滞后配置。在图2中,配置为自底向上流动的超前滞后配置。

[0060] 在所有上述配置中,均应考虑以下事项:

[0061] 第一步可为进料调节,但此步骤并不总是需要。方法可能需要进料调节来在进料进入反应器之前调节温度和压力。方法还可能需要向烃进料中添加某些添加物。例如,虽然本文所公开的方法被设计为尽管存在这些污染物但仍起作用,减少将降低后面的催化步骤效力的污染物的含量可以是有用的。还可能需要例如调节pH。进料调节的需要由烃进料的条件和组成决定,其继而依赖于生成进料的方法。例如,由合适的升级工艺产生的某些烃进料可能不需要预调节,但其它进料可能需要某种预调节。预调节的其它实例可包括使烃进料通过第一调节催化剂和/或吸收剂材料以改善酸催化剂的操作和/或性能。预调节的另一实例涉及在进行烷基化方法之前改变烃进料的温度。本领域技术人员应理解,预调节步骤可在与烯烃-芳族化合物烷基化反应相同的容器中进行,或者,预调节步骤可在不同的容器中进行。

[0062] 另外,在进给到反应的烃进料的选择方面,可使用任何合适的进料,前提条件是存在至少一些烯烃和芳族化合物。因此,进料可包含来自升级工艺的多种馏分或馏出物的一种或多种。本领域技术人员应理解,升级工艺可产生不同的馏分,从轻油到重塔底物不等。这些馏分的组合可组合或单独作为烃进料使用。合适的进料组合物将通常具有基于重量计5和40%之间的烯烃含量并具有基于重量计5和40%之间的芳族化合物含量。可用来处理重烃进料以产生具有烯属烃材料的升级产物的合适升级工艺的实例为本申请人的美国专利申请公布号20140138287。从升级工艺产生的升级油可包含沸点不同的烃的若干馏出物流,并且每一馏出物流或馏出物流的组合可作为本发明的方法的烃进料使用。作为一个实例,进料中可存在的多种组分的最小和最大范围如下(注意在本上下文中烯烃包括二烯烃):

[0063] 最大范围:

[0064] 芳族化合物,40重量%

[0065] 烯烃,45重量%

[0066] 二烯烃,10重量%

[0067] 硫,3.6重量%

[0068] 氮,0.2重量%

[0069] 碱性氮,600ppmw

[0070] 最小范围:

[0071] 最小范围可为:

[0072] 芳族化合物,5重量%

[0073] 烯烃,1重量%

[0074] 二烯烃,0.2重量%

[0075] 硫,0重量%

[0076] 氮,0重量%

[0077] 碱性氮,0ppmw

[0078] 方法中的第二步为反应器中进料的转化。选择反应器、催化剂和操作条件以允许此方法实现期望的烯烃含量减少。利用本发明的教导,可以选择反应器、催化剂和操作条件

的不同组合,其将以足够的程度转化进料中的烯烃以达到期望的操作和/或管道规范目标。选择催化剂使得催化剂可以使反应进行而不中毒或被抑制到使反应不能发生的程度。在实践中,这意味着如果使用酸催化剂,则选择反应条件使得酸催化剂不会因进料中存在的碱性化合物而不可逆地中毒。可以选择温度以防止酸催化剂与碱性化合物反应或至少防止酸催化剂不可逆地结合到碱性化合物。

[0079] 从反应器产生的烃产物仍可以具有一些烯烃和二烯烃。因此,可以在同一反应器中或在第二反应器中进行第二转化步骤。第二转化步骤可用相同的催化剂或用不同的催化剂进行。作为一个实例,使用第一催化剂来移除二烯烃,然后使用第二催化剂来移除烯烃可以是适宜的。第一催化剂和第二催化剂可不同,并且可以选择反应条件使得对于每一催化剂都适宜。

[0080] 第三步是烃产物调节(例如,后调节步骤)。产物调节的类型可包括添加稀释剂等。此步骤并不总是需要,因为预期从反应产生的烃产物将符合管道规范或操作规范。然而,取决于烃产物的预期用途,可以需要特定的后调节或后处理步骤。后调节可包括但不限于操作如冷却离开反应器的烃产物的冷却步骤、气体移除和/或相分离、产物分馏、多种热交换步骤和取决于烃产物的预期用途而可以需要的其它后调节步骤。

[0081] 催化剂

[0082] 催化剂的类型影响反应器和操作条件的选择。要考虑的两个方面是催化剂形式和催化剂内负责催化烯烃-芳族化合物烷基化反应的催化活性材料:

[0083] (a) 可使用具有适合在填充床中使用的粒度和颗粒形态的非均相催化剂。适合在填充床反应器中使用的催化剂是本领域所已知的。这样的催化剂污染烃产物的可能性较小,因为催化剂-产物分离往往较容易,允许较简单的反应器和操作配置。当在实地(field)升级应用中使用(例如当在现场(on site)进行升级时),这可以是有利的,因为当设备装置较不复杂时这样的实地升级应用是最经济的。

[0084] (b) 催化活性材料具有酸性性质。可向非均相催化剂中引入催化活性材料。催化活性材料可以是例如固体催化剂、负载型液相催化剂或固定于固体载体上的均相催化剂的形式。具有酸性性质的催化活性材料可用金属进行助催化,虽然金属助催化剂不是本文公开的方法所明确要求的。

[0085] 除了别的以外,已知以下非均相催化剂为液相芳族化合物烷基化的催化活性材料:

[0086] (b.1) 框架型FAU沸石,如Y-沸石(例如,J.Mol.Catal.A 2007,277:1-14和Appl.Catal.A 1999,182:407-411);

[0087] (b.2) 框架型BEA沸石,如 β -沸石(例如,Appl.Catal.A 1997,153:233-241);

[0088] (b.3) 框架型MOR沸石,如丝光沸石(例如,J.Mol.Catal.A 2004,223:305-311);

[0089] (b.4) 框架型MFI沸石,如ZSM-5(例如,Energy Fuels 2008,22:1449-1455);

[0090] (b.5) 框架型MWW沸石,如MCM-22(例如,Appl.Catal.A 2005,292:68-75和J.Catal.2005,236:45-54);

[0091] (b.6) 框架型MTW沸石,如ZSM-12(例如,Catal.Rev.-Sci.Eng.2002,44:375-421);

[0092] (b.7) 非晶形二氧化硅-氧化铝基催化剂(例如,Ind.Eng.Chem.Res.2005,44:5535-5541);

[0093] (b.8) 天然粘土,如蒙脱石(例如,Helv.Chim.Acta 1987,70:577-586);

[0094] (b.9) 固体磷酸(例如,Ind.Eng.Chem.Res.2006,45:7399-7408和J.Am.Chem.Soc.1945,67:1060-1062);

[0095] (b.10) 酸性树脂,如磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(例如,React.Func.Polym.2000,44:1-7)。

[0096] 前述列表决非是穷尽性的。然而,尽管存在工业进料材料中通常可见并且通常可以对酸催化剂有害的污染物,此方法仍可使用适宜的催化剂进行。因此,与一些已知的烷基化方法相比,本发明的方法可使用进料中含有潜在的催化剂毒物的烃进料在低于约380℃的温度下使用。

[0097] 此方法中可使用非晶形二氧化硅-氧化铝催化剂或结晶二氧化硅-氧化铝催化剂。二氧化硅-氧化铝催化剂可例如具有0-99重量%的SiO₂比Al₂O₃比率,但在一些情况下,使用SiO₂与Al₂O₃比率为5-75重量%的催化剂可以是适宜的。二氧化硅-氧化铝催化剂通常通过在500-600℃范围内的温度下煅烧来活化。

[0098] 催化剂类型的选择是基于可得性和在可以是酸催化剂毒物的碱性化合物(如吡啶)的存在下的性能。碱性氮化合物通常存在于未经加氢处理的大多数烃进料材料中。

[0099] 操作条件

[0100] 选择操作条件以与所采用的催化剂相匹配。在选择适宜的操作条件时有着若干指导原则。它们是:

[0101] (a) 温度范围取决于所选的催化剂和烃进料中存在的污染物。低温在热力学上有利于烯烃-芳族化合物烷基化反应。然而,烃进料中存在的污染物,特别是碱性氮物质,往往使催化剂中的酸位点去活化并使得其在短的暴露时间后无效。然而已经发现,在较高的温度下操作催化剂,催化剂可使反应进行而不中毒或被抑制到使反应不能发生的程度。然而,如果使用过高的温度,则促进结垢和催化剂去活化的烯烃聚合反应的速率将占优势。此外,操作温度需要考虑到催化裂化或热裂化的速率,使得在裂化工艺过程中产生的烯烃的量不超过反应器出口处的目标烯烃浓度。二氧化硅-氧化铝催化剂的最高操作温度在约320-380℃的范围内。操作温度下限由催化剂在碱性杂原子进料污染物的存在下的活性决定,在此点之下的烯烃-芳族化合物烷基化反应将太慢而不能发生明显的烯烃转化。

[0102] 为在工业上有意义的速率下进行酸催化,最低操作温度必须足够高以避免因化合物的不可逆吸附而导致的过度催化剂中毒。在进料中存在氮碱的情况下,二氧化硅-氧化铝催化剂的最低操作温度在约200-300℃的范围内。对于酸性树脂和SPA催化剂适宜的温度条件为约50-380℃,更特别地为约150-350℃。

[0103] (b) 压力应足以使大部分烃进料材料在操作温度下保持为液相。这限制可以以蒸汽相存在并且可未转化地通过反应器的轻烯烃的量。典型的操作压力在0-8MPa的范围内。对于在对二氧化硅-氧化铝催化剂来说典型的约300-380℃的范围内的操作温度,压力范围为约2-5MPa。

[0104] (c) 流率由催化剂和操作条件的选择的组合的烯烃转化要求来决定。重时空速(WHSV)的范围为0.01至20h⁻¹。WHSV范围通常在0.02至2h⁻¹的范围内。

[0105] 调节烯烃转化的最佳条件以符合最终产物规范并可凭经验确定,取决于进料组成的变化、选择的催化剂类型(即,结合使用的一种或多种催化剂类型)和老化、反应器床的数

量(即,单个与具有级间冷却的多个相对比)和其它单元限制。方法操作条件可使用本领域已知的策略来优化。

[0106] (d) 取决于催化剂,向进料中加水或可产生水的化合物如醇可以是有益的。

[0107] 反应器

[0108] 方法可在常规的填充床反应器中进行。催化剂被包含并保留在根据本领域已知的原理设计的方法容器中。在一个实施方案中,采用单个绝热填充床(固定床)反应器。反应器内多个催化剂床的使用、床间骤冷进料流的使用、超过一个反应器的使用和产物再循环均可予以考虑。绝热温度的升高应得到控制。芳族化合物与烯烃的烷基化和烯烃的二聚化(可能的副反应)均是放热的。反应器设计中热管理策略的实施是本领域所已知的。

[0109] 如图中所示,反应器可以以下向流或上向流配置运行。上向流配置的、具有液体填充催化剂床的反应器的运行改善了热传递和催化剂润湿,并使液体滞留最大化。此配置还通过将二烯烃反应的典型重产物(胶)溶解在液体产物中而促进其从催化剂移除,这在与结垢剂的积聚有关的专利(例如,美国专利号4,137,274)中有述。下向流配置的反应器的运行便利了维护和催化剂更换,因为催化剂的被污染部分将集中在反应器的顶部处,在这里较易于取得和更换。

[0110] 从操作的角度出发,反应器可进一步设计为易于在实地维护及更换催化剂。

[0111] 烃进料

[0112] 此方法的烃进料通常来自于裂化工艺。已知裂化工艺通过裂化高分子量进料而生成烯烃。烃进料因此通常是富烯烃的。此方法在升级和随后从重油移除烯烃中具有特别的适用性。重油往往具有高的芳族化合物含量。芳族化合物在升级工艺过程中保留,使得进料同时具有合适的量的在此方法中作为反应物使用的烯属和芳族组分。另外,通过升级而从重油衍生的所得较轻的油仍含有通常认为对酸催化有害的杂原子和氮碱。因此,尽管存在这些组分,本文所公开的方法仍可起作用。

[0113] 共同待决的PCT专利申请号PCT/CA2013/001066中描述了产生合适的进料的升级工艺的实例。此升级工艺可潜在地产生具有不同分子量分布的烃流。例如,蒸馏后可以产生多个馏出物流,各自具有不同的分子量分布,并且各自含有不同比例的芳族和烯属组分。可选择馏出物的适宜馏分来用于本发明的方法中,或者,可合并馏出物流以提供合适的烃进料。

[0114] 如贯穿本文所讨论的,本方法的一个方面在于烯烃-芳族化合物烷基化可以进行,而与烃进料中烯烃与芳族化合物的比率无关。因此,与先前描述的烯烃-芳族化合物烷基化不同,本方法不需要严格控制烯烃-芳族化合物比率。在实践中,烯烃与芳族化合物的比率应不超过约3:1摩尔比。此比率是基于每一个芳族分子的物理限制,芳族分子在芳环上很少具有(由于空间限制)允许每个芳族分子超过三个烯属分子的加成的空间。然而,烯烃与芳族化合物的比率没有下限。催化剂与烯烃的最佳比率由重时空速决定。所述方法允许在含有对酸催化剂来说通常认为是催化剂毒物的其它物质的进料材料中进行烯烃-芳族化合物烷基化的能力。选择催化剂和操作条件使得通常将导致催化剂中毒的组合的影响基本上被抵消。最后,注意到烃进料可含有任意大小(例如,碳长)的烯烃。许多烃进料将含在石脑油范围内的烯烃,即C₅-C₁₁烯烃,但更通常地,进料中的烯烃预期在C₂-C₁₅的大致范围内。这将同时包括石脑油和煤油范围以及可溶解在石脑油中的C₂、C₃和C₄的范围。

[0115] 参照以下实施例,将可更容易地理解本方法,以下实施例仅出于说明实施方案的某些方面的目的而包括。实施例非意在限制本发明,因为本领域技术人员从以上教导和以下实施例将认识到其它技术和方法可以符合权利要求并可采用而不偏离所述方法的范围。

[0116] 实施例

[0117] 实施例1:烯烃/二烯烃转化的建模

[0118] 基于专有的建模,下表描述了在非晶形二氧化硅氧化铝催化剂处理后,来自阿萨巴斯卡沥青的具有典型性质的原始状态的和裂化的馏出物的沸程为28℃至343℃的进料混合物以及所得产物的三个实施例(A、B和C):

[0119]

	进料	非晶形二氧化硅氧化铝催化剂		
	来自沥青的 343℃原始状态的和裂化的 馏出物	实施例 A	实施例 B	实施例 C
烯烃转化率, 重量%	-	5	50	100
二烯烃转化率, 重量%	-	52	71	100
重量%	100	100	100	100
体积%	100	99.86	98.62	97.22
体积损失, 体积%	-	0.14	1.38	2.78
油性质				
平均沸点, °C	252			
比重	0.8799	0.8812	0.8922	0.9050
API	29.32	29.08	27.10	24.85
平均分子量	189			

[0120]

UOP K	11.16			
根据 ASTM-D1159 的 溴值, g Br ₂ /100g	18	17	8	0
根据 UOP-326 的二烯 数, g I ₂ /100g	4.3	2.0	1.0	0.0
芳族化合物, 重量%	28.4	29.2	35.6	42.9
烯烃, 重量%	14.5	13.8	7.3	0.0
二烯烃, 重量%	2.1	1.0	0.6	0.0
粘度, cSt, 在 7.5℃ 下	5.8	6.0	8.4	13.1
粘度, cSt, 在 20℃ 下	4.2	4.4	5.9	8.8
组成, 重量%				
碳	85.57	85.57	85.57	85.57
氢	11.66	11.66	11.66	11.66
硫	2.63	2.63	2.63	2.63
氮	0.06	0.06	0.06	0.06
氧	0.08	0.08	0.08	0.08
Ni + V, ppmw	0	0	0	0

[0121] 实施例2: 249℃下作用于热裂化油砂衍生沥青的实验沸石催化剂

[0122] 框架型MOR沸石催化剂被用于含有直馏产物和热裂化油砂衍生沥青的馏出物馏分的转化。向间歇式反应器装入4-5g催化剂和馏出物馏分, 其具有19.5的API比重和4.6mol C=C每加仑馏出物的烯烃含量。使催化剂和进料在不同的温度及1.41/h的当量重时空速下接触。下表中列出了在不同温度下获得的烯烃转化率:

[0123]

温度(℃)	249	304	316	346
溴值(g Br/100g)	11.9	8.0	10.6	7.4
烯烃转化率(%)	35	56	42	60

[0124] 本实施例演示了在249℃下的转化率, 其表明反应可在烯烃-芳族化合物烷基化单元中有意义地进行, 所述单元不需要火焰加热器来预热进料, 这在油和沥青的实地升级中特别有利。

[0125] 实施例3: 作用于油砂沥青和热裂化的脱沥青油的非晶形二氧化硅氧化铝催化剂

[0126] 本实施例评估了常压馏出物的烯烃转化率, 通过使用间歇式反应器的实验室实验进行评估。实验进料为含有原始状态的油砂沥青和热裂化的脱沥青油的常压馏出物。在典型的实验中, 向反应器中装入4.5g非晶形二氧化硅氧化铝催化剂和6.3g馏出物。反应器在自生压力下运行并通过在流化砂浴加热器中加热来在下表中显示的温度下暴露1小时。馏出物的烯烃含量的减少通过溴值滴定法测定并发现为如下:

[0127]

温度(℃)	315	330	350
烯烃转化率(%)	47	57	68

[0128] 实施例4:作用于热裂化油砂沥青馏出物的固体磷酸催化剂

[0129] 使含有热裂化馏出物的油砂沥青馏出物与固体磷酸催化剂在2.81/h的当量重时空速(22分钟的当量停留时间)和159-162℃下接触。试验过程中未对催化剂的水合水平加以控制。虽然这些条件未经优化,但仍获得14%的烯烃转化率。

[0130] 实施例5:作用于原始状态的油砂沥青和热裂化的脱沥青油的混合物的二氧化硅和氧化铝催化剂

[0131] 向中试反应器中装入140g Siralox 30催化剂。此催化剂含有30:70比率的二氧化硅和氧化铝并归类为非晶形二氧化硅氧化铝催化剂。该催化剂作为颗粒直径为3mm的挤出物装入。反应器内部直径为44.5mm。用含有原始状态的油砂沥青和热裂化的脱沥青油的混合物的工业进料材料使反应器连续运行。该进料具有 18.3 ± 0.7 gBr/100g的烯烃含量,其包括如根据UOP 326-08标准试验方法测得的为 1.67 ± 0.07 的二烯烃含量。使用Anton Paar Abbemat 200密度计测得,馏出物进料的比重为0.9374。运行压力维持在5-6MPa的范围内。

[0132] 使用新装入的催化剂获得以下温度(T)和重时空速(WHSV)条件下的转化率数据:

[0133]

T (℃)	WHSV (1/h)	溴值 (g Br/100g)	烯烃转化率 (%)	二烯烃转化率 (%)
315	1.0	12.9 ± 0.2	30	46
350	1.0	12.7 ± 0.2	31	31
315	0.5	5.5 ± 0.2	70	未测得
350	0.5	8.0 ± 0.1	56	未测得

[0134] 因为该工业进料含有可以使催化剂去活化和结垢的氮碱和二烯烃,故评价催化剂的稳定性和性能是令人感兴趣的。在350℃、5.2MPa和0.51/h的WHSV下,对于超过2000分钟的运行时长,平均稳定烯烃转化率为 $20 \pm 3\%$ 。在改变条件以进行下一试验之前,此稳态转化率水平保持了超过1300分钟的时间段。

[0135] 基于此性能,在350℃和0.11/h的WHSV下运行的SIRALOX™30预期有接近完全的烯烃转化。这证明在这些操作条件下可以符合烯烃的北美管道规范限制。

[0136] 实施例6:用于比较分析的在不存在实验催化剂情况下的转化

[0137] 使用在350℃下运行1小时的间歇式反应器进行空白实验以确定所观察到的结果是否可在烯烃的热烷基化和低聚方面进行解释(与来自2005Energy Fuels 19:1462-1467的结果相当)。发现在不存在如本发明所教导的催化剂的情况下,由热反应导致的烯烃转化的程度为4%或更低。

[0138] 实施例7:使用二氧化硅-氧化铝催化剂的物料平衡分析

[0139] 为了确定本发明所述方法过程中物料的潜在损失,在中试反应器上进行了试运行。试运行的持续时间为44小时。在315℃、5MPa和 1h^{-1} 的WHSV下采用二氧化硅-氧化铝催化剂。在试运行结束时,进行物料平衡。测定了进给到方法的油砂沥青衍生材料和方法后收集到的液体产物(其被冷却到接近环境温度)的总量之间的差异。液体回收率为98%,证明没有因实施本公开的方法而大量损失液体烃。因此,本方法允许产生与起始进料体积基本上

相似的烃产物。“基本上相似”指烃产物的体积为起始进料的约90%或更多。

[0140] 由于可对本发明的优选实施方案作出众多改变而不偏离其范围,本文所包含的所有内容均旨在被视为对本发明的说明而非具有限制意义。

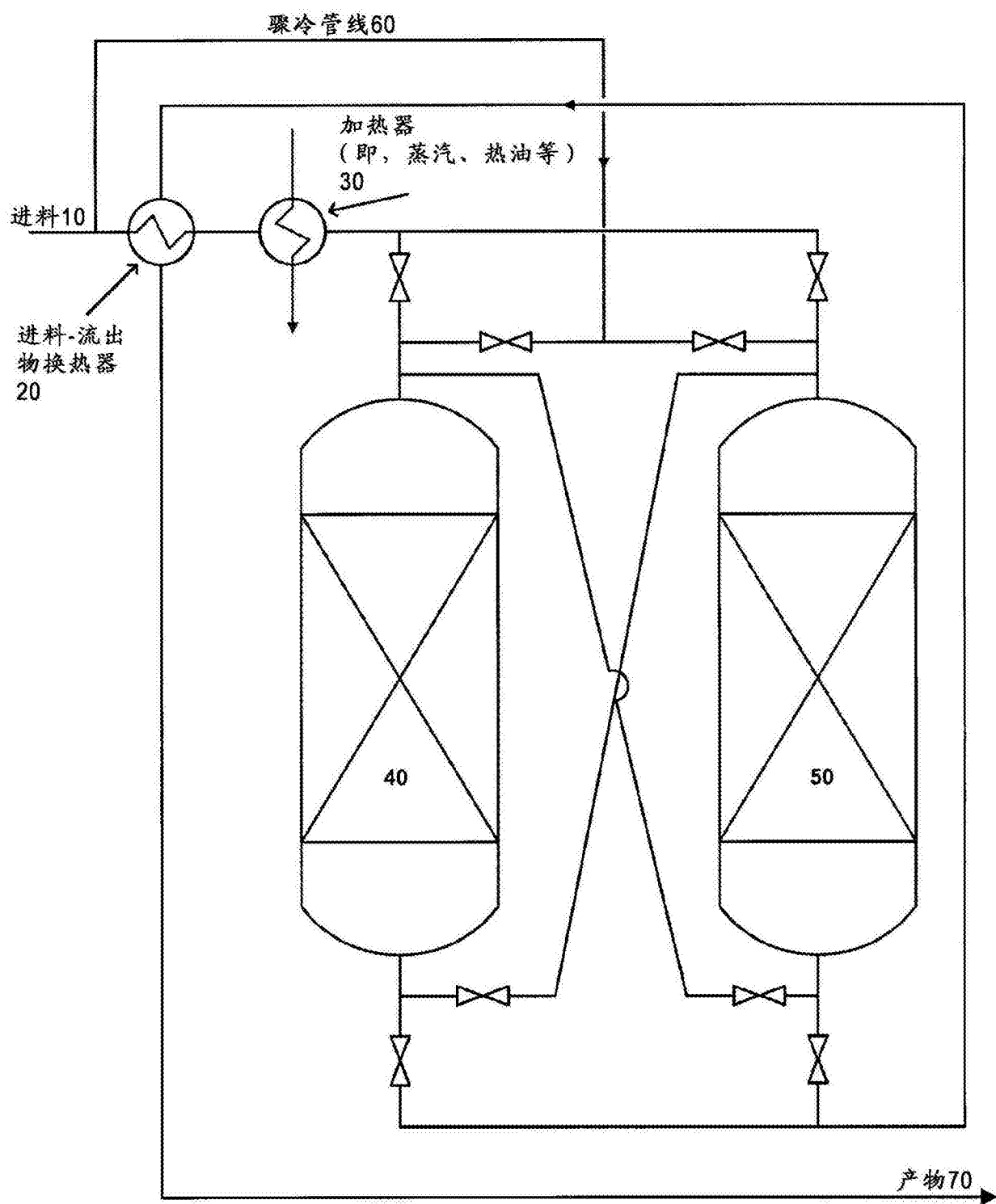


图1

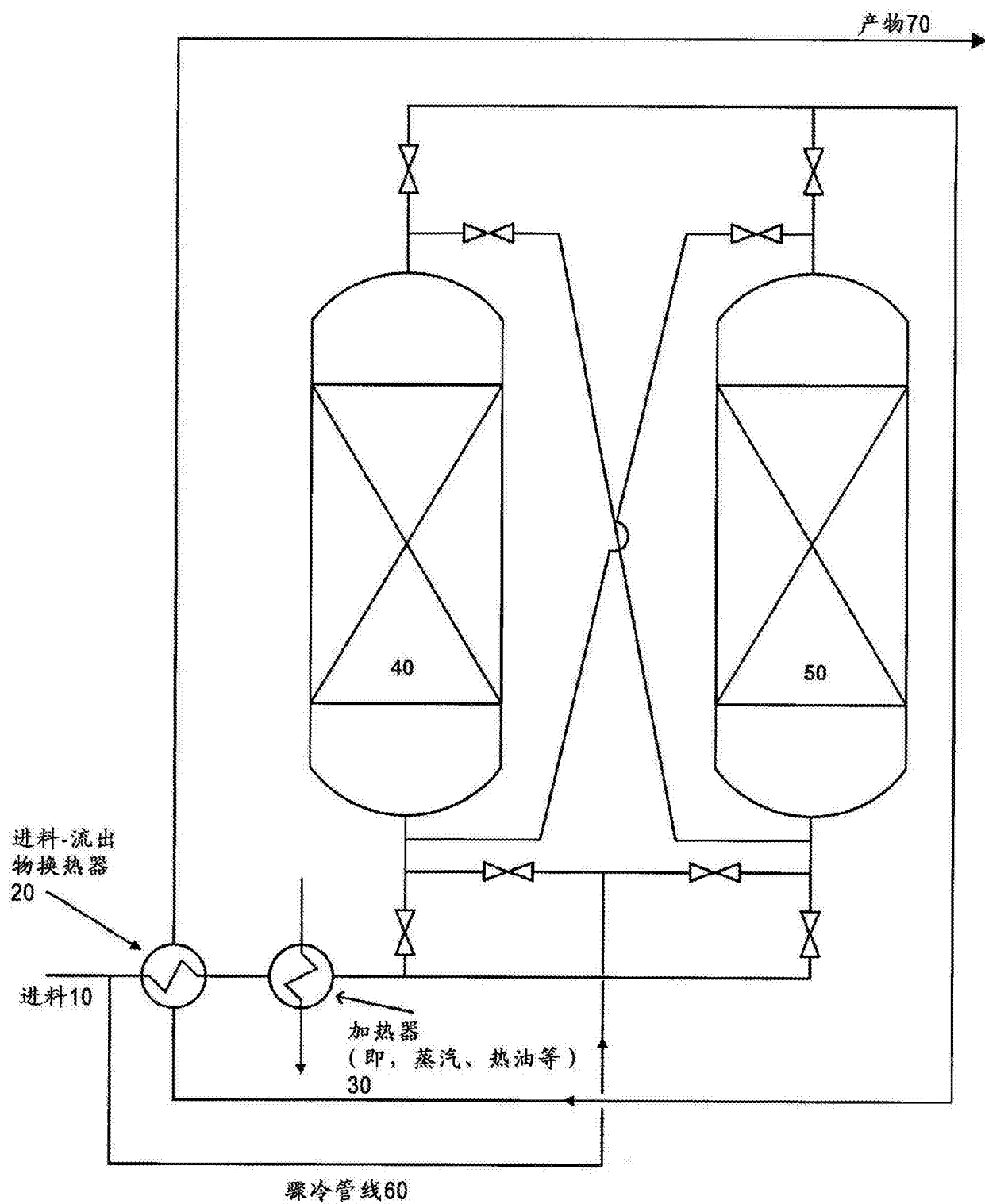


图2