



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119032154 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 26

(21) 申请号 202380032740.0

(22) 申请日 2023.04.04

(30) 优先权数据

63/362,565 2022.04.06 US

63/362,566 2022.04.06 US

17/820,159 2022.08.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/017456 2023.04.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/196330 EN 2023.10.12

(71) 申请人 埃克森美孚技术与工程公司

地址 美国

(72) 发明人 M·J·文森特 K·H·库克勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 彭立兵 林柏楠

(51) Int.Cl.

C10G 50/00 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

C07C 2/02 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

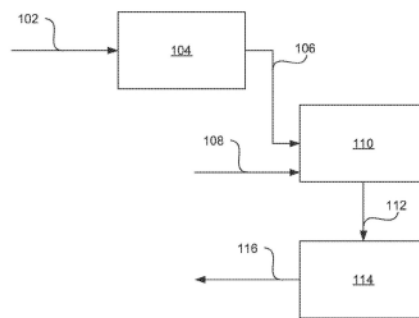
(54) 发明名称

用于将C2+烯烃转化为可用于产生异链烷烃
馏出物组合物的更高碳数烯烃的方法

(57) 摘要

一种用于产生柴油沸程组合物的非限制性示例方法包括：在第一烯烃低聚单元中将乙烯流低聚成C4+烯烃流，其中所述C4+烯烃流含有不大于10wt%的在第一低聚中合并的甲烷、乙烯和乙烷；并且其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气；在第二低聚单元中将所述C4+烯烃流和丙烯/C4+烯烃流低聚以产生异烯烃流，其中所述异烯烃流的至少一部分用于产生所述柴油沸程组合物。

100



1. 一种用于产生柴油沸程组合物的方法,所述方法包括:在包括串联反应器和脱轻塔的第一烯烃低聚单元中将乙烯流低聚成C4+烯烃流,其中所述C4+烯烃流含有不大于10wt%的在第一低聚中合并的甲烷、乙烯和乙烷;并且其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气;在第二低聚单元中将所述C4+烯烃流和丙烯/C4+烯烃流低聚以产生异烯烃流;其中所述异烯烃流的至少一部分用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol%至75vol%的异烯烃共混物组分,所述异烯烃共混物组分源自所述异烯烃流,所述异烯烃流含有80wt%或更多的异烯烃;20vol%至99vol%的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括:用氢气作为处理气体对所述异烯烃流进行加氢处理,以产生烯烃含量不大于10wt%的异链烷烃流。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中所述C4+烯烃流和所述丙烯/C4+烯烃流在第二低聚之前合并。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其进一步包括:将甲醇转化为烯烃以产生原始烯烃流;其中所述原始烯烃流包括乙烯、丙烯和C4+烯烃,其中所述原始烯烃流中的所有烯烃的至少10wt%是乙烯,并且进一步含有各自至少1000wppm的甲烷和乙烷,以及各自至少100wppm的一氧化碳和氢气;以及将所述原始烯烃流分离以从所述原始烯烃流中去除氢气、一氧化碳、丙烯和C4+烯烃,并产生所述乙烯流。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述乙烯流含有存在于所述原始烯烃流中的所述乙烷的至少90%,或者其中所述甲醇是通过使用硅铝磷酸盐催化剂、铝硅酸盐催化剂或蒸汽裂化转化为烯烃的。

6. 一种用于产生柴油沸程组合物的方法,所述方法包括:提供原始烯烃流,所述原始烯烃流包括乙烯、丙烯和C4+烯烃,其中所述原始烯烃流中的所有烯烃的至少10wt%是乙烯,并且进一步含有各自至少1000wppm的甲烷和乙烷,以及各自至少100wppm的一氧化碳和氢气;使所述原始烯烃流经受分离操作以从所述原始烯烃流中去除氢气、一氧化碳、丙烯和C4+烯烃,并产生含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气的乙烯流,其中所述原始烯烃流中的所有乙烯的至少95wt%在所述乙烯流中被回收;向包括一个或多个串联反应器和脱轻塔的第一烯烃低聚单元提供所述乙烯流的至少一部分,以在单次通过所述串联反应器时将所述乙烯流中含有的所述乙烯的至少90%转化为含有不大于10wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷的第二C4+烯烃流;以及向第二烯烃低聚单元提供从所述原始烯烃流中去除的所述丙烯和所述C4+烯烃中的每一种的至少一部分以及所述第二C4+流的至少一部分以产生异烯烃流;其中所述异烯烃流的至少一部分用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol%至75vol%的异烯烃共混物组分,所述异烯烃共混物组分源自所述异烯烃流,所述异烯烃流含有80wt%或更多的异烯烃;20vol%至99vol%的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

7. 根据权利要求6所述的方法,其进一步包括用氢气作为处理气体使所述异烯烃流的至少一部分经受加氢处理过程,以产生烯烃含量不大于10wt%的异链烷烃流。

8. 根据权利要求7所述的方法,进一步地其中所述异烯烃共混物组分的至少一部分、源

自所述异链烷烃流的异链烷烃共混物组分或其组合用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol%至75vol%的共混物组分,所述共混物组分包括所述异链烷烃共混物组分、所述异烯烃共混物组分或其组合,含有80wt%或更多的合并的异链烷烃和异烯烃;20vol%至99vol%的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

9.根据权利要求6至8中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有存在于所述原始烯烃流中的所述乙烷的至少90%。

10.根据权利要求6至9中任一项所述的方法,其中所述分离操作包括:从所述原始烯烃流中分离丙烯和C4+的脱乙烷塔蒸馏塔;以及从所述原始烯烃流中分离甲烷、氢气和一氧化碳以产生所述乙烯流的脱甲烷塔蒸馏塔。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中所述C4+烯烃流含有不大于5wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其中所述C4+烯烃流含有不大于2000wppm的合并的甲烷、乙烯和乙烷。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于5wppm的一氧化碳和氢气。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于1wppm的一氧化碳和氢气。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中所述第一低聚单元利用均相催化,并且其中所述第二低聚单元利用非均相催化剂;或者其中所述第二低聚使未低聚的C4+烯烃流的一部分再循环以使其再次通过所述第二低聚。

用于将C2+烯烃转化为可用于产生异链烷烃馏出物组合物的 更高碳数烯烃的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及用于将C2+烯烃转化为更高碳数烯烃的方法。所述更高碳烯烃可用于(原样或进一步处理)产生异链烷烃馏出物组合物。

背景技术

[0002] 烯烃是化学制造中有价值的原料。例如,像乙烯和丙烯等轻质烯烃可用于聚合反应。可以通过对轻质烯烃进行低聚产生的像C6+烯烃和C8+烯烃等更高碳烯烃可用于产生特种表面活性剂、润滑剂、喷气/航空燃料、柴油燃料、燃料添加剂等。已经研究了许多低聚催化剂系统用于增加优选的更高碳烯烃的产率并且具有更高的产率。然而,将轻质烯烃升级为更高碳烯烃的步骤保持合理的不变。

发明内容

[0003] 本申请涉及用于将C2+烯烃转化为更高碳数烯烃的方法。

[0004] 一种用于产生柴油沸程组合物的非限制性示例方法包括:在包括串联反应器和脱轻塔的第一烯烃低聚单元中将乙烯流低聚成C4+烯烃流,其中所述C4+烯烃流含有不大于10wt%的在第一低聚中合并的甲烷、乙烯和乙烷;并且其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气;在第二低聚单元中将所述C4+烯烃流和丙烯/C4+烯烃流低聚以产生异烯烃流;其中所述异烯烃流的至少一部分用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol%至75vol%的异烯烃共混物组分,所述异烯烃共混物组分源自所述异烯烃流,所述异烯烃流含有80wt%或更多的异烯烃;20vol%至99vol%的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

[0005] 一种用于产生柴油沸程组合物的非限制性示例方法包括:提供原始烯烃流,所述原始烯烃流包括乙烯、丙烯和C4+烯烃,其中所述原始烯烃流中的所有烯烃的至少10wt%是乙烯,并且进一步含有各自至少1000wppm的甲烷和乙烷,以及各自至少100wppm的一氧化碳和氢气;使所述原始烯烃流经受分离操作以从所述原始烯烃流中去除氢气、一氧化碳、丙烯和C4+烯烃,并产生含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气的乙烯流,其中所述原始烯烃流中的所有乙烯的至少95wt%在所述乙烯流中被回收;向包括一个或多个串联反应器和脱轻塔的第一烯烃低聚单元提供所述乙烯流的至少一部分,以在单次通过所述串联反应器时将所述乙烯流中含有的所述乙烯的至少90%转化为含有不大于10wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷的第二C4+烯烃流;以及向第二烯烃低聚单元提供从所述原始烯烃流中去除的所述丙烯和所述C4+烯烃中的每一种的至少一部分以及所述第二C4+流的至少一部分以产生异烯烃流;其中所述异烯烃流的至少一部分用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol%至75vol%的异烯烃共混物组分,所述异烯烃共混物组分源自所述异烯烃流,所述

异烯烃流含有80wt %或更多的异烯烃;20vol %至99vol %的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

[0006] 从下面的详细描述中,本公开的所公开的方法的这些和其它特征和属性和其有利的应用和/或用途将变得显而易见。

附图说明

[0007] 为了帮助相关领域的普通技术人员制造和使用本文的主题,参考附图。包含以下附图以说明本公开的某些方面,并且不应被视为排他性配置。正如受益于本公开的本领域技术人员将会想到的那样,所公开的主题能够在形式和功能上进行相当大的修改、变更、组合和等效。

[0008] 图1展示了本公开的方法的非限制性实例。

[0009] 图2展示了本公开的方法的非限制性实例。

[0010] 图3展示了本公开的方法的非限制性实例。

[0011] 图4展示了本公开的方法的非限制性实例。

[0012] 图5展示了本公开的方法的非限制性实例。

[0013] 图6示出了¹H NMR分析的结果。

具体实施方式

[0014] 本申请涉及用于将C₂+烯烃转化为更高碳数烯烃的方法。所述烯烃和/或所述转化为链烷烃的烯烃可用于各种其它应用,包含燃料和燃料的共混物原料。更具体地,转化可以包含两个低聚过程,所述两个低聚过程可以有利地提高总体乙烯转化率,同时具有可以提供能量和成本节约的灵活性和效率。

[0015] 定义

[0016] 本文具体实施方式和权利要求书中的所有数值均被“约”或“大约”所指示的值所修饰,并考虑到了由本技术领域的普通技术人员可以预期的实验误差和变化。

[0017] 在该讨论中,如果甲醇用作形成烯烃的原料,通过各种工艺获得的甲醇可以被成为“可持续”甲醇。此类工艺的实例可以包含但不限于重整城市废物、重整生物质、发酵生物质、电解水以产生用于与一氧化碳和/或二氧化碳反应的氢气等和其任何组合。

[0018] 除非另有规定,蒸馏点和沸点可以根据ASTM D2887确定。对于不易使用ASTM D2887表征的样品,可以使用ASTM D7169。注意,在实例中还可以提供沸点表征的仍其它方法。通过此类其它方法产生的值被认为是根据ASTM D2887和/或ASTM D7169获得的值的指示。

[0019] 在该讨论中,馏出物沸程被定义为140°C至370°C。馏出物沸程馏分被定义为T10蒸馏点为170°C或更高并且T90蒸馏点为370°C或更低的馏分。柴油沸程被定义为170°C至370°C。柴油沸程馏分被定义为T10蒸馏点为170°C或更高、最终沸点为300°C或更高并且T90蒸馏点为370°C或更低的馏分。大气渣油被定义为T10蒸馏点为149°C或更高、或350°C或更高的底部馏分。真空瓦斯油(VGO)沸程被定义为370°C至565°C。真空瓦斯油沸程馏分(也被称为重馏出物)的T10蒸馏点可以为350°C或更高并且T90蒸馏点为538°C或更低。真空渣油被定义为T10蒸馏点为500°C或更高、或538°C或更高、或565°C或更高的底部馏分。注意,馏出

物沸程馏分、煤油(或喷气燃料)沸程馏分、柴油沸程馏分、大气渣油和真空渣油的定义仅基于沸点。因此,馏出物沸程馏分、柴油馏分、大气渣油馏分、真空瓦斯油馏分和/或真空渣油馏分可以包含没有穿过蒸馏塔或基于沸点的其它分离阶段的组分。

[0020] 在该讨论中,经加氢处理的馏分是指在存在300kPa-a或更高的氢气的情况下,在200°C或更高的温度下,已经暴露于具有经加氢处理的活性的催化剂的烃馏分和/或含烃馏分。经加氢处理的馏分的实例包含经加氢处理的馏出物馏分(即,具有馏出物沸程的经加氢处理的馏分)、经加氢处理的煤油馏分(即,具有煤油沸程的经加氢处理的馏分)和经加氢处理的柴油馏分(即,具有柴油沸程的经加氢处理的馏分)。注意,如经加氢处理的植物油等衍生自生物来源的经加氢处理的馏分可以与经加氢处理的馏出物馏分、经加氢处理的煤油馏分和/或经加氢处理的柴油馏分相对应,这取决于经加氢处理的馏分的沸程。

[0021] 关于柴油/馏出物沸程馏分和/或此类馏分与其它组分的共混物形成柴油沸程燃料的特性,可以使用多种方法。共混物在15°C下的密度(kg/m^3 或相当地 g/cm^3)可以根据ASTM D4052确定。硫(以wppm或wt%为单位)可以根据ASTM D2622确定,而氮(以wppm或wt%为单位)可以根据D4629确定。倾点可以根据ASTM D5950确定。浊点可以根据D2500确定。冻结点可以根据ASTM D5972确定。十六烷数可以根据ASTM D4737,程序A确定。运动粘度可以根据ASTM D445确定。芳香族化合物含量可以根据ASTM D1319确定。闪点可以根据ASTM D56确定。

[0022] 对于各种船用燃料,密度(以 kg/m^3 为单位)可以根据ISO 3675确定。对于船用燃料油,硫(以wppm为单位)可以根据ISO 8754确定。对于船用燃料油,在50°C下的运动粘度(以cSt为单位)可以根据ISO 3104确定。对于船用燃料油,倾点可以根据ISO 3016确定。对于船用燃料油,沉积物可以根据ISO 10307-2确定。CCAI(所计算的碳芳香性指数)可以根据ISO 8217:2012中的公式F.1确定。微量碳残余物含量可以根据ASTM D4530确定。正庚烷不溶物的含量可以根据ASTM D3279确定。闪点可以根据ASTM D93确定。金属含量可以根据ASTM D8056确定。根据情况,更低浓度的氮可以根据D4629确定,并且更高浓度的氮可以根据D5762确定。

[0023] 在该讨论中,正链烷烃、异链烷烃、环烷烃、芳香族化合物和/或烯烃的含量可以根据测试方法UOP 990确定。注意,对于下文所描述的一些链烷烃、正链烷烃和异链烷烃含量,含量根据线性链烷烃方法使用气相色谱法确定。气相色谱法中来自烃样品的正链烷烃峰是众所周知的。正链烷烃峰可以单独整合,以使用气相色谱法确定样品的正链烷烃含量。正链烷烃峰之间的GC谱中的峰可以被指定为具有与下峰相同碳数的异链烷烃,以便可以确定具有给定碳数的链烷烃的总量。给定碳数的异链烷烃含量可以通过从总链烷烃含量中减去正链烷烃含量来确定。据信,本文通过线性链烷烃方法确定的值表示根据UOP 990获得的值。

[0024] 如上所述,UOP 990可以用于确定链烷烃、环烷烃和芳香族化合物含量。注意,对于本文所描述的一些链烷烃、环烷烃和/或芳香族化合物含量,使用了超临界流体色谱法(SFC)。据信,SFC表征值表示根据UOP 990获得的值。对于SFC表征,使用商业超临界流体色谱仪系统进行表征,并且方法表示在ASTM D5186中描述的方法上的扩展,以允许单独表征链烷烃和环烷烃。ASTM D5186方法的扩展是通过使用另外的分离塔实现的,以允许解析环烷烃和链烷烃。系统配备有以下组件:用于递送超临界二氧化碳流动相的高压泵;温控塔烘箱;用于将样品材料递送到流动相中的带有高压液体注射阀的自动进样器;火焰离子化检

测器;流动分相器(低死体积三通);用于保持CO₂处于超临界状态的背压调节器;以及用于控制组件和记录数据信号的计算机和数据系统。为了分析,将大约75毫克的样品稀释在2毫升的甲苯中,并装入标准隔音板盖自动进样器小瓶中。通过高压取样阀引入样品。SFC分离使用串联连接的多个商业二氧化硅填料塔(5微米,具有60或30埃的孔)(250mm长,2mm或4mm ID)进行。塔温通常保持在35或40°C。为了分析,塔的压头通常为250巴。液体CO₂对于2mm ID塔的流速通常为0.3毫升/分钟或者对于4mm ID塔的流速通常为2.0毫升/分钟。SFC FID信号被整合到链烷烃和环烷烃区域。除了根据ASTM D5186表征芳香族化合物之外,超临界流体色谱仪用于分析样品中总链烷烃和总环烷烃的分裂。采用典型分子类型的各种标准可以用于校准链烷烃/环烷烃分裂以进行定量。

[0025] 如本文所使用的,术语“链烷烃”是指可以是直链或支链的饱和烃。链烷烃可以是直链或支链的并且被认为是非环状化合物。“链烷烃”旨在涵盖链烷烃的所有结构异构形式。术语“正链烷烃”具有直链烷烃的预期的定义(碳链中没有分支或环)。术语“异链烷烃”在本文中用于指在碳链中包含一个或多个分支但不包含任何环结构的任何烷烃。术语“链烷烃”涵盖术语“正链烷烃”和“异链烷烃”

[0026] 在该讨论中,术语“异烯烃”类似于“异链烷烃”,但是指烯烃而不是烷烃。因此,异烯烃被定义为在碳链中包含至少一个分支但不包含环结构的烯烃。

[0027] 在该讨论中,术语“环烷烃(naphthene)”是指环烷烃(cycloalkane)(也被称为环烷烃(cycloparaffin))。因此,环烷烃与饱和环结构相对应。术语环烷烃涵盖单环环烷烃和多环环烷烃。多环环烷烃可以具有两个或更多个环,例如双环、三环、四环、五环、六环、七环、八环、九环和十环。这些环可以是稠合的和/或桥接的。环烷烃还可以包含各种侧链,如一个或多个1-10个碳的烷基侧链。

[0028] 在该讨论中,术语“饱和物”是指所有直链、支链和环状链烷烃。因此,饱和物与链烷烃和环烷烃的组合相对应。

[0029] 在该讨论中,术语“芳香族环”意指在环结构中接合的五个或六个原子,其中(i)在环结构中接合的原子中的至少四个是碳原子,并且(ii)在环结构中接合的所有碳原子是芳香族碳原子。因此,芳香族环与不饱和环结构相对应。可以使用例如¹³C核磁共振来鉴定芳香族碳。具有与环附接的原子(例如,一个或多个杂原子、一个或更多个碳原子等)但不是环结构的一部分的芳香族环在术语“芳香族环”的范围内。另外地,注意包含一个或多个杂原子(如硫、氮或氧)的环结构可以与“芳香族环”相对应,如果环结构以其它方式落入“芳香族环”的定义内。

[0030] 在该讨论中,术语“非芳香族环”意指在至少一个环结构中接合的四个或更多个碳原子,其中环结构中的四个或更多个碳原子中的至少一个不是芳香族碳原子。具有与环附接的原子(例如,一个或多个杂原子、一个或更多个碳原子等)但不是环结构的一部分的非芳香族环在术语“非芳香族环”的范围内。

[0031] 在该讨论中,术语“芳香族化合物”是指包含至少一个芳香族环的所有化合物。包含至少一个芳香族环的此类化合物包含具有一个或多个烃取代基的化合物。注意,包含至少一个芳香族环和至少一个非芳香族环的化合物落入术语“芳香族化合物”的定义内。

[0032] 注意,存在于进料或产物内的一些烃可能落入链烷烃、环烷烃和芳香族化合物的定义之外。例如,不是芳香族化合物的一部分的任何烯烃落入上述定义之外。类似地,包含

如硫、氧或氮等杂原子的非芳香族化合物不包含在链烷烃或环烷烃的定义中。

[0033] 如本文所使用的,术语“C_x烃”或“C_x”指示碳原子数用数“x”表示的烃分子。术语“C_x+烃”指示具有由数“x”或更大表示的碳原子数的上述分子。例如,“C₁₇+烃”将包含C₁₇、C₁₈和更高碳数的烃。类似地,“C_x-烃”指示具有由数“x”或更少表示的碳原子数的上述分子。

[0034] 方法和组合物

[0035] 图1展示了本公开的方法100的非限制性实例。所展示的方法100包含第一低聚104和第二低聚110,以及任选地加氢处理114。简而言之,乙烯流102经历第一低聚104,所述第一低聚产生C₄+烯烃流106。C₄+烯烃流106和丙烯/C₄+烯烃流108然后经历第二低聚110。第二低聚110产生异烯烃流112。异烯烃流112具有许多潜在的用途。在非限制性实例中,异烯烃流112经历加氢处理114并产生异链烷烃流116。

[0036] 乙烯流102可以含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气(或(i)至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于5wppm的一氧化碳和氢气,或(ii)至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于1wppm的一氧化碳和氢气)。乙烯可以以至少50wt%、或至少70wt%、或至少80wt%、或50wt%至99.9wt%、或50wt%至99wt%、或60wt%至95wt%、或70wt%至90wt%的量存在于乙烯流102中。乙烷可以以至少2000wppm、或至少5000wppm、或至少1wt%、或至少10wt%、或至少25wt%、或至少45wt%、或2000wppm至45wt%、或2000wppm至25wt%、或5000wppm至10wt%的量存在于乙烯流102中。甲烷可以以不大于1000wppm、或不大于500wppm、或不大于250wppm、或10wppm至1000wppm、或10wppm至250wppm、或100wppm至500wppm、或250wppm至1000wppm的量存在于乙烯流102中。一氧化碳和氢气中的每一个各自可以以不大于20wppm、不大于5wppm、不大于1wppm、或不大于0.5wppm、或不大于0.1wppm、或0.001wppm至20wppm、或0.001wppm至5wppm、或0.001wppm至1wppm、或0.001wppm至0.5wppm的量存在于乙烯流102中。

[0037] 这两种低聚具有类似的化学反应,但不是相同的步骤。这些步骤的化学物质可以通过非常不同的过程来实现。例如,第一低聚104可以使用均相催化剂在液相中以高效率 and 功效实现。相反,如丙烯和丁烯等更高分子量烯烃的第二低聚110可以在一些或所有组分是超临界的条件下用非均相催化剂更高效和有效地进行。通过将乙烯单独低聚成更高分子量烯烃(第一低聚104),所得烯烃可以作为第二低聚110中的原料的一部分包含在内,由此增加更高分子量烯烃(例如,C₁₀+烯烃)的总产率。也就是说,第二低聚110的原料具有最少量的乙烯。总的来说,过程可能受益于分别使用(a)对高产率的乙烯低聚具有特异性的第一低聚催化剂和(b)从乙烯含量最低的烯烃原料中获得具有高产率馏出物范围烯烃的第二低聚催化剂。因为两个低聚是作为单独的过程完成的(尽管所述过程可以在同一容器的不同部分中进行),所以总体方法和系统可以具有更高产率的馏出物范围烯烃,所述更高产率的馏出物范围烯烃然后可以用于产生异链烷烃流和另外的燃料产物(例如,馏出物、喷气燃料、煤油等)。

[0038] 当乙烯流102经历第一低聚104时,存在于乙烯流102中的乙烯的至少95%可以转化为C₄+烯烃(例如,C₄烯烃、C₆烯烃、C₈烯烃和C₁₀烯烃)。C₄+烯烃流106可以含有不大于10wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷(或(i)不大于5wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷,或(ii)

不大于2000wppm的合并的甲烷、乙烯和乙烷,或(iii)不大于1000wppm的合并的甲烷、乙烯和乙烷,或(iv)至少10wt%且不大于10wt%(或2000wppm或1000wppm)的合并的甲烷、乙烯和乙烷)。C4+烯烃可以以至少99wt%、或至少99.5wt%、或至少99.999wt%、或99wt%至99.999wt%的量存在于C4+烯烃流106中。

[0039] 在乙烯流102中具有少量的一氧化碳和氢气可以允许在第一低聚104中乙烯向C4+烯烃的高转化率。例如,一氧化碳和氢气可能对第一低聚104中的催化剂系统有害,尤其是如果第一低聚104使用镍。然而,第一低聚104可能很大程度上不受像甲烷和乙烷等饱和烃的影响,这可以允许更高浓度的饱和烃。

[0040] 乙烯流102可以来自任何合适的来源,包含但不限于衍生自乙醇脱水反应、蒸汽裂化器、流化催化裂化器(FCC)、通常称为“甲醇制烯烃(MTO)”的甲醇催化转化反应等的乙烯,以及来源的任何组合。注意,在对各种反应产物和污染物的速率和/或浓度进行微调的情况下,大多数MTO工艺也可以使用相同的催化剂和设备令人满意地将像乙醇或丁醇等其它醇,和/或像二甲醚(DME)或乙醚(DEE)等醚通常与甲醇按一定比例转化为有用的烯烃。如酮、醛和酯等其它含氧分子也可以转化为烯烃,但考虑到其对醇的相对氢缺乏也会在催化剂上产生更多的碳质焦炭,这是不理想的。尽管如此,少量的上述含氧化合物作为副产物由MTO反应产生,以某种形式回收并与主要的醇进料一起再循环回到MTO反应器。因此,通常用于这些类型技术的更通用的术语是“含氧化合物转化为烯烃”。

[0041] 第一低聚104可以发生在第一低聚单元中,所述第一低聚单元可以包括一个或多个串联反应器,通常是容纳(或以其它方式含有)低聚催化剂的固定床绝热反应器,或者是用于容纳均相低聚催化剂的连续搅拌罐反应器(CSTR)或泵循环管道系统。

[0042] 第一低聚104中使用的催化剂的实例可以包含但不限于:(a)均相催化剂,包含(a1)含有有机铝、镍、钛和/或锆的均相催化剂或(a2)齐格勒型,其中(a1)或(a2)可以任选地包含用于活化金属的配体,并且可以任选地包含如烃或离子液体环己烷等溶剂;(b)非均相催化剂,如(b1)固体磷酸,(b2)微孔材料,如沸石,例如ZSM-5催化剂、ZSM-57催化剂、ZSM-22催化剂、ZSM-48催化剂、ZSM-12催化剂,或(b3)硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛;(c)诸如此类;以及(d)其任何混合物。

[0043] 第一低聚104可以利用均相有机金属催化剂。这可以包含例如镍和其它金属配位催化剂,如“通过均相催化剂的单烯烃低聚(Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts)”,A.Forestièrre,《石油和天然气科学与技术——IFP修订版(Oil&Gas Science and Technology-Rev.IFP)》,第64卷(2009),第6期,第649-667页中所描述。将C10+烯烃的浓度限制到少量(例如不超过总C4+低聚物产物的约15wt%)对于将流进料到第二低聚110可能是最佳的。这可以通过使用IFP(现在的埃克森公司(Axens))许可的称为DIMERSOL-E®的乙烯低聚工艺和UOP许可的称为Linear-1®的乙烯低聚工艺来实现。第二低聚110可以与反应器系统进料中的C10+烯烃一起可接受地良好运行,但是可以在那些组分的浓度相对低的情况下最高效地运行。C10+分子已经在如柴油和喷气燃料等馏出物产物的碳数范围内,因此将其进料到第二低聚110的主要益处是为分子提供烷基支链(通过添加更轻的烯烃)以降低其冻结点,但存在更高碳数烯烃易受其影响的增加的有害裂化反应的风险。

[0044] 乙烯流102与第一低聚催化剂之间的接触可以在适合于低聚乙烯的条件下进行。

例如,温度可以为约25°C至约300°C(或约50°C至约200°C)。例如,压力可以是约100psia至约2000psia(或约200psia至约1200psia、或约250psia至约1000psia)。

[0045] 丙烯/C4+烯烃流108和C4+烯烃流106经历第二低聚110(例如,在第二低聚单元中)以产生异烯烃流112。虽然展示为单独进入第二低聚110,但是所述方法可以包含在经历第二低聚110之前将丙烯/C4+烯烃流108和C4+烯烃流106混合(或以其它方式共混)。

[0046] 产生异烯烃流112的第二低聚110可以任选地利用美国专利7,692,049中描述的方法,所述美国专利通过引用整体并入本文。

[0047] 丙烯/C4+烯烃流108可以含有任何单一C3至C9烯烃或其任何比例的混合物。丙烯/C4+烯烃流108可以含有至少50wt%的C3+烯烃。C3+烯烃可以以至少50wt%、至少60wt%、或至少70wt%、或至少80wt%、或50wt%至95wt%、或50wt%至80wt%、或60wt%至90wt%、或70wt%至90wt%、或80wt%至95wt%的量存在于丙烯/C4+烯烃流108中。C3+烯烃的碳数的分布可以基于丙烯/C4+烯烃流108的来源而变化。例如,丙烯/C4+烯烃流108可以包括至少5wt%的丙烯、至少5wt%的C4烯烃和C5+烯烃,使得C3+烯烃浓度为丙烯/C4+烯烃流108的至少50wt%。C3烯烃可以以丙烯/C4+烯烃流108的至少5wt%、至少10wt%、或至少20wt%、或至少30wt%、或至少40wt%、或5wt%至80wt%、或5wt%至30wt%、或10wt%至50wt%、或25wt%至75wt%、或40wt%至80wt%的量存在于丙烯/C4+烯烃流108中。C4烯烃可以以丙烯/C4+烯烃流108的至少5wt%、至少10wt%、或至少20wt%、或至少30wt%、或至少40wt%、或5wt%至80wt%、或5wt%至30wt%、或10wt%至50wt%、或25wt%至75wt%、或40wt%至80wt%的量存在于丙烯/C4+烯烃流108中。C5烯烃可以以丙烯/C4+烯烃流108的至少5wt%、至少10wt%、或至少20wt%、或至少30wt%、或至少40wt%、或5wt%至80wt%、或5wt%至30wt%、或10wt%至50wt%、或25wt%至75wt%、或40wt%至80wt%的量存在于丙烯/C4+烯烃流108中。C6烯烃可以以丙烯/C4+烯烃流108的至少5wt%、至少10wt%、或至少20wt%、或至少30wt%、或至少40wt%、或5wt%至80wt%、或5wt%至30wt%、或10wt%至50wt%、或25wt%至75wt%、或40wt%至80wt%的量存在于丙烯/C4+烯烃流108中。在非限制性实例中,丙烯/C4+烯烃流108可以包括丙烯、至少5wt%的C4烯烃、至少40wt%的C5烯烃和至少10wt%的C6烯烃。在另一个非限制性实例中,丙烯/C4+烯烃流108可以包括丙烯、至少20wt%的C4烯烃、至少40wt%的C5烯烃和至少10wt%的C6烯烃。在又一个非限制性实例中,丙烯/C4+烯烃流108可以包括丙烯、至少40wt%的C4烯烃、至少40wt%的C5烯烃和至少10wt%的C6烯烃。

[0048] 丙烯/C4+烯烃流108可以来自任何合适的来源,包括但不限于衍生自丙烷脱氢反应器、丁烷脱氢反应器、蒸汽裂化器、流化催化裂化器(FCC)、通常称为“甲醇制烯烃(MTO)”的甲醇催化转化反应等的C4+副产物,以及来源的任何组合。

[0049] 第二低聚110可以发生在低聚单元中,所述低聚单元可以包括容纳(或以其它方式含有)低聚催化剂的固定床绝热反应器,或者是容纳(或以其它方式含有)低聚催化剂的等温管式反应器。

[0050] 可以用于第二低聚110的低聚催化剂的实例可以包含但不限于沸石家族,分别包括MWW家族(例如,MCM-22)、*BEA家族(例如,沸石β)、FAU催化剂、MTW家族(例如,ZSM-12)、TON家族(例如,ZSM-22)、MTT家族(例如,ZSM-23)、*MRE家族(例如,ZSM-48)、MFS家族(例如,ZSM-57)、SAPO分子筛等和其任何混合物。

[0051] 丙烯/C4+烯烃流108和C4+烯烃流106(作为混合物或单独引入)与第二低聚催化剂的接触可以在适合于将烯烃低聚的条件下进行。例如,温度可以为约150°C至约300°C(或约150°C至约250°C、或约200°C至约300°C)。例如,压力可以是约600psia至约2000psia(或约600psia至约1200psia、或约1000psia至约2000psia)。

[0052] 第二低聚单元或第二低聚单元与加氢处理单元之间的单元可以从异烯烃流112中去除至少一种轻质烯烃(例如,C3-C9烯烃、或C3至C6烯烃、或C3至C8烯烃)。所述轻质烯烃可以作为低聚单元的进料的一部分与丙烯/C4+烯烃流108和C4+烯烃流106一起再循环返回。

[0053] 第二低聚110产生异烯烃流112。异烯烃流112的组成尤其取决于第二低聚110的条件、丙烯/C4+烯烃流108的组成、C4+烯烃流106的组成和催化剂。

[0054] 异烯烃流112可以主要含有C6+烯烃(或C8+烯烃、或C9+烯烃)。例如,异烯烃流112可以含有具有不大于20wt%C5-烯烃(或不大于10wt%C5-烯烃、或不大于5wt%C5-烯烃)的至少50wt%(或至少60wt%、或至少70wt%、或至少80wt%、或50wt%至99wt%、或50wt%至80wt%、或60wt%至90wt%、或70wt%至90wt%、或80wt%至99wt%、或94wt%至99wt%)C6+烯烃(例如,C6至C20烯烃)。在另一个实例中,异烯烃流112可以含有具有不大于20wt%C7-烯烃(或不大于10wt%C7-烯烃、或不大于5wt%C7-烯烃)的至少50wt%(或至少60wt%、或至少70wt%、或至少80wt%、或50wt%至99wt%、或50wt%至80wt%、或60wt%至90wt%、或70wt%至90wt%、或80wt%至99wt%、或94wt%至99wt%)C8+烯烃(例如,C8至C20烯烃)。在又另一个实例中,异烯烃流112可以含有具有不大于20wt%C8-烯烃(或不大于10wt%C8-烯烃、或不大于5wt%C8-烯烃)的至少50wt%(或至少60wt%、或至少70wt%、或至少80wt%、或50wt%至99wt%、或50wt%至80wt%、或60wt%至90wt%、或70wt%至90wt%、或80wt%至99wt%、或94wt%至99wt%)C9+烯烃(例如,C9至C20烯烃)。

[0055] 异烯烃流112中的烯烃的至少50wt%(或至少60wt%、或至少70wt%、或至少80wt%、或50wt%至99wt%、或50wt%至80wt%、或60wt%至90wt%、或70wt%至90wt%、或80wt%至99wt%、或94wt%至99wt%)可以是异烯烃的。

[0056] 例如,异烯烃流112的80wt%或更多、或90wt%或更多、或94wt%或更多、或97wt%或更多可以由C9至C20异烯烃组成。进一步地,异烯烃流112的2.0wt%至25wt%、或2.0wt%至15wt%、或5.0wt%至25wt%、或5.0wt%至15wt%、或2.0wt%至10wt%可以由C9烯烃(例如,C9异烯烃)组成。进一步地,异烯烃流112的1.0wt%至15wt%、或2.5wt%至15wt%可以由C17+烯烃(例如,C17+异烯烃)组成。在一些方面,异烯烃流112的1.0wt%至15wt%、或2.5wt%至15wt%、或1.0wt%至10wt%、或2.5wt%至10wt%可以由C17和/或C18烯烃(例如,C17和/或C18异烯烃)组成。进一步地,异烯烃流112可以含有5.0wt%或更少、或3.0wt%或更少、或1.0wt%或更少的C19+烯烃(例如,C19+异烯烃),如低至基本不含C19+烯。进一步地,异烯烃流112可以包含5.0wt%或更少、或3.0wt%或更少、或1.0wt%或更少、或0.5wt%或更少的C8-烯烃,如低至0.1wt%或可能仍更低(即,基本上不含C8-烯烃)。

[0057] 在另一个实例中,异烯烃流112可以含有60wt%至90wt%的C11至C18烯烃(例如,C11至C18异烯烃)。另外地或可替代地,异烯烃流112可以含有50wt%至75wt%的C12至C16烯烃(例如,C12至C16异烯烃)。这对于适合于另外的加工(例如,加氢处理)是特别有利的,其中所得产物可灵活地用作航空或柴油燃料。

[0058] 异烯烃流112可以含有减少或最小量的芳香族化合物。这可以与含有5.0wt%或更

少、或3.0wt%或更少、或1.0wt%或更少、或0.5wt%或更少、或0.1wt%或更少的芳香族化合物相对应,如低至基本上不含芳香族化合物。

[0059] 异烯烃流112的组成或其一部分或馏分可以是用于各种应用的合适产物,或者适合于另外加工成用于各种应用的合适产物。例如,异烯烃流112可以适合于另外的加工以产生共混物组合物(例如,喷气燃料共混物原料、柴油燃料共混物原料、馏出物共混物原料、煤油共混物原料等)、特种化学品(例如,表面活性剂、润滑剂、溶剂、液压和其它工作流体等)等。在非限制性实例中,异烯烃流112的一部分或全部可以进一步经受加氢处理114以产生异链烷烃流116(优选地烯烃含量不大于10wt%)。

[0060] 温和加氢处理通常可以将异烯烃转化为异链烷烃,同时减少或最小化馏分中的碳链尺寸的减少量。除了将异烯烃转化为异链烷烃之外,煤油馏分的加氢处理也可以用于脱硫、脱氮、饱和烯烃、饱和芳香族化合物和/或用于其它目的。

[0061] 在加氢处理期间,部分或全部由喷气燃料沸程馏分组成的原料在包含一个或多个加氢处理阶段或床的加氢处理(或其它加氢处理)反应器中进行处理。任选地,加氢处理阶段中的反应条件可以是适合于降低进料流的硫含量的条件,如适合于将进料流的硫含量降低至500wppm或更低、或100wppm或更低、或10wppm或更低的条件,如低至0.5wppm或可能仍更低。反应条件可以包含0.1至20.0hr⁻¹的LHSV、约50psig(0.34MPa)至约3000psig(20.7MPa)的氢气分压、含有至少约50%氢气的处理气体以及约450°F(232°C)至约800°F(427°C)的温度。优选地,反应条件包含约0.3至约5hr⁻¹的LHSV、约100psig(0.69MPa)至约1000psig(6.9MPa)的氢气分压以及约700°F(371°C)至约750°F(399°C)的温度。

[0062] 任选地,可以使用在相对低总压值下操作的加氢处理反应器,如约200psig(1.4MPa)至约800psig(5.5MPa)的总压。例如,加氢处理反应器中的某个阶段中的压力可以为至少约200psig(1.4MPa)、或至少约300psig(2.1MPa)、或至少约400psig(2.8MPa)、或至少约450psig(3.1MPa)。加氢处理反应器中的某个阶段中的压力可以为约800psig(5.5MPa)或更低、或约700psig(4.8MPa)或更低、或约600psig(4.1MPa)或更低。

[0063] 加氢处理阶段中的催化剂可以是常规加氢处理催化剂,如由载体上的VIB族金属和/或VIII族金属组成的催化剂。合适的金属包含钴、镍、钼、钨或其组合。优选的金属的组合包含镍和钼或镍、钴和钼。合适的载体包含二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝和二氧化钛。

[0064] 来自加氢处理114的异链烷烃流116可以适合于产生共混物组合物(例如,喷气燃料共混物原料、柴油燃料共混物原料、馏出物共混物原料、煤油共混物原料等)。有利地,异烯烃流112和所得异链烷烃流116可以具有低芳香族含量,这对于产生低芳香族含量燃料(例如喷气燃料、喷气燃料共混物原料)可能是有利的。

[0065] 异链烷烃流116可以具有与异烯烃流112类似的碳数分布,但是作为链烷烃而不是烯烃。因此,异链烷烃流116可以主要含有C6+异链烷烃(或C8+异链烷烃、或C9+异链烷烃)。例如,异链烷烃流116可以含有具有不大于20wt%的C5-链烷烃(或不大于10wt%的C5-链烷烃、或不大于5wt%的C5-链烷烃)的至少50wt%(或至少60wt%、或至少70wt%、或至少80wt%、或50wt%至99wt%、或50wt%至80wt%、或60wt%至90wt%、或70wt%至90wt%、或80wt%至99wt%、或94wt%至99wt%)的C6+链烷烃(例如,C6至C20链烷烃)。在另一个实例中,异链烷烃流116可以含有具有不大于20wt%的C7-链烷烃(或不大于10wt%的C7-链烷

烃、或不大于5wt %的C7-链烷烃)的至少50wt % (或至少60wt %、或至少70wt %、或至少80wt %、或50wt %至99wt %、或50wt %至80wt %、或60wt %至90wt %、或70wt %至90wt %、或80wt %至99wt %、或94wt %至99wt %)的C8+链烷烃(例如,C8至C20链烷烃)。在又一个实例中,异链烷烃流116可以含有具有不大于20wt %的C8-链烷烃(或不大于10wt %的C8-链烷烃、或不大于5wt %的C8-链烷烃)的至少50wt % (或至少60wt %、或至少70wt %、或至少80wt %、或50wt %至99wt %、或50wt %至80wt %、或60wt %至90wt %、或70wt %至90wt %、或80wt %至99wt %、或94wt %至99wt %)的C9+链烷烃(例如,C9至C20链烷烃)。

[0066] 异链烷烃流116中的链烷烃的至少50wt % (或至少60wt %、或至少70wt %、或至少80wt %、或50wt %至99wt %、或50wt %至80wt %、或60wt %至90wt %、或70wt %至90wt %、或80wt %至99wt %、或94wt %至99wt %)可以是异链烷烃的。

[0067] 例如,异链烷烃流116的80wt %或更多、或90wt %或更多、或94wt %或更多、或97wt %或更多可以由C9至C20异链烷烃组成。进一步地,异链烷烃流116的2.0wt %至25wt %、或2.0wt %至15wt %、或5.0wt %至25wt %、或5.0wt %至15wt %、或2.0wt %至10wt %可以由C9链烷烃(例如,C9异链烷烃)组成。进一步地,异链烷烃流116的1.0wt %至15wt %、或2.5wt %至15wt %可以由C17+链烷烃(例如,C17+异链烷烃)组成。在一些方面,异链烷烃流116的1.0wt %至15wt %、或2.5wt %至15wt %、或1.0wt %至10wt %、或2.5wt %至10wt %可以由C17和/或C18链烷烃(例如,C17和/或C18异链烷烃)组成。进一步地,异链烷烃流116可以含有5.0wt %或更少、或3.0wt %或更少、或1.0wt %或更少的C19+链烷烃(例如,C19+异链烷烃),如低至基本不含C19+烃。进一步地,异链烷烃流116可以包含5.0wt %或更少、或3.0wt %或更少、或1.0wt %或更少、或0.5wt %或更少的C8-链烷烃,如低至0.1wt %或可能仍更低(即,基本上不含C8-链烷烃)。

[0068] 在另一个实例中,异链烷烃流116可以含有60wt %至90wt %的C11至C18链烷烃(例如,C11至C18异链烷烃)。另外地或可替代地,异链烷烃流116可以含有50wt %至75wt %的C12至C16链烷烃(例如,C12至C16链烷烃)。这对于适合于另外的加工(例如,加氢处理)是特别有利的,其中所得产物可灵活地用作航空或柴油燃料。

[0069] 异链烷烃流116可以含有减少或最小量的芳香族化合物。这可以与含有5.0wt %或更少、或3.0wt %或更少、或1.0wt %或更少、或0.5wt %或更少、或0.1wt %或更少的芳香族化合物相对应,如低至基本上不含芳香族化合物。

[0070] 虽然图1的描述提供了乙烯流102和丙烯/C4+烯炔流108的来源的非限制性实例,但是图1没有说明所述来源。图2展示了包含用于将含氧化合物转化为烯烃,然后将烯烃产物分离以产生乙烯流和丙烯/C4+烯炔流两者的潜在来源的过程的非限制性实例。

[0071] 图2展示了本公开的非限制性示例方法200,所述非限制性示例方法示出了含氧化合物至烯烃的反应220,随后是来自含氧化合物至烯烃的过程220的产物的分离226、第一低聚204和第二低聚210。简而言之,含氧化合物流218(例如,包括甲醇以及任选地二甲醚)经历含氧化合物至烯烃的反应220,所述反应产生水流222和原始烯炔流224。原始烯炔流224然后经历分离226成为乙烯流202和丙烯/C4+烯炔流208。乙烯流202然后经历第一低聚204以产生C4+烯炔流206。丙烯/C4+烯炔流208和C4+烯炔流206然后可以用于各种应用。在所展示的实例中,丙烯/C4+烯炔流208和C4+烯炔流206是第二低聚210的输入,以产生异烯炔流212。在替代性实施例中,可以排除第二低聚,并且丙烯/C4+烯炔流208和C4+烯炔流206可以

用作其它过程的进料。

[0072] 含氧化合物流218可以来自任何合适的来源。在非限制性实例中,含氧化合物(例如,甲醇)可以由重整天然气、重整煤、重整城市废物、重整生物质、发酵生物质、电解水以产生用于与一氧化碳和/或二氧化碳反应的氢气等和其任何组合来产生。通常,电解水产生氢气和氧气。氢气然后可以与一氧化碳和/或二氧化碳反应以产生甲醇。

[0073] 可以用于含氧化合物至烯烃的反应220的甲醇转化催化剂的实例可以包含但不限于微孔材料,如沸石、SAPO和ALPO材料。此类材料可以包含但不限于沸石家族,分别包括MWW家族(例如,MCM-22)、*BEA家族(例如,沸石 β)、ZSM-11、(MEL)家族(例如,ZSM-12)、TON家族(例如,ZSM-22)、MTT家族(例如,ZSM-23)、*MRE家族(例如,ZSM-48)、MFS家族(例如,ZSM-57)、ZSM-5(MFI)、ALPO-18(AEI)和SAPO-34(CHA)或其混合物(包含共生体)。

[0074] 含氧化合物流218与甲醇转化催化剂的接触可以在适合于产生烯烃的条件下进行。例如,入口温度可以为约300°C至约625°C(或约400°C至约600°C、或约450°C至约550°C)。例如,压力可以是约20psia至约300psia(或约30psia至约250psia、或约50psia至约150psia)。

[0075] 含氧化合物至烯烃的反应220可以发生在容纳(或以其它方式含有)甲醇转化催化剂并接受含氧化合物流218的输入的固定床绝热反应器中。

[0076] 所得原始烯烃流224可以包括乙烯、丙烯和C4+烯烃,其中流中的所有烯烃的至少10wt%可以是乙烯。原始烯烃流224可以进一步包含各自至少1000wppm的甲烷和乙烷,以及各自至少100wppm的一氧化碳和氢气。在其它方面,原始烯烃流224可以包含挥发性范围从氢气到丁烷的其它组分,如丙烷或二甲醚。原始烯烃流224的确切组成将取决于产生原始烯烃流224的具体方法,并且进一步取决于操作这些方法的具体手段。

[0077] 原始烯烃流224可能已经通过各种方法进行处理(例如,在含氧化合物至烯烃的反应220发生的单元中或其下游),以去除由给定的产生烯烃的方法产生的一些副产物。此类方法和相关系统可以在本公开的范围内用于原始烯烃流224,但是没有在图2中示出。此类方法的实例可以包含但不限于反应器流出物淬灭和大量水去除、气体压缩、用苛性碱溶液洗涤以去除二氧化碳、气体干燥至完全干燥、将C5+物种与C4物种分离、或用氢气选择性饱和以去除乙炔和甲基乙炔,以及本领域中充分记载的其它方法。本领域技术人员可以容易地对本公开进行修改,以使用衍生自多种烯烃产生过程的原始烯烃流224。将来自不同来源或过程的烯烃流合并也是有用的。在非限制性实例中,衍生自乙醇脱水反应的乙烯可以与衍生自丙烷脱氢反应的氢气、CO、丙烯、未经反应的丙烷和C4+副产物合并,以产生原始烯烃流224。

[0078] 原始烯烃流224然后经历分离226以产生乙烯流202和丙烯/C4+烯烃流208。分离226可以发生在分离系统中。可以包含在分离系统中的分离装置的实例可以包含但不限于分馏器、膜等和其任何组合。

[0079] 分离226可以发生在与含氧化合物至烯烃的反应220相同的单元或下游单元中。

[0080] 分离226涉及使用如闪蒸罐和蒸馏塔等设备的组分挥发性差异,所述设备可以以多种方式配置以产生离开分离226的乙烯流202。可以从原始烯烃流224中分离出氢气、一氧化碳、丙烯和C4+烯烃,以产生乙烯流202。乙烯流202可以含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气(或(i)

至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于5wppm的一氧化碳和氢气,或(ii)至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于1wppm的一氧化碳和氢气),并且原始烯烃流224中的所有乙烯的至少95wt %可以在乙烯流202中回收。乙烯流202也可以含有存在于原始烯烃流224中的乙烷的至少90%。分离226为如丙烯和C4+烯烃等从乙烯流202中的乙烯和乙烷中分离的更低挥发性组分创建单独的管线,所述组分作为丙烯/C4+烯烃流208离开分离。代替蒸馏塔或除了蒸馏塔之外,分离过程还可以包含膜和吸收系统。图1的乙烯流102的组成描述适用于图2的乙烯流202。

[0081] 图2展示了在分离226之后的丙烯/C4+烯烃流208作为单个流,但是丙烯/C4+烯烃流208可以是两个单独的流(例如,包括相对纯的丙烯的第一流和包括相对纯的C4+烯烃的第二流)。这种另外的分离可以用另外的蒸馏塔进行,并且可以包含将丙烯与丙烷和像二甲醚等类似或更低挥发性的组分分离。如果烯烃源是可以产生显著量二甲醚的含氧化合物转化,或可以产生显著量丙烷的催化裂化,这两者都不是特别期望提供给任选的第二低聚210,则本领域中被称为“丙烯浓缩器”的这种工艺特别有用。

[0082] 图1对乙烯流102、第一低聚104、C4+烯烃流106、丙烯/C4+烯烃流108、第二低聚110和异烯烃流112的公开适用于图2的乙烯流202、第一低聚204、C4+烯烃流206、丙烯/C4+烯烃流208、第二低聚210和异烯烃流212。另外的实施例可以包含另外加工异烯烃流212,如相对于异烯烃流112的另外的加工所讨论的,包含加氢处理以产生异链烷烃流。

[0083] 图3展示了本公开的方法300的非限制性实例,其中描述了非限制性示例分离326。涉及具有与图1和/或图2中的前述附图标记相对应的最后两个标记的附图标记的步骤、流、过程、单元等(例如,丙烯/C4+烯烃流108)的公开内容适用于具有与图3中的最后两个标记相同的附图标记的对应步骤、流、过程、单元等(例如,丙烯/C4+烯烃流308)。然而,在图3中展示的分326是分离的非限制性实例,并且是可以用于本公开中的任何其它附图中示出的分离的许多可能的分离之一。

[0084] 如所展示的,原始烯烃流324经历分离326以从乙烯和乙烷中去除氢气、一氧化碳、丙烯和C4+烯烃。简而言之,分离326产生三种单独的流,其中(1)更高挥发性组分(例如,甲烷、氢气和一氧化碳)形成高挥发性流334,(2)更低挥发性组分(例如,丙烯和C4+烯烃)形成丙烯/C4+烯烃流308,并且(3)中等挥发性组分(例如,乙烯和乙烷)形成乙烯流302。

[0085] 在分离326中,首先将原始烯烃流324引入到脱甲烷塔蒸馏塔328中,所述脱甲烷塔蒸馏塔将更低挥发性组分(例如,丙烯和C4+烯烃)与更高和中等挥发性组分(例如,乙烯、乙烷、甲烷、一氧化碳和氢气)分离,以分别产生丙烯/C4+烯烃流308和第一塔顶流330。然后将第一塔顶物流330引导至脱甲烷塔蒸馏塔332,以将更高挥发性组分与中等挥发性组分分离,以产生高挥发性流334和乙烯流302。乙烯流302可以含有至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气(或(i)至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于5wppm的一氧化碳和氢气,或(ii)至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于1wppm的一氧化碳和氢气),并且原始烯烃流324中的所有乙烯的至少95wt %可以在乙烯流302中回收。在该实施例中,乙烯流302还可以含有存在于管线324中的原始烯烃流中的乙烷的至少90%,这消除了对用于将乙烯与乙烷分离的蒸馏塔(在本领域

中被称为“C2分流器”)的需要。

[0086] 乙烯流302然后经历第一低聚304,所述第一低聚产生C4+烯烃流306。C4+烯烃流306和丙烯/C4+烯烃流308然后用作第二低聚310中的进料。如所展示的,C4+烯烃流306与丙烯/C4+烯烃流308合并成进料流338,所述进料流进入第二低聚310。第二低聚310产生期望的异烯烃流312。另外的实施例可以包含另外加工异烯烃流312,如相对于异烯烃流112的另外的加工所讨论的,包含加氢处理以产生异链烷烃流。

[0087] 图4展示了本公开的方法400的非限制性实例,其中描述了非限制性示例第一低聚404。涉及具有与图1、图2和/或图3中的前述附图标记相对应的最后两个标记的附图标记的步骤、流、过程、单元等(例如,丙烯/C4+烯烃流108)的公开内容适用于具有与图3中的最后两个标记相同的附图标记的对应步骤、流、过程、单元等(例如,丙烯/C4+烯烃流308)。然而,在图4中展示的第一低聚404是分离的非限制性实例,并且是可以用于本公开中的任何其它附图中示出的分离的许多可能的分离之一。

[0088] 简而言之,原始烯烃流424经历分离426以产生至少两种流:乙烯流402和丙烯/C4+烯烃流408,以及任选地高挥发性流434(例如,当根据图3的分离326进行分离426时)。乙烯流402然后经历第一低聚404,所述第一低聚可以将存在于乙烯流402中的乙烯的至少95%转化为C4+烯烃流406。C4+烯烃流406可以含有不大于10wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷(或(i)不大于5wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷,或(ii)不大于2000wppm的合并的甲烷、乙烯和乙烷,或(iii)不大于1000wppm的合并的甲烷、乙烯和乙烷,或(iv)至少10wt%且不大于10wt%(或2000wppm或1000wppm)的合并的甲烷、乙烯和乙烷)。C4+烯烃流406和丙烯/C4+烯烃流408然后经历第二低聚410。尽管是任选的,如所展示的,所述流406和408在第二低聚410之前合并成进料流438,以产生异烯烃流412。另外的实施例可以包含另外加工异烯烃流412,如相对于异烯烃流112的另外的加工所讨论的,包含加氢处理以产生异链烷烃流。

[0089] 第一低聚404的过程可以包含将乙烯流402引入到反应器442中,在所述反应器中发生乙烯流402至中间体C4+烯烃流444的低聚反应。所述低聚可以在一次通过反应器442时将乙烯流402中的该乙烯的至少95%转化为C4+低聚物。第一低聚单元可以包含两个或更多个串联排列的反应器,其中包含一些产物低聚物和未经反应的乙烯的来自一个反应器的烃产物作为进料被送到串联的下一个反应器,以将另外的乙烯转化为低聚物产物。可替代地,第一低聚单元可以包含两个或更多个并联排列的反应器,例如,将进料分成两个流以进入两个独立的反应器,增加第一低聚单元的总能力。进一步地,在第一低聚单元中可以包含上述反应器的混合,其中一些反应器并联布置,并且另一些串联布置。

[0090] 然后将来自反应器442的中间体C4+烯烃流444引入到脱轻塔446中,以去除挥发性高于丁烯的组分,以及潜在的少量丁烯,以产生轻燃料气流436。轻燃料气流436中的更高挥发性组分可以主要包含甲烷、乙烷和未经反应的乙烯。与在较早的分离426中从更接近的挥发性乙烯中分离饱和烃相比,使用脱轻塔446从中间体C4+烯烃流444中分离像甲烷和乙烷等饱和烃可以有利地降低能量强度和/或需要更少复杂的组分。也就是说,上游分离可能仅产生两种流,其中更高挥发性组分保留在乙烯流中。然后,所述更高挥发性组分可以在第一低聚中通过在低聚反应器下游包含脱轻塔而被去除。所述脱轻塔可以在第一低聚单元内或其下游。

[0091] 在反应器442的下游包含脱轻塔的另一个优点是第一低聚反应和第一低聚催化剂

可以很大程度上不受饱和烃的影响,因为饱和烃在第一低聚反应中基本上是惰性的。因此,可以放松或消除在分离426中分离饱和烃的要求,这具有显著的能量使用益处和成本益处。

[0092] 图5展示了本公开的方法500的非限制性实例,其中描述了非限制性示例第二低聚510。涉及具有与图1、图2、图3和/或图4中的前述附图标记相对应的最后两个标记的附图标记的步骤、流、过程、单元等(例如,丙烯/C4+烯烃流108)的公开内容适用于具有与图3中的最后两个标记相同的附图标记的对应步骤、流、过程、单元等(例如,丙烯/C4+烯烃流308)。然而,在图5中展示的第二低聚510是分离的非限制性实例,并且是可以用于本公开中的任何其它附图中示出的分离的许多可能的分离之一。

[0093] 如所展示的,原始烯烃流524进入分离526,所述分离产生乙烯流502和丙烯/C4+烯烃流508,以及任选地高挥发性流534(例如,当根据图3的分离326进行分离526时)。乙烯流502经历第一低聚504和分离,所述第一低聚和分离产生C4+烯烃流506以及任选地轻燃料气流436(例如,当使用脱轻塔时,第一低聚504可以根据图4的第一低聚404发生)。

[0094] C4+烯烃流506和丙烯/C4+烯烃流508然后经历第二低聚510。尽管是任选的,如所展示的,所述流506和508在第二低聚510之前合并成进料流538,以产生异烯烃流512。

[0095] 第二低聚510被展示为在第二低聚单元中进行,所述第二低聚单元包括反应器552、默科思(mogas)/馏出物分馏塔556和脱丁烷塔分馏塔562。

[0096] 进料流538与顶部循环流568和底部循环流566结合,以形成包括可以含有不大于约10wt%的C10+烯烃的C4-C10+烯烃的合并的第二低聚反应器进料流550。将合并的进料流550提供给反应器552,所述反应器产生富含馏出物范围C10+烯烃(例如,C10+异烯烃)的反应器产物554,以及各种异构体的未经反应的和新制备的C4-C9烯烃。

[0097] 将反应器产物554引导至默科思/馏出物分馏塔556,所述默科思/馏出物分馏塔将C9-或C10-第一默科思流558与C10+异烯烃流512分离。C10+异烯烃流512从第二低聚单元510中去除并且可以用于多种应用。将C9-第一默科思流558分成两股流,通常大部分成为顶部循环流568,并且其余成为脱丁烷塔进料流560。将脱丁烷塔进料流560送至脱丁烷塔分馏塔562,所述脱丁烷塔分馏塔将C4-吹扫流540与C5+第二默科思流564分离。从第二低聚单元510中去除C4-吹扫流540,而将C5+第二默科思流564分成两股流,通常大部分成为底部循环流566,并且其余成为也从第二低聚单元510中去除的默科思产物吹扫流548。

[0098] 如上文所描述的,丙烯/C4+烯烃流508和C4+烯烃流506可以分别引入到反应器552中。在本公开的范围内的变化中,取决于所涉及的确切组合物,包含烯烃和潜在的低浓度污染物,可能期望将流506和508中的每一个提供给第二低聚单元内的分离点。例如,C4+烯烃流508可以含有至多15wt%或甚至更多的已经在馏出物范围内的C10+烯烃。为了最小化反应器552上的负载,丙烯/C4+烯烃流508可以是反应器552的原料气,并且C4+烯烃流506可以直接添加到默科思/馏出物分馏塔556中。以这种方式,默科思/馏出物分馏塔556将C4+烯烃流506中的C10+分子直接分离成异烯烃流512,并将C4+烯烃流506中的低碳数分子分离成默科思范围材料558,所述默科思范围材料的大部分将成为反应器552的循环进料以产生另外的异烯烃流512。

[0099] 另外的实施例可以包含另外加工异烯烃流512,如相对于异烯烃流112的另外的加工所讨论的,包含加氢处理以产生异链烷烃流。

[0100] 用于共混的柴油沸程和船用燃料产物的异链烷烃共混物组分

[0101] 在各个方面,异链烷烃共混物组分(例如,图1-5中讨论的异链烷烃流的全部或部分)和/或异烯烃共混物组分(例如,图1-5中讨论的异烯烃流的全部或部分)可以用于形成可以与馏出物燃料和/或馏出物燃料共混组分相对应的共混的产物。在该讨论中,对于异链烷烃共混物组分或异烯烃共混物组分,馏分将含有50wt%或更多、或60wt%或更多、或70wt%或更多、或80wt%或更多的合并的重量的异链烷烃和异烯烃,如至多基本上由异链烷烃和异烯烃组成的馏分(即,小于5.0wt%、或小于3.0wt%、或小于1.0wt%的其它类型的烃/化合物,如低至零)。

[0102] 除了上述之外,异链烷烃共混物组分是指含有小于5.0wt%的异烯烃和80wt%或更多、或85wt%或更多、或90wt%或更多的异链烷烃(相对于馏分的重量)的馏分,如至多基本上所有馏分与异链烷烃相对应。异烯烃共混物组分是指这样的馏分:a)满足异烯烃和异链烷烃的合并的量的要求;并且b)含有5.0wt%或更多、或25wt%或更多、或50wt%或更多、或70wt%或更多的异烯烃,如至多基本上所有馏分与异烯烃相对应。

[0103] 在各个方面,异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分可以具有以下性质中的一种或多种。在一些方面,共混物组分的80wt%或更多、或90wt%或更多、或94wt%或更多、或97wt%或更多由C₉至C₂₀异烯烃、异链烷烃或其组合组成。在一些方面,共混的组分的2.0wt%至25wt%、或2.0wt%至15wt%、或5.0wt%至25wt%、或5.0wt%至15wt%、或2.0wt%至10wt%由C₉烃组成。在一些方面,共混的组分的1.0wt%至15wt%、或2.5wt%至15wt%由C₁₇+烃组成。在一些方面,共混的组分的1.0wt%至15wt%、或2.5wt%至15wt%、或1.0wt%至10wt%、或2.5wt%至10wt%由C₁₇和/或C₁₈烃组成。在一些方面,共混的组分可以含有5.0wt%或更少、或3.0wt%或更少、或1.0wt%或更少的C₁₉₊烃,如低至基本不含C₁₉₊烃。在一些方面,共混的组分可以包含5.0wt%或更少、或3.0wt%或更少、或1.0wt%或更少、或0.5wt%或更少的C₈烃,如低至0.1wt%或可能仍更低(即,基本上不含C₈)。在一些方面,共混的组分在15°C下的比重为0.730g/cm³至0.775g/cm³。

[0104] 在一些方面,基于共混物组分的重量,共混物组分可以含有60wt%至90wt%的C₁₁至C₁₈异链烷烃、异烯烃或其组合。另外地或可替代地,基于共混物组分的重量,共混物组分可以含有50wt%至75wt%的C₁₂至C₁₆异链烷烃、异烯烃或其组合。具有高量的较大异链烷烃对于柴油燃料和/或柴油燃料共混物组分应用可能是有益的。具有更高量的较大异链烷烃/异烯烃对于船用燃料或船用燃料共混物组分应用可能是有益的。

[0105] 在各个方面,共混物组分可以含有减少或最小量的芳香族化合物。这可以与含有5.0wt%或更少、或3.0wt%或更少、或1.0wt%或更少、或0.5wt%或更少、或0.1wt%或更少的芳香族化合物相对应,如低至基本上不含芳香族化合物。

[0106] 在各个方面,共混物组分的闪点可以为38°C或更高、或40°C或更高、或45°C或更高、或50°C或更高、或55°C或更高,如至多60°C或可能仍更高。另外地或可替代地,共混的组分的十六烷等级可以为46.0至51.0、或47.0至51.0、或48.0至51.0。进一步地另外地或可替代地,共混的组分在40°C下的运动粘度可以为1.9cSt至3.0cSt、或2.0cSt至3.0cSt、或2.2cSt至3.0cSt、或1.9cSt至2.8cSt、或2.0cSt至2.8cSt、或2.2cSt至2.8cSt。仍进一步地另外地或可替代地,共混的组分的浊点可以为-50°C或更低、或-60°C或更低,如低至-100°C或可能仍更低。

[0107] 在一些方面,在添加任何添加剂之前,共混物组分的电导率可以为10pS/m或更小

(根据ASTM测试方法D2624),如低至基本上没有电导率。注意,如本文所描述的异链烷烃共混物组分对导电添加剂具有良好的响应。在添加用于导电性的常规添加剂之后,异链烷烃共混物组分的导电性可以为50pS/m至600pS/m。

[0108] 异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分可以与一种或多种其它馏分共混以形成柴油沸程产物。可以与异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分共混的馏分的实例包含但不限于常规柴油馏分、矿物柴油沸程馏分和各种类型的合成柴油沸程馏分,如经加氢处理的植物油、生物柴油(例如,衍生自脂肪酸甲酯的加工)、其它生物衍生柴油馏分和/或费托馏分。馏分的至少一部分与柴油沸程组分相对应的其它挑战性馏分也可以与异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分共混。

[0109] 在各个方面,共混的产物可以含有1.0vol%或更多、或10vol%或更多、或20vol%或更多、或30vol%或更多、或40vol%或更多、或60vol%或更多、或75vol%或更多的异链烷烃共混物组分,如至多99vol%或可能仍更高。在一些方面,此类共混的产物可以包含1.0vol%至50vol%、或1.0vol%至10vol%、或1.0vol%至30vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至50vol%的异链烷烃共混物组分。在其它方面,此类共混的产物可以包含1.0vol%至99vol%、或1.0vol%至95vol%、或1.0vol%至70vol%、或1.0vol%至50vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至95vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至95vol%、或30vol%至70vol%、或30vol%至50vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至95vol%、或50vol%至70vol%、或70vol%至99vol%的异链烷烃共混物组分。

[0110] 另外地或可替代地,共混的产物可以含有1.0vol%或更多、或10vol%或更多、或20vol%或更多、或30vol%或更多、或40vol%或更多、或60vol%或更多、或75vol%或更多的异链烷烃共混物组分,如至多99vol%或可能仍更高。在一些方面,此类共混的产物可以包含1.0vol%至50vol%、或1.0vol%至10vol%、或1.0vol%至30vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至50vol%的异链烷烃共混物组分。在其它方面,此类共混的产物可以包含1.0vol%至99vol%、或1.0vol%至95vol%、或1.0vol%至70vol%、或1.0vol%至50vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至95vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至95vol%、或30vol%至70vol%、或30vol%至50vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至95vol%、或50vol%至70vol%、或70vol%至99vol%的异链烷烃共混物组分。

[0111] 在一些方面,所得共混的产物可以包含出乎意料的高含量的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃。在此类方面,所得共混的产物可以含有6.0wt%或更多、或10wt%或更多、或15wt%或更多、或20wt%或更多的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃,如至多40wt%或可能仍更高。另外地或可替代地,在一些方面,所得共混的产物可以包含出乎意料的高含量的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃。在此类方面,所得共混的产物可以包含6.0wt%或更多、或10wt%或更多的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃,如至多20wt%或可能仍更高。

[0112] 在一些方面,所得共混的产物可以具有出乎意料的高含量的C₉烃。在此类方面,所得共混的产物可以含有5.0wt%或更多、或10wt%或更多、或15wt%或更多的C₉烃,如至多25wt%或可能仍更高。

[0113] 在各个方面,所得共混的产物在15°C下的密度可以为0.760g/cm³至0.840g/cm³。在

共混的产物包含小于50vol %的常规和/或矿物柴油馏分的方面,在15°C下的密度可以为0.760g/cm³至0.825g/cm³、或0.760g/cm³至0.810g/cm³、或0.760g/cm³至0.800g/cm³、或0.775g/cm³至0.825g/cm³、或0.775g/cm³至0.810g/cm³、或0.775g/cm³至0.800g/cm³、或0.790g/cm³至0.825g/cm³。在共混的产物包含50vol %或更多的常规和/或矿物柴油馏分的方面,在15°C下的密度可以为0.790g/cm³至0.840g/cm³、或0.800g/cm³至0.840g/cm³、或0.815g/cm³至0.840g/cm³、或0.790g/cm³至0.825g/cm³、或0.800g/cm³至0.825g/cm³。

[0114] 另外地或可替代地,所得共混的产物的闪点可以为40°C或更高、或50°C或更高、或60°C或更高,如至多120°C或可能仍更高。

[0115] 在一些方面,当异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与常规柴油沸程馏分和/或矿物柴油沸程馏分共混时,所得共混物的十六烷数可以低于常规柴油沸程馏分和/或矿物柴油沸程馏分的十六烷数。在一些方面,当异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与生物衍生柴油沸程馏分(例如,生物柴油、经加氢处理的植物油、衍生自脂肪酸甲酯的柴油)共混时,所得共混物的十六烷数可以低于生物衍生柴油沸程馏分的十六烷数。在一些方面,所得共混物的十六烷数可以为54.0或更低、或53.0或更低,如低至52.0、或低至50.0。

[0116] 在各个方面,异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分相对于其它类型的共混物组分可以具有有利的冷流性质。在至少20vol % (或至少40vol %、或至少60vol %,如至多80vol %)的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与至少20vol % (或至少40vol %、或至少60vol %,如至多80vol %)的常规/矿物柴油沸程组分共混的一些方面,所得共混物的浊点可以比常规/矿物柴油沸程馏分的浊点低10°C或更多、或15°C或更多、或20°C或更多,如至多60°C或可能仍更高。在至少20vol % (或至少40vol %、或至少60vol %,如至多80vol %)的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与至少20vol % (或至少40vol %、或至少60vol %,如至多80vol %)的合成柴油沸程组分共混的一些方面,所得共混物的浊点可以比合成柴油沸程馏分的浊点低10°C或更多、或15°C或更多、或20°C或更多,如低至多60°C或可能仍更高。

[0117] 在各个方面,所得共混的产物在40°C下的运动粘度可以为2.0至3.5、或2.0至3.2、或2.0至2.8、或2.0至2.4、或2.0至2.2、或2.2至3.5、或2.2至3.2、或2.2至2.8、或2.2至2.4。

[0118] 在一些方面,所得共混的产物可以含有减少或最小量的芳香族化合物。这可以与含有15wt %或更少、或10wt %或更少、或5.0wt %或更少、或3.0wt %或更少、或1.0wt %或更少、或0.5wt %或更少、或0.1wt %或更少的芳香族化合物相对应,如低至基本上不含芳香族化合物。另外地或可替代地,硫含量可以为500wppm或更低、或250wppm或更低、或100wppm或更低、或10wppm或更低,如低至0.5wppm或可能仍更低。另外地,注意异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分可以基本上不含多芳香族烃。因此,包含异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分的共混物可以具有总多芳香族烃的对应减少(相对于其它共混物组分的含量)。

[0119] 在一些方面,所得共混的产物可以包含一种或多种常规柴油燃料的至少一部分。常规柴油燃料在本文中被定义为根据ASTM D975和EN 590中的至少一个已经有资格作为柴油燃料的馏分。在此类方面,所得共混的产物可以包含1.0vol %至99vol %、或1.0vol %至90vol %、或1.0vol %至70vol %、或1.0vol %至50vol %、或1.0vol %至30vol %、或

1.0vol%至10vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至90vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至90vol%、或30vol%至70vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至90vol%、或70vol%至99vol%、或70vol%至90vol%的常规柴油燃料馏分。因此,在一些方面,所得共混的产物可以包含50vol%或更少、或30vol%或更少、或10vol%或更少的常规柴油沸程馏分,如低至1.0vol%或可能仍更低。

[0120] 在一些方面,所得共混的产物可以包含一种或多种矿物柴油沸程馏分的至少一部分。在此类方面,所得共混的产物可以包含1.0vol%至99vol%、或1.0vol%至90vol%、或1.0vol%至70vol%、或1.0vol%至50vol%、或1.0vol%至30vol%、或1.0vol%至10vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至90vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至90vol%、或30vol%至70vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至90vol%、或70vol%至99vol%、或70vol%至90vol%的矿物柴油燃料馏分。因此,在一些方面,所得共混的产物可以包含50vol%或更少、或30vol%或更少、或10vol%或更少的矿物沸程馏分,如低至1.0vol%或可能仍更低。

[0121] 在一些方面,所得共混的产物可以包含一种或多种合成柴油沸程馏分的至少一部分,如生物衍生柴油沸程馏分和/或费托(Fischer-Tropsch)衍生柴油沸程馏分。在此类方面,所得共混的产物可以包含1.0vol%至99vol%、或1.0vol%至90vol%、或1.0vol%至70vol%、或1.0vol%至50vol%、或1.0vol%至30vol%、或1.0vol%至10vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至90vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至90vol%、或30vol%至70vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至90vol%、或70vol%至99vol%、或70vol%至90vol%的合成柴油沸程馏分。因此,在一些方面,所得共混的产物可以包含50vol%或更少、或30vol%或更少、或10vol%或更少的合成柴油沸程馏分,如低至1.0vol%或可能仍更低。

[0122] 注意,异链烷烃和/或异烯烃共混物组分可以与多种不同类型的馏分共混。例如,在一些方面,共混的产物可以包含常规柴油燃料馏分、矿物柴油沸程馏分和合成柴油沸程馏分中的两种或更多种(或三种或更多种)。

[0123] 在一些方面,在将组分共混在一起以形成柴油燃料沸程馏分之后,出于任何方便的原因,可能期望进一步处理柴油沸程馏分,如通过对柴油燃料沸程馏分进行加氢处理以减少或去除如硫、氮和氧等杂原子和/或改善冷流性质。

[0124] 在一些方面,异链烷烃共混物组分(例如,图1-5中讨论的异链烷烃流的全部或一部分)和/或异烯烃共混物组分(例如,图1-5中讨论的异烯烃流的全部或一部分)可以与一种或多种其它馏分共混,以形成船用燃料油产物或船用燃料油共混组分,如极低硫燃料油(VLSFO)或超低硫燃料油(ULSFO)。在其它方面,异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分可以与一种或多种其它馏分共混,以形成船用瓦斯油产物和/或船用瓦斯油共混物组分。

[0125] 可以与异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分共混的馏分的实例包含但不限于常规燃料油馏分(包含低硫燃料油、VLSFO和/或ULSFO)、矿物燃料油馏分、可再生馏分、经加氢处理的和/或非经加氢处理的馏分和裂化馏分。

[0126] 经加氢处理的馏分的实例包含经加氢处理的馏出物馏分(即,具有馏出物沸程的经加氢处理的馏分)和经加氢处理的渣油馏分(即,具有渣油沸程的经加氢处理的馏分)。注

意,如经加氢处理的植物油等衍生自生物来源的经加氢处理的馏分可以与经加氢处理的馏出物馏分和/或经加氢处理的住处馏分相对应,这取决于经加氢处理的馏分的沸程。

[0127] 裂化馏分是指衍生自热裂化或催化裂化过程的流出物的烃和/或含烃馏分。如来自流体催化裂化过程的轻循环油等裂化馏出物馏分(具有馏出物沸程)是裂化馏分的实例。

[0128] 可再生共混组分可以与可以基于一种或多种属性再生的可再生馏出物和/或真空瓦斯油和/或真空渣油沸程组分相对应。一些可再生共混组分可以与基于生物来源的可再生组分相对应。生物来源的可再生共混组分的实例可以包含但不限于脂肪酸甲酯(FAME)、脂肪酸烷基酯、生物柴油、生物甲醇、生物衍生二甲醚、氧亚甲基醚、衍生自生物质的液体、来自生物质热解的热解产物、来自生物质气化的产物和经加氢处理的植物油。其它可再生共混组分可以与基于使用可再生能源从储层中提取的可再生组分相对应,所述可再生能源如使用由可再生能源提供动力的提取方法从储层中提取的石油,所述可再生能源如由太阳能、风能或水力发电产生的电力。其它可再生共混组分可与使用可再生能源制造或加工的共混组分相对应,所述可再生能源如使用由可再生能源提供动力的过程形成的费托馏出物,或者使用由可再生能源提供动力的反应器加氢处理/以其它方式精炼加工的常规石油馏出物。又其它可再生共混组分可以与由城市固体废物、塑料废物或另一种含碳废物来源的回收和/或处理形成的燃料共混组分相对应。废物的处理的实例是废物的热解和/或气化,如塑料废物的热解或城市固体废物的气化。

[0129] 更一般地,如本文所描述的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分可以与下列中的任何和其任何组合共混,以形成燃料和/或燃料共混组分:低硫柴油(硫含量小于500ppm)、超低硫柴油(硫含量<10或<15ppmw)、低硫瓦斯油、超低硫瓦斯油、低硫煤油、超低硫煤油、经加氢处理的直馏柴油、经加氢处理的直馏瓦斯油、经加氢处理的直馏煤油、经加氢处理的循环油、经加氢处理的热裂化柴油、经加氢处理的热裂化瓦斯油、经加氢处理的热裂化煤油、经加氢处理的焦化柴油、经加氢处理的焦化瓦斯油、经加氢处理的焦化煤油、加氢裂化柴油、加氢裂化瓦斯油、加氢裂化煤油、气转液柴油、气转液煤油、气转液真空瓦斯油、经加氢处理的植物油、脂肪酸甲酯、非经加氢处理的直馏柴油、非经加氢处理的直馏煤油、非经加氢处理的直馏瓦斯油和衍生自低硫原油板岩、气转液蜡和其它气转液烃的任何馏出物、非经加氢处理的循环油、非经加氢处理的流体催化裂化油浆、非经加氢处理的热解瓦斯油、非经加氢处理的裂化轻瓦斯油、非经加氢处理的裂化重瓦斯油、非经加氢处理的热解轻瓦斯油、非经加氢处理的热解重瓦斯油、非经加氢处理的热解馏出物(例如,煤油和/或柴油)、非经加氢处理的热解残渣、非经加氢处理的热裂化残渣、非经加氢处理的热裂化重馏出物、非经加氢处理的焦化重馏出物、非经加氢处理的真空瓦斯油、非经加氢处理的焦化柴油、非经加氢处理的焦化瓦斯油、非经加氢处理的焦化真空瓦斯油、非经加氢处理的热裂化真空瓦斯油、非经加氢处理的热裂化柴油、非经加氢处理的热裂化瓦斯油、如经加氢处理的植物油、经加氢处理的妥尔油等经加氢处理的脂肪或油、脂肪酸甲酯、第1组疏松石蜡、润滑油芳香族提取物、脱沥青油、大气塔底、真空塔底、蒸汽裂化器焦油、衍生自低硫原油板岩、LSFO、RSFO、其它LSFO/RSFO共混物原料的任何残余材料。

[0130] 在用于形成燃料油产物或燃料油共混物组分的各个方面,共混的产物可以含有1.0vol%至50vol%、或10vol%或更多至50vol%、或20vol%至50vol%、或1.0vol%至40vol%、或10vol%至40vol%、或20vol%至40vol%、或1.0vol%至30vol%、或10vol%至

30vol %、或1.0vol %至20vol %的异链烷烃共混的组分和/或异烯烃共混的组分。在一些方面,共混的产物可以含有1.0vol %至50vol %、或10vol %或更多至50vol %、或20vol %至50vol %、或1.0vol %至40vol %、或10vol %至40vol %、或20vol %至40vol %、或1.0vol %至30vol %、或10vol %至30vol %、或1.0vol %至20vol %的异链烷烃共混的组分。在一些方面,共混的产物可以含有1.0vol %至50vol %、或10vol %或更多至50vol %、或20vol %至50vol %、或1.0vol %至40vol %、或10vol %至40vol %、或20vol %至40vol %、或1.0vol %至30vol %、或10vol %至30vol %、或1.0vol %至20vol %的异烯烃共混的组分。

[0131] 在涉及形成船用瓦斯油或船用瓦斯油共混组分的方面,共混的产物可以含有1.0vol %或更多、或10vol %或更多、或20vol %或更多、或30vol %或更多、或40vol %或更多、或60vol %或更多、或75vol %或更多的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分,如至多99vol %或可能仍更高。在一些方面,此类共混的产物可以包含1.0vol %至40vol %、或1.0vol %至20vol %、或10vol %至40vol %、或10vol %至20vol %、或20vol %至40vol %的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分。在其它方面,此类共混的产物可以包含1.0vol %至99vol %、或1.0vol %至95vol %、或1.0vol %至80vol %、或1.0vol %至60vol %、或20vol %至99vol %、或20vol %至95vol %、或20vol %至80vol %、或40vol %至99vol %、或40vol %至95vol %、或40vol %至80vol %、或40vol %至60vol %、或60vol %至99vol %、或60vol %至95vol %、或60vol %至80vol %、或75vol %至99vol %的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分。在仍其它方面,此类共混的产物可以包含20vol %至80vol %、或20vol %至60vol %、或20vol %至40vol %、或40vol %至80vol %、或40vol %至60vol %、或60vol %至80vol %的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分。

[0132] 在一些方面,所得共混的产物可以包含出乎意料的高含量的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃。在此类方面,所得共混的产物可以含有6.0wt %或更多、或10wt %或更多、或15wt %或更多、或20wt %或更多的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃,如至多40wt %或可能仍更高。另外地或可替代地,在一些方面,所得共混的产物可以包含出乎意料的高含量的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃。在此类方面,所得共混的产物可以包含6.0wt %或更多、或10wt %或更多的C₁₂异链烷烃和/或异烯烃,如至多20wt %或可能仍更高。

[0133] 在一些方面,所得共混的产物可以具有出乎意料的高含量的C₉烃。在此类方面,所得共混的产物可以含有5.0wt %或更多、或10wt %或更多、或15wt %或更多的C₉烃,如至多25wt %或可能仍更高。

[0134] 在涉及船用燃料油或船用燃料油共混物组分的各个方面,所得共混的产物在15°C下的密度可以为0.850g/cm³至0.980g/cm³、或0.850g/cm³至0.950g/cm³、或0.850g/cm³至0.900g/cm³、或0.875g/cm³至0.980g/cm³、或0.875g/cm³至0.950g/cm³、或0.900g/cm³至0.980g/cm³、或0.900g/cm³至0.950g/cm³、或0.925g/cm³至0.980g/cm³、或0.925g/cm³至0.950g/cm³。另外地或可替代地,所得共混的产物的闪点可以为60°C或更高、或70°C或更高、或80°C或更高,如至多180°C或可能仍更高。

[0135] 在涉及船用瓦斯油或船用瓦斯油共混物组分的各个方面,所得共混的产物在15°C下的密度可以为0.760g/cm³至0.855g/cm³、或0.760g/cm³至0.825g/cm³、或0.760g/cm³至0.810g/cm³、或0.760g/cm³至0.800g/cm³、或0.775g/cm³至0.825g/cm³、或0.775g/cm³至0.810g/cm³、或0.775g/cm³至0.800g/cm³、或0.790g/cm³至0.825g/cm³、或0.790g/cm³至

0.855g/cm³、或0.800g/cm³至0.855g/cm³、或0.815g/cm³至0.855g/cm³、或0.800g/cm³至0.825g/cm³。另外地或可替代地,所得共混的产物的闪点可以为43°C或更高、或50°C或更高、或60°C或更高,如至多120°C或可能仍更高。

[0136] 在各个方面,异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分相对于其它类型的共混物组分可以具有有利的冷流性质。在所得共混的产物包含a) 10vol %或更多的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分,和b) 50vol %或更多的常规和/或矿物共混物组分的方面,所得共混的产物的浊点可以比常规和/或矿物共混物组分的浊点低10°C或更多、或15°C或更多、或20°C或更多,如低至多60°C或可能仍更多。在所得共混的产物包含a) 10vol %或更多的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分,和b) 40vol %或更多的合成组分(不同于异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分)的方面,所得共混的产物的浊点可以比生物衍生组分的浊点低10°C或更多、或15°C或更多、或20°C或更多,如低至多60°C或可能仍更多。在一些方面,所得共混的产物的浊点可以为6°C或更低、或0°C或更低、或-6°C或更低、或-12°C或更低,如低至-30°C或可能仍更低。

[0137] 在涉及燃料油或燃料油共混物组分的各个方面,所得共混的产物在50°C下的运动粘度可以为200cSt或更低、或100cSt或更低、或50cSt或更低、或20cSt或更低、或10cSt或更低,如低至1.0cSt或可能仍更低。在一些方面,所得共混的产物在50°C下的运动粘度可以为20cSt至100cSt、或20cSt至50cSt。在涉及船用瓦斯油或船用瓦斯油共混物组分的各个方面,所得共混的产物在40°C下的运动粘度可以为2.0cSt至6.0cSt、或2.0cSt至5.0cSt、或3.0cSt至6.0cSt、或3.0cSt至5.0cSt。

[0138] 在一些方面,所得共混的产物的所计算的碳芳香性指数(CCAI)可以为780至820、或790至810、或800至820。

[0139] 在涉及燃料油或燃料油共混物组分的一些方面,异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分相对于其它类型的共混物组分可以具有有利的所估计的十六烷数。在10vol %或更多的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与50vol %或更多的常规燃料油和/或矿物燃料油共混的方面,所得共混的产物的所估计的十六烷数可以高于常规燃料油和/或矿物燃料油的所估计的十六烷数。在10vol %或更多的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与40vol %或更多的生物衍生组分(不同于异链烷烃和/或异烯烃共混物组分)共混的方面,所得共混的产物的所估计的十六烷数可以高于生物衍生组分的所估计的十六烷数。

[0140] 在涉及燃料油的一些方面,异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分相对于其它类型的共混物组分可以具有有利的所估计的能量含量。在10vol %或更多的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与50vol %或更多的常规燃料油和/或矿物燃料油共混的方面,所得共混的产物的能量含量可以高于常规燃料油和/或矿物燃料油的能量含量。在10vol %或更多的异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分与40vol %或更多的生物衍生组分(不同于异链烷烃和/或异烯烃共混物组分)共混的方面,所得共混的产物的能量含量可以高于生物衍生组分的能量含量。

[0141] 在各个方面,异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分可以有助于降低所得共混物的硫含量。因为异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分通常具有小于100wppm的硫(或小于50wppm,如低至基本上不含硫),此类共混物组分可以抵消共混物的其它组分

中的更高硫含量。在一些方面,所得共混的产物的硫含量可以为5000wppm或更低、或2500wppm或更低、或1000wppm或更低、或500wppm或更低,如低至10wppm或可能仍更低。注意,在共混的产物仅包含与合成(例如,生物衍生、费托)共混物组分混合的异链烷烃/异烯烃共混物组分的方面,可以实现低硫含量,如100wppm或更低、或10wppm或更低的硫含量,如低至基本上不含硫(0.1wppm或更低)。

[0142] 在一些方面,所得共混的产物可以包含一种或多种常规VLSFO馏分、ULSFO馏分和/或船用瓦斯油(MGO)馏分的至少一部分。常规VLSFO、ULSFO或MGO在本文中被定义为根据ISO 8217(表1或表2)已经有资格作为VLSFO燃料、ULSFO燃料或MGO燃料的馏分。在此类方面,所得共混的产物可以包含1.0vol%至99vol%、或1.0vol%至90vol%、或1.0vol%至70vol%、或1.0vol%至50vol%、或1.0vol%至30vol%、或1.0vol%至10vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至90vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至90vol%、或30vol%至70vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至90vol%、或70vol%至99vol%、或70vol%至90vol%的常规柴油燃料馏分。

[0143] 在一些方面,所得共混的产物可以包含一种或多种矿物馏出物沸程馏分、真空瓦斯油沸程馏分和/或渣油沸程馏分的至少一部分。在此类方面,所得共混的产物可以包含1.0vol%至99vol%、或1.0vol%至90vol%、或1.0vol%至70vol%、或1.0vol%至50vol%、或1.0vol%至30vol%、或1.0vol%至10vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至90vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至90vol%、或30vol%至70vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至90vol%、或70vol%至99vol%、或70vol%至90vol%的一种或多种矿物馏分。

[0144] 在一些方面,所得共混的产物可以包含一种或多种合成馏分(不同于异链烷烃共混物组分和/或异烯烃共混物组分)的至少一部分,如生物衍生馏分和/或费托衍生馏分。在此类方面,所得共混的产物可以包含1.0vol%至99vol%、或1.0vol%至90vol%、或1.0vol%至70vol%、或1.0vol%至50vol%、或1.0vol%至30vol%、或1.0vol%至10vol%、或10vol%至99vol%、或10vol%至90vol%、或10vol%至70vol%、或10vol%至50vol%、或10vol%至30vol%、或30vol%至99vol%、或30vol%至90vol%、或30vol%至70vol%、或50vol%至99vol%、或50vol%至90vol%、或70vol%至99vol%、或70vol%至90vol%的馏分。

[0145] 注意,异链烷烃和/或异烯烃共混物组分可以与多种不同类型的馏分共混。例如,在一些方面,共混的产物可以包含常规馏分、矿物馏分和合成馏分中的两种或更多种(或三种或更多种)。

[0146] 在一些方面,在将组分共混在一起以形成船用燃料或燃料共混组分之后,出于任何方便的原因,可能期望进一步处理所得共混的产物,如通过对共混的产物进行加氢处理以减少或去除如硫、氮和氧等杂原子。

[0147] 异链烷烃流中的碳原子类型的分布以及相关的共混物组分和共混物

[0148] 在一些方面,根据该方法形成的异链烷烃流在异链烷烃流的烃内的碳原子类型分布不同于通过另一种方法形成的含异链烷烃的馏分的碳原子类型分布,如通过正链烷烃进料的异构化。碳原子类型的这种差异可以使用各种类型的核磁共振(NMR)分析来表征,包

含 ^1H NMR和 ^{13}C NMR。

[0149] ^1H NMR可以用于粗略表征样品中与 CH_3 基团(伯碳或末端碳)、 CH_2 基团(仲碳)和 CH 基团(叔碳)相对应的氢的量。这只是近似的表征,因为芳香族环的存在可以改变某些类型氢的共振位置。然而,芳香族环的这种影响对于所有类型的 ^1H NMR来说是普遍的,并且对于任何含有少于60wt%的芳香族化合物的样品, CH_3 基团、 CH_2 基团和 CH 基团的检测的数量的变化是最小的。因此, ^1H NMR可以用于以可重复的方式表征样品中的 CH_3 基团、 CH_2 基团和 CH 基团的含量。

[0150] 通常, ^1H NMR可以用于以下列方式表征样品中的 CH_3 基团、 CH_2 基团和 CH 基团的数量。基于峰位置, ^1H NMR通常可以将烃(或类烃)样品中的氢气表征为落入6种类型的基团之一:1)与芳香族环附接的氢;2)与作为烯烃键的一部分的碳附接的氢;3)与相对于芳香族环位于 α 的碳附接的氢(即,氢与第一碳附接,第一碳与作为芳香族环的一部分的第二碳附接);4)作为 CH_3 的一部分的氢;5)作为 CH_2 基团的一部分的氢,和6)作为 CH 基团的一部分的氢。然后可以整合与这6种类型的氢气相对应的峰。这提供了存在的每种类型的氢气的量的相对比率。然后,这些比率可以用于确定存在于样品中的对应类型的碳的相对百分比。具体地,对于与 CH_3 基团和 CH_2 基团附接的氢,存在的氢的量需要分别除以3或2,以便将通过NMR检测到的相对氢量转化为 CH_3 基团或 CH_2 基团的相对数量。

[0151] 在该讨论中,“ CH_3 基团”被定义为如基于 ^1H NMR确定的链烷烃/脂肪族 CH_3 基团。这通过整合与NMR谱中的峰相对应的氢峰来确定,所述氢峰与作为 CH_3 基团的一部分的氢相对应。注意,来自任何 CH_3 基团的氢不是该峰的一部分,其中 CH_3 基团的碳相对于芳香族环位于 α 或 β 位置中(例如, CH_3 是与芳香族环附接的甲基或乙基的一部分)。这里包含在 γ 位置中或更远处的芳香族环的侧链中的 CH_3 基团。因此,对于芳香族化合物的存在程度,基于 ^1H NMR检测到的 CH_3 基团的量可能略低于 CH_3 基团的实际含量。然而,对于芳香族化合物含量小于60wt%的样品,这是小误差。因此,在该讨论中,对样品中 CH_3 基团的引用被定义为如通过 ^1H NMR检测到的 CH_3 基团,而没有试图基于由于芳香族化合物的存在而导致的这种可能的计数不足的误差来校正NMR值。

[0152] 在该讨论中,“ CH_2 基团”被定义为如基于 ^1H NMR确定的链烷烃/脂肪族 CH_2 基团。这通过整合与NMR谱中的峰相对应的氢峰来确定,所述氢峰与作为 CH_2 基团的一部分的氢相对应。注意,来自相对于芳香族环位于 α 或 β 的任何 CH_2 基团的氢不是该峰的一部分。另外地,来自相对于芳香族环位于 β 的 CH_3 基团的氢也包含在该峰中。因此,对于芳香族化合物的存在程度,基于 ^1H NMR检测到的 CH_2 基团的量可能略低于、略高于或等于 CH_2 基团的实际含量。然而,对于芳香族化合物含量小于60wt%的样品,这是小误差。因此,在该讨论中,对样品中 CH_2 基团的引用被定义为如通过 ^1H NMR检测到的 CH_2 基团,而没有试图基于由于芳香族化合物的存在而导致的可能的计数不足的和/或过度计数的误差来校正NMR值。注意,作为环烷烃环的一部分的 CH_2 基团包含在 CH_2 NMR峰中。

[0153] 在该讨论中,“ CH 基团”被定义为如基于 ^1H NMR确定的链烷烃/脂肪族 CH 基团。这通过整合与NMR谱中的峰相对应的氢峰来确定,所述氢峰与作为 CH 基团的一部分的氢相对应。如上所述,与芳香族环直接附接的任何氢不包含在该峰中。另外地,注意,来自相对于芳香族环位于 α 或 β 的任何 CH 基团的氢不是该峰的一部分。进一步地,来自相对于芳香族环位于 β 的 CH_2 基团的氢也包含在该峰中。因此,对于芳香族化合物的存在程度,基于 ^1H NMR检测到的

CH基团的量可能略低于、略高于或等于CH基团的实际含量。然而,对于芳香族化合物含量小于60wt %的样品,这是小误差。因此,在该讨论中,对样品中CH基团的引用被定义为如通过 ^1H NMR检测到的链烷烃/脂肪族CH基团,而没有试图基于由于芳香族化合物的存在而导致的可能的计数不足的和/或过度计数的误差来校正NMR值。注意,作为环烷烃环的一部分的CH基团包含在CH NMR峰中。

[0154] 在各个方面,异链烷烃流(例如,图1-5中讨论的异链烷烃流)的 CH_3 基团(如基于 ^1H NMR确定的)与 CH_2 基团(如基于 ^1H NMR确定的)的比率可以为1.01至1.35、或1.01至1.25、或1.10至1.35、或1.10至1.25。通过将异链烷烃流的至少一部分(也被称为异链烷烃共混物组分)与另一馏分共混,可以形成 CH_3 基团与 CH_2 基团(两者如基于 ^1H NMR确定的)的比率为1.01至2.30、或1.01至2.00、或1.01至1.80、或1.01至1.50、或1.01至1.15、或1.36至2.30、或1.36至2.00、或1.36至1.80、或1.70至2.30的所得共混物。注意, CH_3 与 CH_2 基团的比率可以根据与异链烷烃共混物组分共混的馏分的类型而变化。例如,将异链烷烃共混物组分与矿物喷气沸程馏分、矿物馏出物沸程馏分或费托馏分和/或具有高正链烷烃含量的馏分共混,将倾向于得到具有更低比率的共混物。相比之下,将异链烷烃共混物组分与在催化脱蜡/异构化过程中高度异构化的馏分共混,将倾向于得到具有更高比率的共混物。

[0155] 除了表征全样品的氢气之外, ^{13}C NMR还用于表征各种样品的 C_{12} 馏分的季碳含量。对于这种类型的测量,气相色谱法可以用于将存在于样品中的 C_{12} 化合物与剩余的烃分离。可以用于形成 C_{12} 馏分的直接方法是正链烷烃(或直链烷烃)气相色谱仪方法。也就是说,对于具有足够解析的分离塔的合适的气相色谱仪,假定给定碳数的正链烷烃描绘出一个峰,在所述峰之上,可以假定物种以包括下一个更高碳数的正链烷烃峰的碳数。例如,在正癸烷与正十一烷的峰之间洗脱的材料的所有峰被假定为 C_{11} 物种。

[0156] 然后可以使用 ^{13}C NMR表征所得 C_{12} 馏分。已经发现,相对于通过正链烷烃的催化异构化制备的馏分,根据本文所描述的方法制备的异链烷烃共混物组分的 C_{12} 馏分可以具有出乎意料的低季碳含量。在此类方面,异链烷烃共混物组分的 C_{12} 馏分的季碳含量可以为存在于 C_{12} 馏分中的总碳的1.5%或更少、或1.4%或更少、或1.3%或更少,如低至1.0%或可能仍更低。

[0157] 除非另外指明,否则用于本说明书和相关权利要求书中的所有表示成分、如分子量等性质、反应条件等的量的数字理解为在所有情况下通过术语“约”修饰。因此,除非有相反地指示,否则在以下说明书和所附权利要求中阐述的数值参数是可以根据寻求通过本发明的化身获得的期望性质而改变的近似值。最低限度地,并且不试图限制等效物原则对权利要求书范围的应用,每一个数值参数都应至少根据所报告的有效数字的数量并且通过应用一般四舍五入技术来解释。

[0158] 本文呈现了结合一个或多个发明元素的一个或多个说明性化身。为了清楚起见,在本申请中没有描述或示出物理实施方案的所有特征。应当理解,在结合本发明的一个或多个元素的物理实施例的开发中,必须做出许多特定于实施方案的决定来实现开发者的目标,如符合系统相关、商业相关、政府相关和其它约束,这些约束随实施方案和时间而变化。虽然开发者的努力可能是耗时的,但对于受益于本公开的本领域普通技术人员来说这种努力将是例行任务。

[0159] 虽然本文按照“包括”各种组分或步骤来描述组合物和方法,但是所述组合物和方法

法还可以“基本上由各种组分和步骤组成”或“由各种组分和步骤组成”。

[0160] 另外的实施例

[0161] 实施例1.一种用于产生柴油沸程组合物的方法,所述方法包括:在包括串联反应器和脱轻塔的第一烯烃低聚单元中将乙烯流低聚成C4+烯烃流,其中所述C4+烯烃流含有不大于10wt%的在第一低聚中合并的甲烷、乙烯和乙烷;并且其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气;在第二低聚单元中将所述C4+烯烃流和丙烯/C4+烯烃流低聚以产生异烯烃流;其中所述异烯烃流的至少一部分用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol%至75vol%的异烯烃共混物组分,所述异烯烃共混物组分源自所述异烯烃流,所述异烯烃流含有80wt%或更多的异烯烃;20vol%至99vol%的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

[0162] 实施例2.根据实施例1所述的方法,其中所述C4+烯烃流含有不大于5wt%的合并的甲烷、乙烯和乙烷。

[0163] 实施例3.根据实施例1至2中任一项所述的方法,其中所述C4+烯烃流含有不大于2000wppm的合并的甲烷、乙烯和乙烷。

[0164] 实施例4.根据实施例1至3中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于5wppm的一氧化碳和氢气。

[0165] 实施例5.根据实施例1至4中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有至少50wt%的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于1wppm的一氧化碳和氢气。

[0166] 实施例6.根据实施例1至5中任一项所述的方法,其进一步包括:用氢气作为处理气体对所述异烯烃流进行加氢处理,以产生烯烃含量不大于10wt%的异链烷烯烃流。

[0167] 实施例7.根据实施例1至6中任一项所述的方法,其中所述C4+烯烃流和所述丙烯/C4+烯烃流在第二低聚之前合并。

[0168] 实施例8.根据实施例1至7中任一项所述的方法,其中所述第一低聚单元利用均相催化,并且其中所述第二低聚单元利用非均相催化剂。

[0169] 实施例9.根据实施例1至9中任一项所述的方法,其中所述第二低聚使未低聚的C4+烯烃流的一部分再循环以使其再次通过所述第二低聚。

[0170] 实施例10.根据实施例1至9中任一项所述的方法,其进一步包括:将甲醇转化为烯烃以产生原始烯烃流;其中所述原始烯烃流包括乙烯、丙烯和C4+烯烃,其中所述原始烯烃流中的所有烯烃的至少10wt%是乙烯,并且进一步含有各自至少1000wppm的甲烷和乙烷,以及各自至少100wppm的一氧化碳和氢气;以及将所述原始烯烃流分离以从所述原始烯烃流中去除氢气、一氧化碳、丙烯和C4+烯烃,并产生所述乙烯流。

[0171] 实施例11.根据实施例10所述的方法,其中所述乙烯流含有存在于所述原始烯烃流中的所述乙烷的至少90%。

[0172] 实施例12.根据实施例10所述的方法,其中所述甲醇是通过使用硅铝磷酸盐催化剂、铝硅酸盐催化剂或蒸汽裂化转化为烯烃的。

[0173] 实施例13.一种用于产生柴油沸程组合物的方法,所述方法包括:提供原始烯烃

流,所述原始烯烃流包括乙烯、丙烯和C4+烯烃,其中所述原始烯烃流中的所有烯烃的至少10wt %是乙烯,并且进一步含有各自至少1000wppm的甲烷和乙烷,以及各自至少100wppm的一氧化碳和氢气;使所述原始烯烃流经受分离操作以从所述原始烯烃流中去除氢气、一氧化碳、丙烯和C4+烯烃,并产生含有至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于20wppm的一氧化碳和氢气的乙烯流,其中所述原始烯烃流中的所有乙烯的至少95wt %在所述乙烯流中被回收;向包括一个或多个串联反应器和脱轻塔的第一烯烃低聚单元提供所述乙烯流的至少一部分,以在单次通过所述串联反应器时将所述乙烯流中含有的所述乙烯的至少90 %转化为含有不大于10wt %的合并的甲烷、乙烯和乙烷的第二C4+烯烃流;以及向第二烯烃低聚单元提供从所述原始烯烃流中去除的所述丙烯和所述C4+烯烃中的每一种的至少一部分以及所述第二C4+流的至少一部分以产生异烯烃流;其中所述异烯烃流的至少一部分用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol %至75vol %的异烯烃共混物组分,所述异烯烃共混物组分源自所述异烯烃流,所述异烯烃流含有80wt %或更多的异烯烃;20vol %至99vol %的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

[0174] 实施例14.根据实施例13所述的方法,其中所述C4+烯烃流含有不大于5wt %的合并的甲烷、乙烯和乙烷。

[0175] 实施例15.根据实施例13至14中任一项所述的方法,其中所述C4+烯烃流含有不大于2000wppm的合并的甲烷、乙烯和乙烷。

[0176] 实施例16.根据实施例13至15中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于5wppm的一氧化碳和氢气。

[0177] 实施例17.根据实施例13至16中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有至少50wt %的乙烯、至少2000wppm的乙烷、不大于1000wppm的甲烷以及各自不大于1wppm的一氧化碳和氢气。

[0178] 实施例18.根据实施例13至17中任一项所述的方法,其进一步包括用氢气作为处理气体使所述异烯烃流的至少一部分经受加氢处理过程,以产生烯烃含量不大于10wt %的异链烷烃流。

[0179] 实施例19.根据实施例18所述的方法,进一步地其中所述异烯烃共混物组分的至少一部分、源自所述异链烷烃流的异链烷烃共混物组分或其组合用于产生所述柴油沸程组合物,所述柴油沸程组合物包括:1.0vol %至75vol %的共混物组分,所述共混物组分包括所述异链烷烃共混物组分、所述异烯烃共混物组分或其组合,含有80wt %或更多的合并的异链烷烃和异烯烃;20vol %至99vol %的矿物馏出物沸程馏分;以及40或更高的十六烷数以及比所述矿物馏出物沸程馏分的浊点低至少5.0°C的浊点。

[0180] 实施例20.根据实施例13至19中任一项所述的方法,其中所述乙烯流含有存在于所述原始烯烃流中的所述乙烷的至少90 %。

[0181] 实施例21.根据实施例13至20中任一项所述的方法,其中所述分离操作包括:从所述原始烯烃流中分离丙烯和C4+的脱甲烷塔蒸馏塔;以及从所述原始烯烃流中分离甲烷、氢气和一氧化碳以产生所述乙烯流的脱甲烷塔蒸馏塔。

[0182] 实施例22.根据实施例21所述的方法,其进一步包括:在所述分离操作中的另外的

蒸馏塔,其中所述丙烯与C4+烯烃分离,并且然后进一步与丙烷和类似或更低挥发性的组分分离。

[0183] 实施例23.根据实施例13至22中任一项所述的方法,其中所述第一低聚单元利用均相催化剂,并且其中所述第二低聚单元利用非均相催化剂。

[0184] 实施例24.根据实施例13至23中任一项所述的方法,其中所述第二低聚单元包括:串联反应器;输出所述异烯烃流的馏出物分馏塔;以及吹扫C4-烯烃的脱丁烷塔分馏塔。

[0185] 实施例25.根据实施例24所述的方法,其中所述馏出物分馏塔还输出C9-烯烃,其中的第一部分再循环到所述串联反应器,并且第二部分送至脱丁烷塔分馏塔;并且其中所述脱丁烷塔分馏塔还输出C5+烯烃,其中的第一部分再循环到所述串联反应器,并且对第二部分进行吹扫。

[0186] 实施例26.根据实施例24所述的方法,其中当进入所述第二低聚单元时,所述第二C4+流首先行进至所述馏出物分馏塔,而从所述原始烯烃流中去除的所述丙烯和所述C4+烯烃首先行进至所述串联反应器。

[0187] 实施例27.根据实施例13至26中任一项所述的方法,其进一步包括:将甲醇转化为烯烃以产生所述原始烯烃流。

[0188] 实施例28.根据实施例27所述的方法,其中所述甲醇是通过使用硅铝磷酸盐催化剂、铝硅酸盐催化剂或蒸汽裂化转化为烯烃的。

[0189] 为了便于更好地理解本发明的实施例,给出了以下优选或代表性实施例的实例。以下实例决不应理解为限制或限定本发明的范围。

[0190] 实例

[0191] 实例1-异链烷烃共混物组分中的碳链长度分布

[0192] 使用本文所描述的合成方法形成几种不同的异链烷烃共混物组分的样品。表1A示出了具有不同烃链长度的异链烷烃在所得异链烷烃共混物组分中的重量百分比。样品被称为IPB-1、IPB-2和IPB-3(用于异链烷烃共混物组分)。为了比较,代表性经加氢处理的植物油(HVO)样品中的异链烷烃碳链长度分布。HVO表示经过加氢处理和某种加氢异构化的植物油。尽管下表1A中未示出,但注意HVO样品也包含0.25wt%的C₇-异链烷烃组分,而IPB样品不包含C₈以下的组分。

[0193] 表1A-异链烷烃链长分布

[0194]

[wt%异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
HVO	0.42	0.49	0.72	0.89	0.83	2.28	8.66	63.16	0.76	0.30
IPB-1	0.4	5	8.7	16.1	31.6	18.7	14	3.8	1.8	
IPB-2	0.3	20	7.3	13.6	26.6	15.7	11.8	3.2	1.5	
IPB-3	0.2	12.6	12.6	14.3	22.8	18.6	13	4.3	1.6	

[0195] 如表1A中所示,超过70wt%的经加氢处理的植物油样品与C15-C18异链烷烃相对应。相比之下,IPB样品的异链烷烃链长分布在C12处达到峰值,同时仍保留少量但明显的C17-C20烃。

[0196] 表1B、1C、1D和1E示出了各种链长的异链烷烃的重量百分比,所述各种链长的异链烷烃将被掺入到包含70wt%(表1B)、50wt%(表1C)、30wt%(表1D)或10wt%(表1E)的异链烷烃共混物组分的共混的产物中。由于链长分布的峰值不同,即使向经加氢处理的植物油

中添加10wt %的异链烷烃(或异烯烃)共混物组分,也会导致所得共混的产物的异链烷烃链长分布的C₁₂-部分发生显著变化。

[0197] 表1B-70wt % IPB的共混物贡献

[wt % 异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
HVO	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.7	2.6	18.9	0.2	0.1
IPB-1	0.3	3.5	6.1	11.3	22.1	13.1	9.8	2.7	1.3	0.0
IPB-2	0.2	14.0	5.1	9.5	18.6	11.0	8.3	2.2	1.1	0.0
IPB-3	0.1	8.8	8.8	10.0	16.0	13.0	9.1	3.0	1.1	0.0

[0199] 表1C-50wt % IPB的共混物贡献

[wt % 异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
HVO	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	1.1	4.3	31.6	0.4	0.1
IPB-1	0.2	2.5	4.4	8.1	15.8	9.4	7.0	1.9	0.9	0.0
IPB-2	0.2	10.0	3.7	6.8	13.3	7.9	5.9	1.6	0.8	0.0
IPB-3	0.1	6.3	6.3	7.2	11.4	9.3	6.5	2.2	0.8	0.0

[0201] 表1D-30wt % IPB的共混物贡献

[wt% 异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
HVO	0.3	0.3	0.5	0.6	0.6	1.6	6.1	44.2	0.5	0.2
IPB-1	0.1	1.5	2.6	4.8	9.5	5.6	4.2	1.1	0.5	0.0
IPB-2	0.1	6.0	2.2	4.1	8.0	4.7	3.5	1.0	0.5	0.0

IPB-3	0.1	3.8	3.8	4.3	6.8	5.6	3.9	1.3	0.5	0.0
--------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0204] 表1E-10wt % IPB的共混物贡献

[wt % 异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
HVO	0.4	0.4	0.6	0.8	0.7	2.1	7.8	56.8	0.7	0.3
IPB-1	0.0	0.5	0.9	1.6	3.2	1.9	1.4	0.4	0.2	0.0
IPB-2	0.0	2.0	0.7	1.4	2.7	1.6	1.2	0.3	0.2	0.0
IPB-3	0.0	1.3	1.3	1.4	2.3	1.9	1.3	0.4	0.2	0.0

[0206] 相对于常规柴油样品,进行异链烷烃含量和链长的类似比较。表2A示出了常规柴油和三种不同IPB样品的异链烷烃含量。

[0207] 表2A-异链烷烃链长分布

[wt % 异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
柴油	0.00	0.08	0.40	0.39	0.20	2.83	8.49	2.84	1.33	0.24
IPB-1	0.4	5	8.7	16.1	31.6	18.7	14	3.8	1.8	0
IPB-2	0.3	20	7.3	13.6	26.6	15.7	11.8	3.2	1.5	0
IPB-3	0.2	12.6	12.6	14.3	22.8	18.6	13	4.3	1.6	0

[0209] 如表2A中所示,常规柴油样品含有相对较少的C₁₄-异链烷烃。C₁₃-C₁₄异链烷烃与小于3wt %的柴油样品相对应,而C₁₂-异链烷烃与小于1.1wt %的样品相对应。相比之下,IPB样品高度异构化,因此IPB样品中的95+wt %或更多的烃与异链烷烃相对应。因此,IPB样品包含15wt %或更多的C₁₃-C₁₄异链烷烃、22wt %或更多的C₁₂异链烷烃和30wt %或更多的C₁₁-异链烷烃。这为柴油共混物组分提供了出乎意料的链长分布。

[0210] 表2B、2C、2D和2E示出了各种链长的异链烷烃的重量百分比,所述各种链长的异链烷烃将被掺入到包含70vol% (表2)、50vol% (表3)、30vol% (表4)的异链烷烃共混物组分的共混的产物中,其中余量与柴油样品相对应。同样,向常规/矿物柴油馏分中添加至少至10wt%的异链烷烃(或异烯烃)共混物组分可能使得所得共混的产物中的C₁₂-支链烃含量显著变化。

[0211] 表2B-70wt% IPB的共混物贡献

[wt%异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
柴油	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.8	2.5	0.9	0.4	0.1
IPB-1	0.3	3.5	6.1	11.3	22.1	13.1	9.8	2.7	1.3	0.0
IPB-2	0.2	14.0	5.1	9.5	18.6	11.0	8.3	2.2	1.1	0.0
IPB-3	0.1	8.8	8.8	10.0	16.0	13.0	9.1	3.0	1.1	0.0

[0213] 表2C-50wt% IPB的共混物贡献

[wt%异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
柴油	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	1.4	4.2	1.4	0.7	0.1
IPB-1	0.2	2.5	4.4	8.1	15.8	9.4	7.0	1.9	0.9	0.0
IPB-2	0.2	10.0	3.7	6.8	13.3	7.9	5.9	1.6	0.8	0.0
IPB-3	0.1	6.3	6.3	7.2	11.4	9.3	6.5	2.2	0.8	0.0

[0215] 表2D-30wt% IPB的共混物贡献

[wt%异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
柴油	0.0	0.1	0.3	0.3	0.1	2.0	5.9	2.0	0.9	0.2
IPB-1	0.1	1.5	2.6	4.8	9.5	5.6	4.2	1.1	0.5	0.0
IPB-2	0.1	6.0	2.2	4.1	8.0	4.7	3.5	1.0	0.5	0.0
IPB-3	0.1	3.8	3.8	4.3	6.8	5.6	3.9	1.3	0.5	0.0

[0217] 表2E-10wt% IPB的共混物贡献

[wt%异链烷烃]	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14	C15/16	C17/18	C19/20	C21+
柴油	0.0	0.1	0.4	0.4	0.2	2.5	7.6	2.6	1.2	0.2
IPB-1	0.0	0.5	0.9	1.6	3.2	1.9	1.4	0.4	0.2	0.0
IPB-2	0.0	2.0	0.7	1.4	2.7	1.6	1.2	0.3	0.2	0.0
IPB-3	0.0	1.3	1.3	1.4	2.3	1.9	1.3	0.4	0.2	0.0

[0219] 实例2-柴油沸程共混物

[0220] 使用经验共混模型,与实例1中的IPB-1和IPB-2相对应的异链烷烃共混物组分与两种常规欧洲柴油燃料和两种生物衍生馏分组合使用,以产生基于各种馏分的模型共混的燃料。作为建模的输入,对IPB-1、IPB-2、满足EN 590的要求的两种不同柴油燃料(燃料在本文中被称为EPD-1和EPD-2)、来自实例1的经加氢处理的植物油和基于油菜籽甲醚的柴油沸程馏分(RME)进行了一系列测量。表3示出了各种馏分的测得的性质。

[0221] 表3-柴油共混物组分的测得的值

纯组分	IPB-1	IPB-2	EPD-1	EPD-2	RME	HVO
测试方法	-	-	-	-	-	-
十六烷数,值	48.2	47	54.2	51.2	-	-

密度, kg/m ³	767.0	758.0	831.8	842.9	860	784.8
多芳香族烃, 质量%	0	0	4.8	2.9	-	-
硫, mg/kg	0	0	8.8	5.9	5.0	0.0
闪点, °C	58.5	43.3	56.5	78	-	-
蒸馏E250, Vol%	80	90	46	29	-	-
蒸馏E350, Vol%	100	100	99	97	-	-
蒸馏T95, °C	284	272	336	343	-	-
浊点, °C	-80	-62	-10	-5	-	-
在40°C下的粘度, cSt	2.601	1.955	2.286	3.137	4.439	3.13

[0223] 如表3中所示, IPB-1和IPB-2样品的十六烷数介于47-49之间。这与十六烷数大于51的常规欧洲柴油样品形成对比。IPB-1和IPB-2样品的密度也低于表3中所示的任何其它馏分的密度。然而, IPB-1和IPB-2样品也提供了基本上低于常规欧洲柴油样品的浊点的浊点。注意, “蒸馏E250”和蒸馏E350”行分别是指是在250°C或350°C的温度下沸腾的馏分的体积。

[0224] 表3中的测得的值作用于制备一系列模型共混物的基础, 以形成潜在的柴油沸程燃料。表4示出了使用25wt%的IPB-1或IPB-2与75wt%的EPD-1或EPD-2的组合形成的共混物的模型共混物结果。

[0225] 表4-具有常规柴油的共混物

纯组分	25 wt% IPB-1 75 wt% EPD-1	25 wt% IPB-1 75 wt% EPD-2	25 wt% IPB-2 75 wt% EPD-1	25 wt% IPB-2 75 wt% EPD-2
测试方法	-	-	-	-
十六烷数, 值	51	52.7	50.7	52.4
密度, kg/m ³	815.6	823.9	813.4	821.7
多芳香族烃, 质量%	3.7	2.2	3.7	2.2
[0226] 硫, mg/kg	6.7	4.5	6.7	4.5
闪点, °C	57	70	52	59
蒸馏 E250, Vol%	55	42	55	44
蒸馏 E350, Vol%	99	98	99	98
蒸馏 T95, °C	331	338	331	338
浊点, °C	-27	-24	-27	-24
在 40°C下的粘度, cSt	2.34	2.98	2.20	2.21

[0227] 如表4中所示, 所有包含25wt%的异链烷烃共混物组分的建模共混物使得十六烷数大于50。另外地, 所得共混物中的每一种的浊点为-20°C或更低, 因此所得共混物的浊点比共混物中使用的常规柴油的浊点低15°C以上。

[0228] 表5示出了第二系列的模型共混物。在该系列模型共混物中, 前两种共混物包含与EPD-2的混合的更高百分比的IPB-2。后两种共混物包含IPB-1、EPD-2以及表3中所示的一种或两种生物衍生馏分。

[0229] 表5-异链烷烃共混物组分含量更高的共混物

[0230]	组分浓度	30% IPB-1、 70% EPD-2	44% IPB-1、 56% EPD-2	40% IPB-1、 20% RME、 40% EPD-2	33% IPB-1、20% RME、10% HVO、 37% EPD-2
	测试方法	-	-	-	-
	十六烷数, 值	52.4	50.8	51.9	54.4
	密度, kg/m ³	820	800	820	820
	多芳香族烃, 质量%	2.1	1.3	1.2	1.1
[0231]	硫, mg/kg	4.3	2.7	2.4	2.2
	闪点, °C	69	64	69	69
	蒸馏 E250, Vol%	45	60	43	38
	蒸馏 E350, Vol%	99	99	97	98
	蒸馏 T95, °C	336	302	343	343
	浊点, °C	-25	-31	-27	-26
	在 40°C 下的粘度, cSt	2.96	2.89	3.10	3.15

[0232] 如表5中所示, 异链烷烃共混物组分可以30wt %或更多、或40wt %或更多的量添加到常规柴油中, 同时仍提供在40°C下大于2.0cSt的运动粘度。关于包含生物衍生组分的后两种共混物, 注意生物衍生馏分通常具有差的浊点性质。尽管添加20wt %或30wt %的生物衍生材料, 但是IPB-1的添加仍能够将所得共混物的浊点降低至-27°C或-26°C, 以便所得共混物的浊点比共混物中包含的矿物/常规馏分的浊点低15°C以上。

[0233] 表6示出了另外的建模共混物, 其中异链烷烃共混物组分与表3中所示的生物衍生馏分中的一种或两种混合。

[0234] 表6-具有生物衍生馏分的共混物

[0235]	组分浓度	54% IPB-1、46% RME	50% IPB-1、50% HVO	40% IPB-1、20% RME、40% HVO
	测试方法	-	-	-
	十六烷数, 值	51.1	61.9	60.4
	密度, kg/m ³	820	776	797
	多芳香族烃, 质量%	0	0	0
	硫, mg/kg	2.5	0	2
	闪点, °C	68	62	66
	蒸馏 E250, Vol%	42	42	38
	蒸馏 E350, Vol%	99	100	98
	蒸馏 T95, °C	344	298	341
	浊点, °C	-31	-33	-30
	在 40°C 下的粘度, cSt	3.37	2.85	3.10

[0236] 如表6中所示, 由于生物衍生馏分的十六烷数更高, 可以将更大百分比的异链烷烃共混物组分添加到共混物产物中, 同时仍然达到51或更高的十六烷数。这也允许所得共混的产物的浊点为-30°C或更低, 这比用于共混物的任一生物衍生馏分的浊点低15°C以上。

[0237] 实例3-船用燃料共混物

[0238] 经验共混模型还用于产生模型共混物, 用于将异链烷烃共混物组分掺入到各种类型的船用燃料中。表7示出了IPB-1和IPB-2与可商购获得VLSFO的共混物。为了比较, 还提供了VLSFO的测得的性质, 以及来自ISO 8217表2的RMG 380 (VLSFO的类型) 的部分规格。

[0239] 表7-具有常规燃料油的共混物

[0240]

组分浓度	ISO 8217 表 2 (RMG380)	VLSFO (测得的)	20 wt% IPB-1、 80 wt% VLSFO	20 wt% IPB-2、 80 wt% VLSFO
在 15°C 下的密度 (g/mL)	最大值 0.991	0.9628*	0.9236	0.9218
KV50 (cSt)	最大值 380.00	217.3*	37.9	34.1
净能量含量 (MJ/kg)	-	41.49	41.95	41.96
所估计的十六烷数	-	20*	26	25
CCAI	最大值 870	830	814	814
硫 (ppm m/m)	最大值 5000	4700*	3919	3927
BMCi	-	64	52.9	52.4
TE	-	40*	40	40
BMCi-TE	-	20	13	12
MCR (wt%)	最大值 18.00	6.16*	5.1	5.1
倾点 (°C)	最大值 30	6.0*	-8.7	-9.0
闪点 (°C)	最小值 60	119*	83	66

[0241] *=VLSFO 的测得的值

[0242] 在表7中, 20wt% 的异链烷烃共混组分与VLSFO共混。据信这接近在所得共混物的溶液中维持VLSFO中较重芳香族核的相容性极限。基于建模结果, 向VLSFO中添加异链烷烃共混物组分为所得共混的产物提供了多种优点。首先, 共混的产物的估计的十六烷数增加。另外地, 共混的产物的倾点比VLSFO的倾点低10°C或更多。相对于VLSFO的硫含量, 异链烷烃共混物组分也降低了所得产物的硫含量。另外地, 在50°C下的运动粘度显著降低。最终, 所得共混的产物的闪点保持大于60°C。

[0243] 异链烷烃 (和/或异烯烃) 共混物组分也可以用于制备ULSF0燃料或燃料共混物组分。表8示出了将IPB-1或IPB-2与经加氢处理的真空渣油馏分共混的建模实例。还示出了纯经加氢处理的渣油 (HDP VR) 的测得的值, 以及HDME 50, 可商购获得的ULSF0的值。还提供了来自ISO 8217表2的RMD80燃料油的部分规格。

[0244] 表8-具有经加氢处理的真空渣油的共混物

[0245]

组分浓度	ISO 8217 表 2 (RMD80)	HDP VR	40 wt% IPB-1、60 wt% HDP VR	30 wt% IPB-2、70 wt% HDP VR	HDME50 (比较实例)
在 15°C 下的密度 (g/mL)	最大值 0.975	0.9754*	0.8920	0.9102	0.9082*
KV50 (cSt)	最大值 80.00	4300*	24.6	50.1	33.95*
所估计的十六烷数	-	43*	45	44	66*
CCAI	最大值 860	815	790	796	802*
硫 (ppm m/m)	最大值 1000	1360*	892	1020	720*
BMCI	-	64.0	41.7	46.6	42.0
TE	-	0	0	0	0
BMCI-TE	-	64	42	47	42*
MCR (wt%)	最大值 14.00	8.86*	5.8	6.6	0.35*
倾点 (°C)	最大值 30	24*	5.8	10.5	9*
闪点 (°C)	最小值 60	253*	73	61	178*

[0246] *=测得的值

[0247] 如表8中所示,将经加氢处理的真空渣油与30wt%或40wt%的异链烷烃共混物组分共混得到的共混的产物的密度、在50°C下的运动粘度和倾点值显著更低。这些降低使得共混的产物的密度、KV50和倾点值与可商购获得ULSF0相当。此外,将经加氢处理的渣油与异链烷烃共混物组分共混使得估计的十六烷数增加。注意可以将更高百分比的异链烷烃共混物组分(至多50wt%)添加到经加氢处理的真空渣油中。最后,即使异链烷烃共混物组分为40wt%(或更多),所得共混物的闪点为60°C或更高。

[0248] 异链烷烃共混物组分(和/或异烯烃共混物组分)与可再生馏分和矿物馏分两者的共混物也可以用于形成船用燃料油。表9示出了IPB-1与更高硫含量燃料油(经轻度加氢处理或未经加氢处理)的建模共混物。共混物中的一种与50wt%/50wt%的IPB-1和燃料油(F0)混合物相对应。另一种共混物包含35wt%IPB-1、50wt%的脂肪酸甲酯馏分和15wt%的燃料油。为了比较,提供了纯燃料油的测得的值,以及根据ISO 8217表2的RMA燃料油的一些规格。

[0249] 表9-具有燃料油和FAME的共混物

[0250]

组分浓度	ISO 8217 表 2 (RMA)	100% FO	35 wt% IPB-1、 50 wt% FAME、 15 wt% FO	50 wt% IPB-1、 50 wt% FO
在 15°C 下的密度 (g/mL)	最大值 0.920	0.9852*	0.8566	0.8761
KV50 (cSt)	最大值 10.00	318.5*	3.5	7.47
净能量含量 (MJ/kg)	-	约 40.5	约 39.9	约 42.2
所估计的十六烷数	-	约 15	19	32
CCAI	最大值 850	848	803	800
硫 (ppm m/m)	最大值 5000	8200*	1415	4611
BHCI	-	69.7	32.9	38.9
TE	-	11.5*	12	12
BHCI-TE	-	58	21	27
MCR (wt%)	最大值 2.50	10.32*	1.8	5.8
倾点 (°C)	最大值 0/6	9.0*	-4.5	-27.8
闪点 (°C)	最小值 60	129*	75	69

[0251] *=测得的值

[0252] 如表9中所示,如果异链烷烃共混物组分由可再生来源(如可再生甲醇来源)形成,则含有至多85wt%的可再生含量的共混物可以用于制备VLSFO燃料。另外地,如表9中的最终建模共混物所示,至多50wt%的异链烷烃共混物组分可以与燃料油混合,同时仍然维持BHCI值,这表明共混物对于将沥青质保留在溶液中是相容的。

[0253] 异链烷烃共混物组分(和/或异烯烃共混物组分)也可以用于形成与船用瓦斯油或船用瓦斯油共混组分相对应的共混的产物。表10示出了70wt%的IPB-1与30wt%的可商购获得MGO或30wt%的脂肪酸甲酯的建模共混物。提供了纯MGO的测得的值,以及根据ISO 8217表1的DMA船用瓦斯油的一些规格。

[0254] 表10-船用瓦斯油共混物

[0255]

组分浓度	ISO 8217 表 1 (DMA)	100% MGO	70 wt% IPB-1、 30 wt% MGO	70 wt% IPB-1、 30 wt% FAME
测试方法	-	-	-	-
十六烷数, 值	40 最小	*50	48.7	53.4
密度, kg/m ³	-	*855	793.1	801.6
硫, 质量%	最大值 1.00	*0.526	0.17	1.5 <wppm>
闪点, °C	43.0	*91.8	62	64
倾点, °C	报告	*9	-46	-24

[0256]

在 40°C 下的粘度, cSt	最小值 2.000 最大值 6.000	*5.42	3.20	3.02
------------------	------------------------	-------	------	------

[0257] *=测得的值

[0258] 如表10中所示,使用异链烷烃共混物组分形成MGO燃料或MGO燃料共混组分使得共混的产物在40°C下的运动粘度介于2.0与6.0之间,闪点大于50°C或大于60°C,并且倾点远低于0°C。另外地,使用异链烷烃共混物组分使得共混的产物具有降低的硫含量(或者如果

与可再生馏分共混,可能基本上不含硫)。十六烷数相对于可商购MGO有所降低,但仍远高于40。注意,MGO的规格基于十六烷指数,而不是十六烷数。然而,表10中所示的48.7和53.4的值足够高于40,当作为十六烷指数测量时,仍应满足所述标准。

[0259] 实例4-共混的组分的¹H NMR分析

[0260] 根据本文所描述的方法形成异链烷烃共混物组分IPB-1,其中通过烯烃低聚形成异烯烃共混物组分。然后将异烯烃共混物组分的一部分暴露于加氢处理条件下,使所述部分饱和,因此形成IPB-1样品。除了形成异链烷烃共混物组分之外,异烯烃共混物组分的另外两部分暴露于烯烃的部分饱和的条件,使得组分含有大约30wt %的烯烃/70wt %的链烷烃和70wt %的烯烃/30wt %的链烷烃。

[0261] 使用¹H NMR表征异烯烃共混物组分、异链烷烃共混物组分和两种部分饱和的组分,以表征CH₃基团与CH₂基团的比率,如由¹H NMR结果确定的。图6示出了¹H NMR分析的结果。在图6中,第一列数据与基本上完全饱和的异链烷烃共混物组分(IPB-1)的数据相对应。第二列和第三列示出了部分饱和的产物,而最后一列与由低聚过程制得的异烯烃共混物组分的数据相对应。

[0262] 如图6所示,异烯烃共混组分(在任何饱和之前)具有最高的CH₃基团与CH₂基团的比率。随着饱和增加,CH₃基团与CH₂基团的比率下降,其中异链烷烃共混物组分(IPB-1)的CH₃基团与CH₂基团的比率(如基于¹H NMR确定的)为1.18。

[0263] 为了与图6中所示的值进行比较,还使用¹H NMR表征了各种其它类型的馏分,以确定CH₃基团与CH₂基团的比率。表11示出了从这些各种其它类型的馏分中获得的值。在给出范围的情况下,这表明表征了多个不同的样品,其中范围与最小值和最大值相对应。

[0264] 表11-如通过¹H NMR确定的其它组分的CH₃/CH₂比率

[0265]	样品类型	CH ₃ 与CH ₂ 的比率
	JET A-1	0.75
	柴油	0.57-1.00
[0266]	瓦斯油	0.54
	主要是异链烷烃液体(通过催化异构化形成)	2.50-3.21
	主要是正链烷烃液体	0.24-0.33
	环烷烃液体(石油馏出物)	2.35
	费托液体	0.37

[0267] 如表11中所示,正链烷烃含量高的液体的CH₃与CH₂的比率往往远低于1.00。商业燃料产物的比率通常低于1.00,尽管高异链烷烃含量/低芳香族化合物含量的柴油可以接近1.00。含有高含量环烷烃的流体的CH₃与CH₂的比率高于2.30。类似地,具有高异链烷烃含量的馏分的CH₃与CH₂的比率高于2.30,其中异链烷烃含量通过催化异构化形成。

[0268] 实例5-季碳含量

[0269] 使用气相色谱仪分离IPB-1的样品以形成C₁₂馏分。使用¹³C NMR分析所得C₁₂馏分,以确定样品中季碳的含量。为了比较,在将来源暴露于深度催化异构化之后,C₁₂馏分也由两种其它矿物源形成。表12示出了C₁₂馏分的分析的结果。

[0270] 表12-C₁₂馏分的¹³C NMR分析

[0271]		C ₁₂ 比较编号1	C ₁₂ 比较编号2	来自IPB-1的C ₁₂
--------	--	-----------------------	-----------------------	-------------------------

平均碳数 (通过GC)	11.95	11.88	12.0
环烷烃含量	8	8	0
每个分子的分支数	2.97	2.39	2.78
季碳 (占碳总数的%)	1.64	1.77	1.35

[0272] 如表12中所示, C_{12} 馏分的季碳含量基本上低于其它馏分。对于两个比较样品, 相对于样品中的碳的总数, C_{12} 馏分的季碳含量大于1.60%, 而来自异链烷烃共混物组分的 C_{12} 馏分的季碳含量为1.60%或更低、或1.50%或更低、或1.40%或更低, 如低至1.20%或可能仍更低。

[0273] 因此, 本发明非常适用于实现所提到的目的和优点以及其内在的目的和优点。上文所公开的特定实例和配置仅是说明性的, 因为本发明可以以受益于本文中的教导的本领域技术人员显而易见的不同但等同的方式进行修改和实践。此外, 除了在下面的权利要求中所述的限制之外, 并不旨在对本文所示的构造或设计的细节进行限制。因此, 显然上文所公开的特定说明性实例可以改变、组合或修改, 并且所有此类变化均视为在本发明的范围和精神内。本文中说明性地公开的本发明可以适当地在不存在本文未具体公开的任何要素和/或本文公开的任何任选要素的情况下实践。虽然以“包含”、“含有”或“包括”各种组分或步骤描述了组合物和方法, 但组合物和方法也可以“基本上由各种组分或步骤组成”或“由各种组分或步骤组成”。上文所公开的所有数字和范围均可以相差一定量。每当公开具有下限和上限的数值范围时, 具体公开了落入所述范围内的任何数值和任何包含在内的范围。具体地, 本文所公开的每个值范围 (形式为“约a至约b”或相当地“约a至b”或相当地“约a-b”) 应被理解为列出涵盖在更广值范围内的每个数字和范围。而且, 除非专利权所有人另外明确和清楚地定义, 否则权利要求书中的术语具有其一般、普通的含义。此外, 如权利要求中使用的不定冠词“一个/一种 (a/an)”在本文中限定为意指其引入的要素中的一个或多个要素。

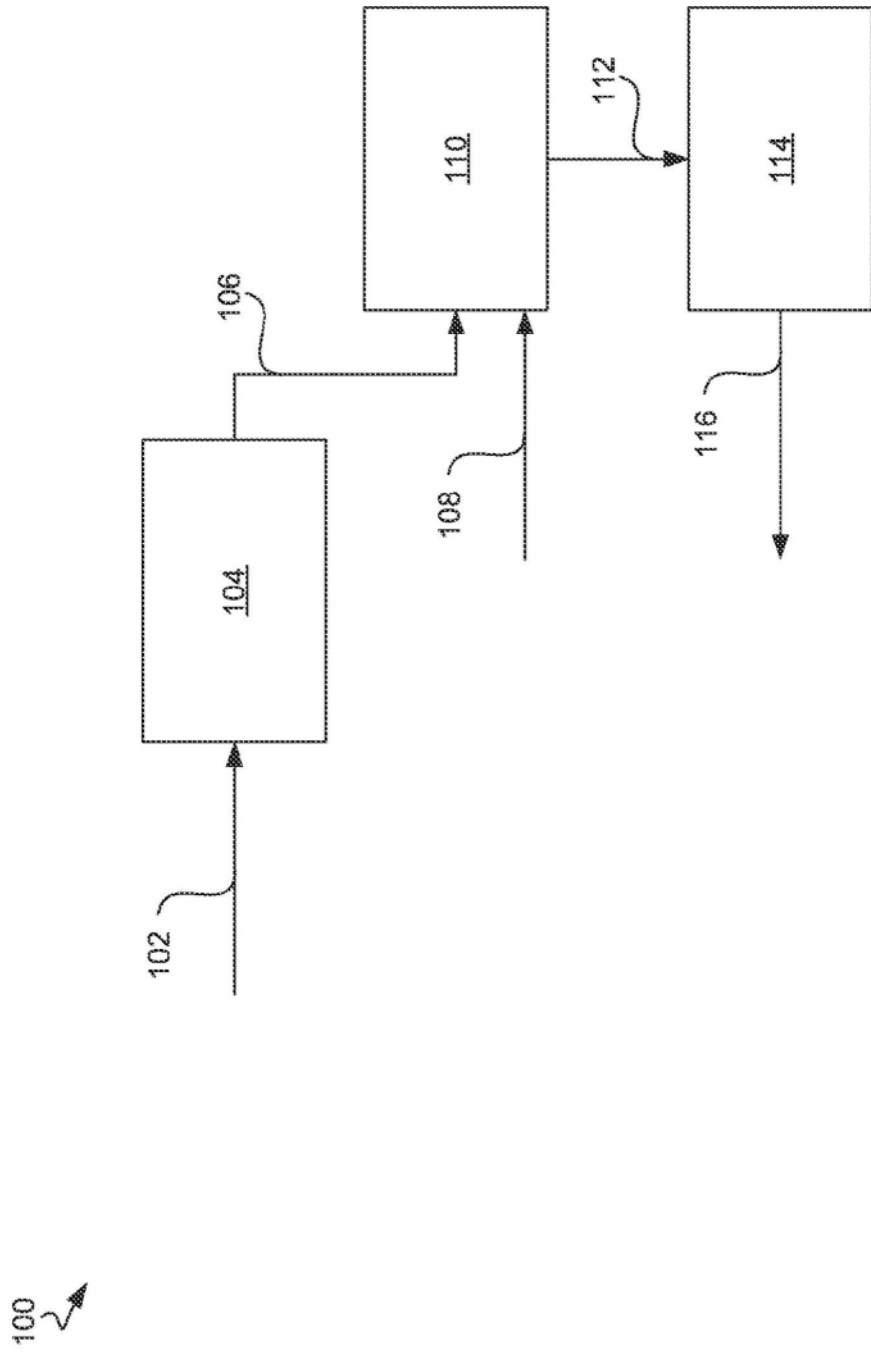


图1

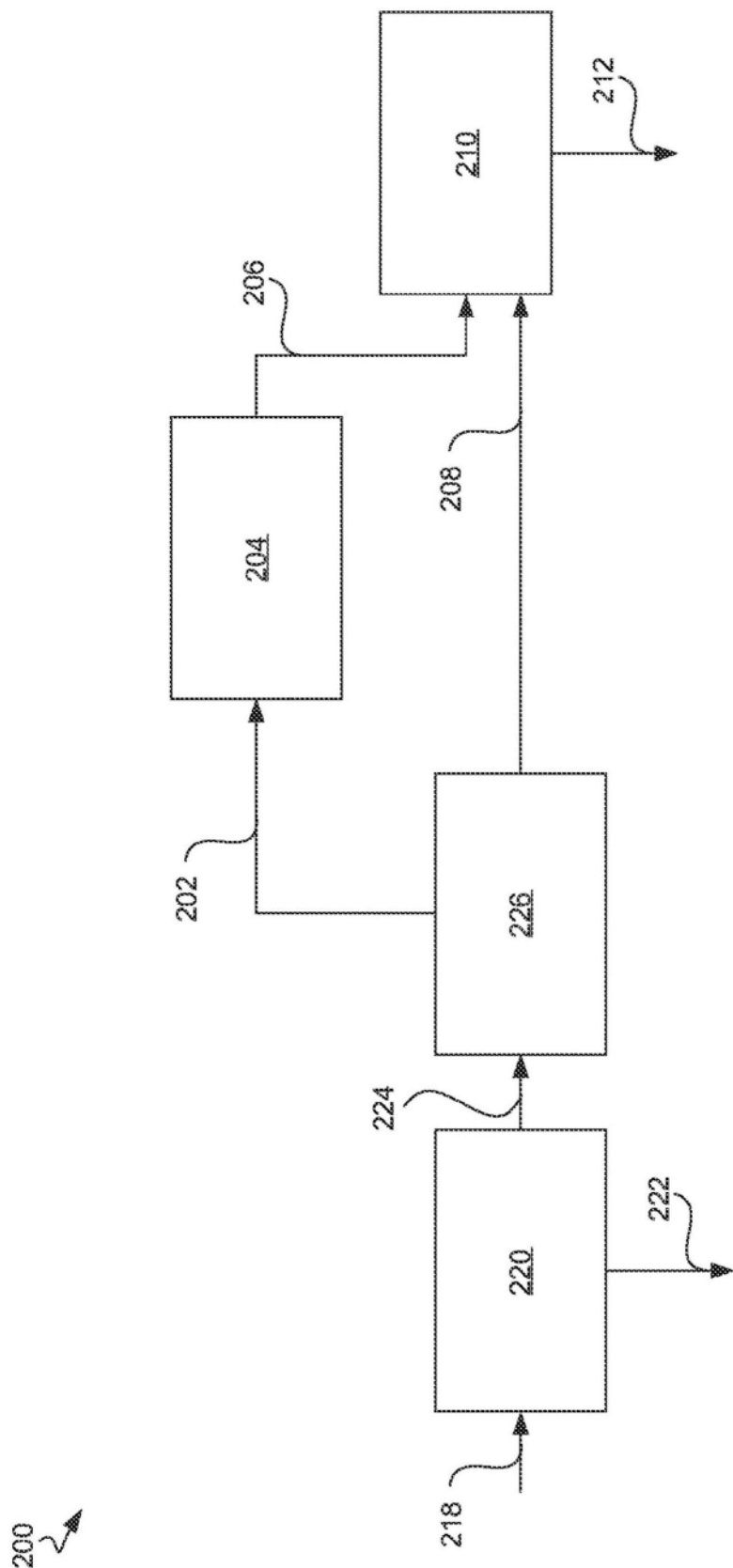


图2

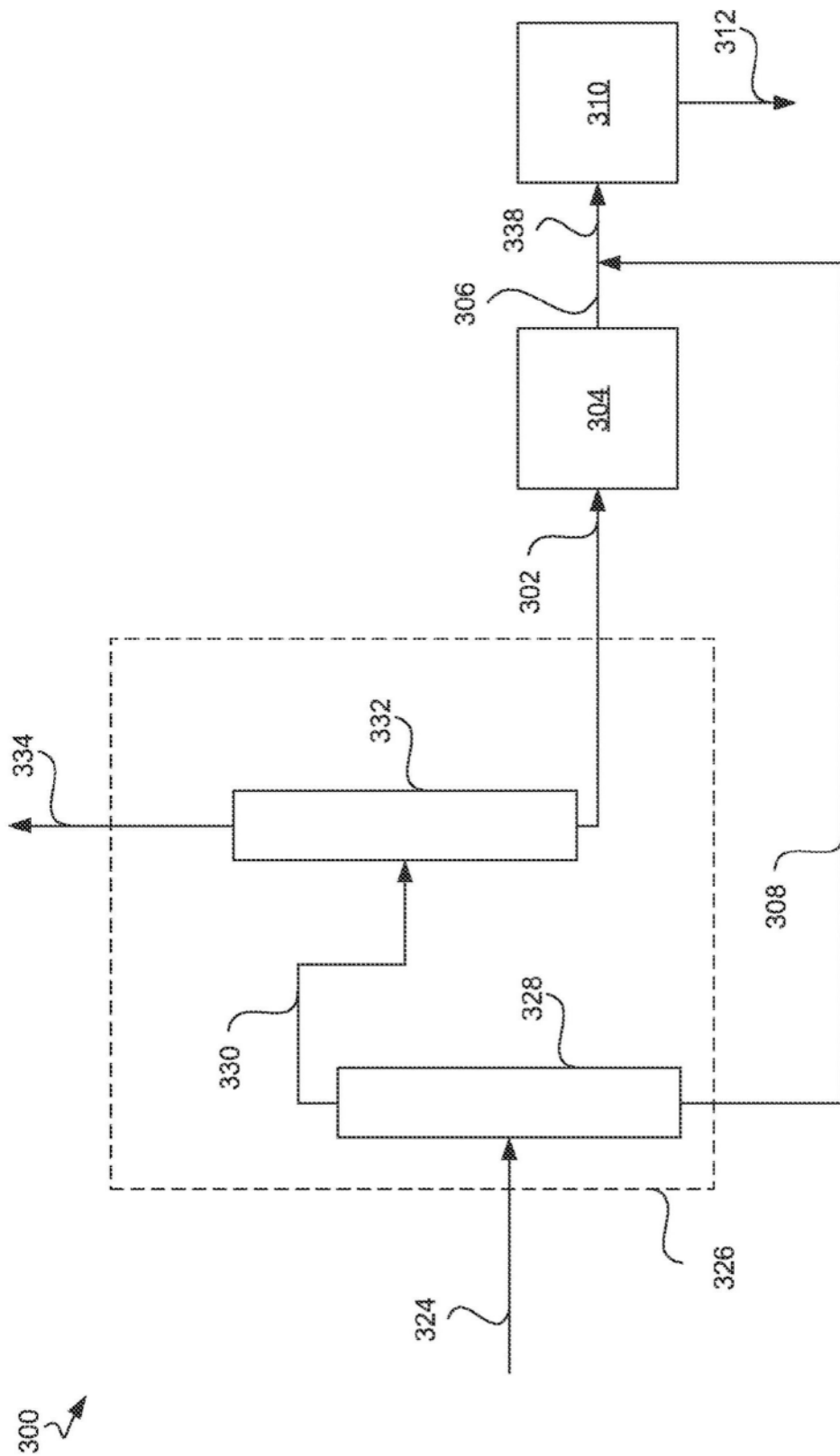


图3

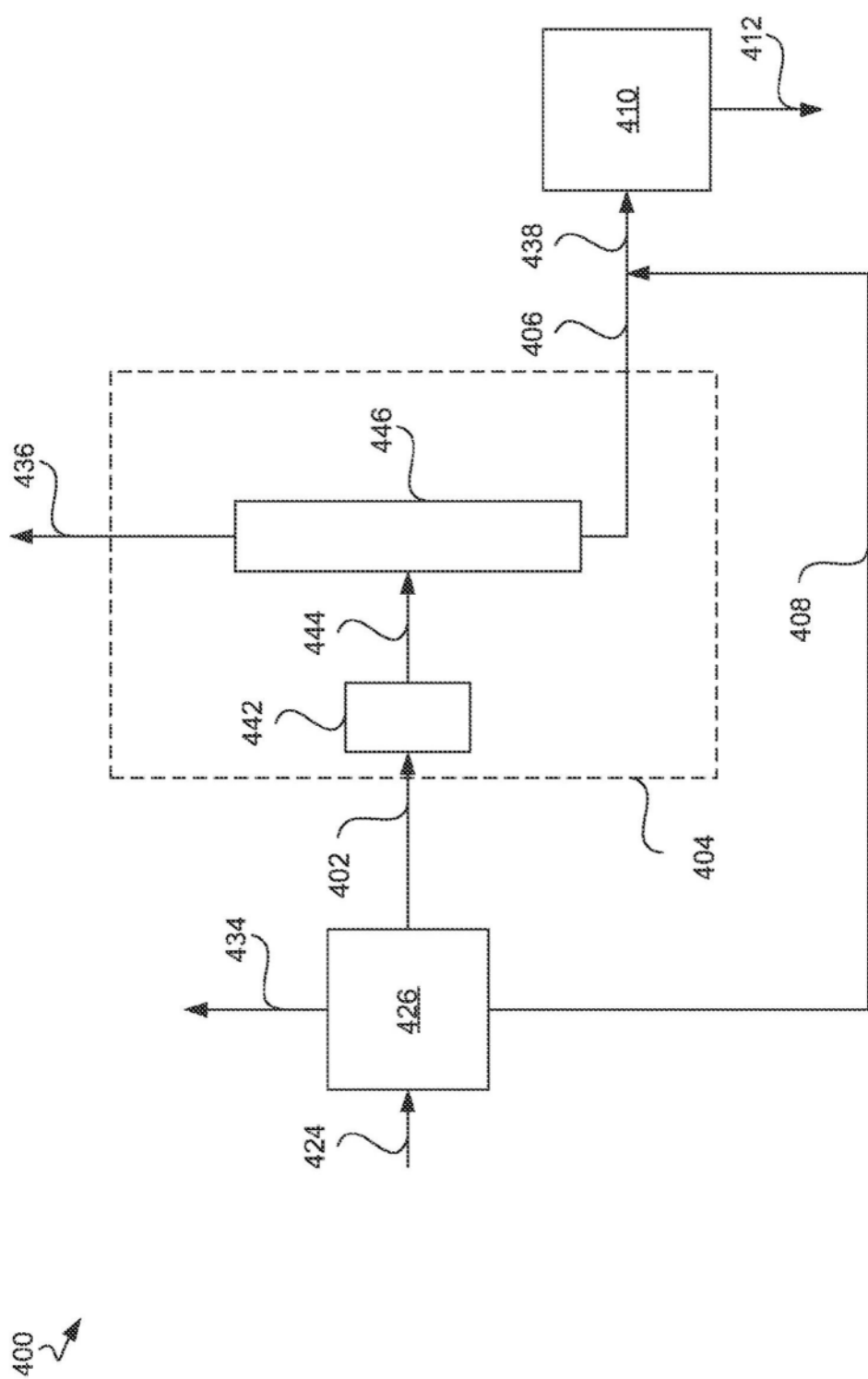


图4

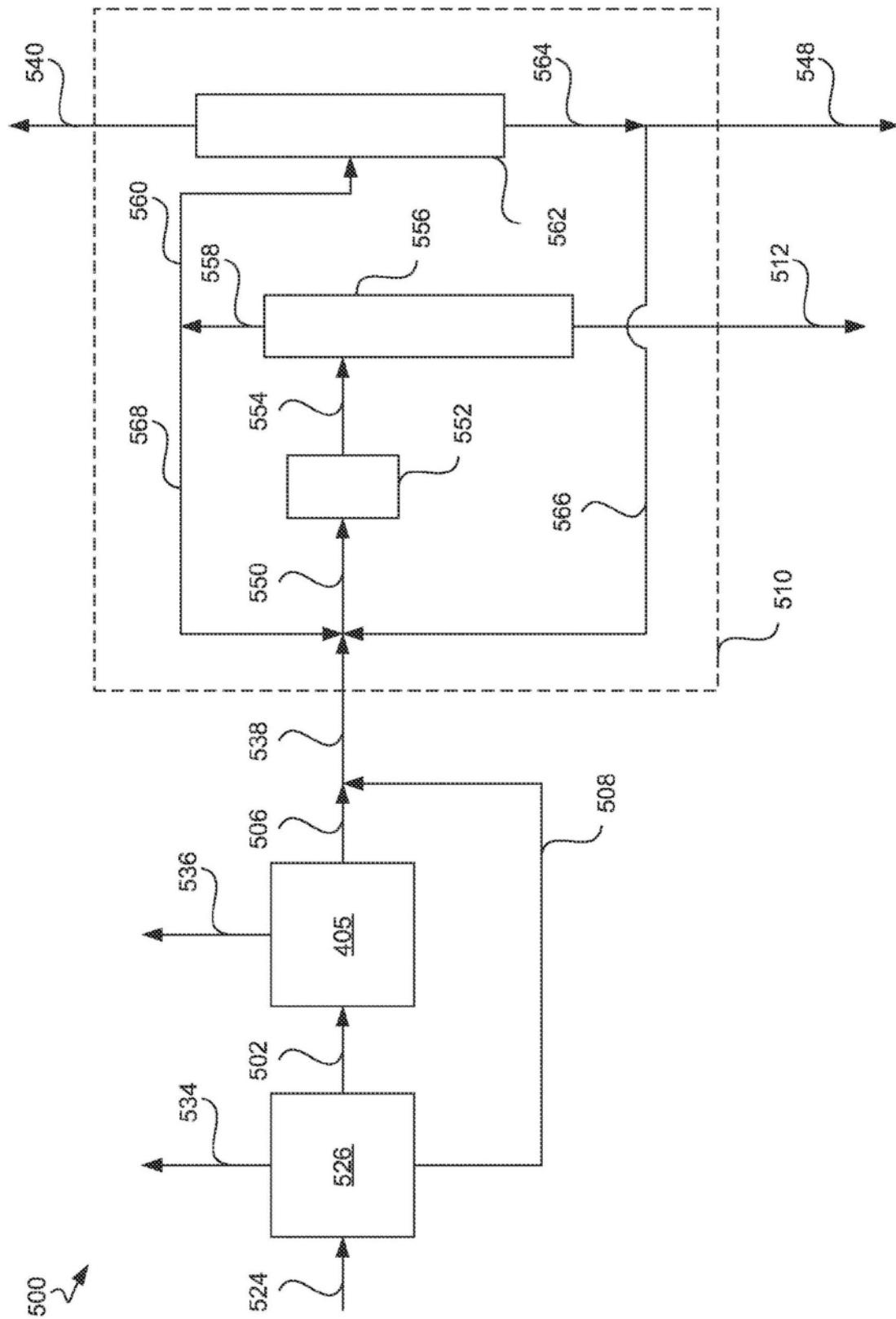


图5

在芳香族环上	Ha	0.17	0.13	0.17	0.15
在烯烃碳上	Ho	0.03	1.29	3.03	4.38
相对于芳香族环位于 α	H(α)	0.16	0.51	1.07	1.49
相对于芳香族环、环烷烃和链烷烃CH位于 β	Hc1	4.94	10.97	19.4	26.06
相对于芳香族环位于链烷烃CH ₂ 、CH ₃ β 和CH ₂ $\geq \gamma$	Hc2	43.3	38.8	32.59	27.69
相对于芳香族环，链烷烃CH ₃ $\geq \gamma$	Hd	51.4	48.29	43.74	40.24
	十六烷数	48.8	43.8	36.3	30.8
	CH/CH ₂	0.11	0.28	0.60	0.94
	CH/CH ₃	0.10	0.23	0.44	0.65
	CH ₂ /CH ₃	0.84	0.80	0.75	0.69
	CH ₃ / (CH ₂ +CH)	1.07	0.97	0.84	0.75
	CH ₃ /CH ₂	1.19	1.24	1.34	1.45

图6