

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0608728-0 A2**

(22) Data de Depósito: 10/03/2006
(43) Data da Publicação: 15/03/2011
(RPI 2097)



(51) **Int.Cl.:**
C07C 5/27
C07C 7/13
B01J 8/00

(54) Título: **PROCESSO E APARELHO PARA ISOMERIZAÇÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 11/03/2005 US 60/661,175

(73) Titular(es): UOP LLC

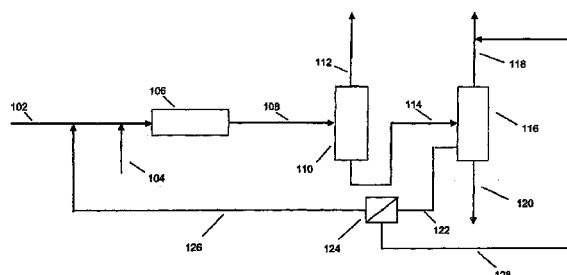
(72) Inventor(es): David James Shecterle, Lynn Harvey Rice

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006008890 de 10/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/099287 de 21/09/2006

(57) **Resumo:** PROCESSO E APARELHO PARA ISOMERIZAÇÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO Em um processo de isomerização onde o efluente de isomerização (108) é fracionado em um desiso-hexanizador (116) para proporcionar uma fração de topo (118) contendo dimetil-butanos e uma fração de ebulição mais alta (122) contendo hexano normal, a fração de ebulição mais alta é contatada com uma membrana seletivamente permeável (124) para proporcionar um retido contendo metil-ciclo-pentano (128). Se desejado, o permeato contendo hexano normal pode ser reciclado para isomerização. As membranas preferidas são membranas de peneiração possuindo um Índice de Fluxo de Permeato C6 de pelo menos 0,01 e uma Razão de Fluxo de Permeato C₆ de pelo menos 1,25:1.



“PROCESSO E APARELHO PARA ISOMERIZAÇÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se aos processos melhorados para a isomerização de parafinas de 5 e 6 átomos de carbono, por exemplo, para proporcionar isomerato possuindo Índice de Octano de Pesquisa (RON) melhorado para misturação em misturas de gasolina, e particularmente para tais processos usando um desisoexanizador.

Processos para a isomerização de parafinas em parafinas mais elevadamente ramificadas são amplamente praticados. Processos de isomerização comerciais particularmente importantes são usados para aumentar a ramificação, e assim o valor de octano de correntes de refinaria contendo parafinas de 4 a 8, especialmente de 5 e 6, átomos de carbono. O isomerato é tipicamente misturado com um efluente de reformador de refinaria para proporcionar uma mistura de gasolina misturada possuindo um índice de octano de pesquisa (RON) desejado.

O processo de isomerização prossegue na direção de um equilíbrio termodinâmico. Por este motivo, o isomerato ainda conterà parafinas normais que possuem índices de octano baixos e conseqüentemente prejudicam o índice de octano do isomerato. Desde que correntes de misturação de octano alto adequadas tal como alquilato e efluente do reformador estejam disponíveis e que gasolinas de índices de octano menores, tais como RON 85 e 87, estejam em demanda, a presença destas parafinas normais no isomerato tem sido tolerada.

Onde circunstâncias demandem isomeratos de RON mais alto, os processos de isomerização têm sido modificados pela separação de parafinas normais do isomerato e reciclagem delas para o reator de isomerização. Assim, não são apenas as parafinas normais que prejudicam o índice de octano removido do isomerato mas também seu retorno para o

reator de isomerização aumenta a porção da alimentação convertida em parafinas ramificadas elevadamente desejadas.

Os processos maiores para a separação de parafinas normais do isomerato são o uso de separação adsorbtiva tais como descritos em US 4.717.784 e 4.804.802, e destilação. Os processos de isomerização mais freqüentemente praticados que reciclam parafinas normais usam um desisoexanizador. Um desisoexanizador é uma ou mais colunas de destilação onde uma fração de topo contendo parafinas C₆ ramificadas tais como dimetil-butanos (2,2-dimetil-butano e 2,3- dimetil-butano) e componentes mais pesados é obtida como o produto isomerato para, por exemplo, misturação para gasolinas, e como uma corrente lateral contendo hexano normal e componentes de ebulição similar tais como metil-pentanos (2-metil-pentano e 3-metil-pentano) e metil-ciclo-pentano é reciclado para o reator de isomerização. O problema com um desisoexanizador é que a corrente de produto de ebulição mais baixa contém n-pentano que possuem um valor de RON baixo

O uso de separação adsorbtiva em vez de um desisoexanizador permite que n-pentano seja removido, proporcionando deste modo um combustível de motor de RON alto, muitas vezes dentro da faixa de 91 a 93.

20 Separação de parafinas lineares de ramificadas também tem sido proposta, mas ainda tem que ser encontrada uma aplicação comercial, prática para membranas. US 5.069.794 descreve membranas microporosas contendo material de peneira molecular cristalina. Na coluna 8, linhas 11 et seq., aplicações potenciais das membranas são descritas incluindo a separação de parafinas lineares e ramificadas. Veja também, US 6.090.289, descrevendo um compósito em camadas contendo peneira molecular que poderia ser usado como uma membrana. Dentre as separações potenciais nas quais a membrana pode ser usada que são descritos iniciando na coluna 13, linha 6, incluem a separação de parafinas normais de parafinas ramificadas. US 6.156.950 e

6.338.791 discutem técnicas de separação por permeação que podem ter aplicação para a separação de parafinas normais de parafinas ramificadas e descrevem certos esquemas de separação em conexão com isomerização. US 2003/0196931 descreve um processo de isomerização de dois estágios para
5 melhorar as alimentações de hidrocarboneto de 4 a 12 átomos de carbono.

Recentemente, Bourney, et al., em WO 2005/049766 descreve um processo para produzir gasolina alta em octano usando uma membrana para remover, inter alia, n-pentano de uma corrente isomerizada derivada da fração de topo de um desisoexanizador. Um corte lateral do desisoexanizador
10 é como um fluido de limpeza sobre o lado de permeato da membrana. A mistura do permeato e fluido de limpeza é reciclada para o reator de isomerização. Em uma simulação em computador baseada no uso de um MFI sobre membrana de alumina, exemplo 1 da publicação indica que 5.000 metros quadrados de área superficial de membrana são requeridos para
15 remover 95 por cento em massa de n-pentano da fração de topo de uma coluna de destilação desisoexanizadora. Na vazão de alimentação para o permeador (75.000 kg/h possuindo 20,6 por cento em massa de n-pentano), o fluxo de n-pentano usado na simulação parece ser da ordem de 0,01 grama-mol/m²•s a 300°C. O RON do produto com o n-pentano removido citado é de 91,0.

20 O uso por Bourney, et al., de um corte lateral do desisoexanizador como um fluido de limpeza para a separação por membrana resulta em reciclo de compostos valiosos altos em octano tais como metil-pentanos e metil-ciclo-pentano de volta para o reator de isomerização. Na Tabela 1, Bourney, et al., afirmam que a concentração de metil-ciclo-pentano
25 é 9,7 por cento em massa. Não há metil-ciclo-pentano na corrente de produto. Adicionalmente, a corrente de limpeza contém 4,5 por cento em massa de 2,3-dimetil-butano que também é reciclado para o reator de isomerização. Visto que o reator de isomerização distribuirá os isômeros na direção do equilíbrio, eles sacrificam por passagem o rendimento de combustível de RON alto para

RON.

O uso de membranas de zeolita é sugerido como uma técnica adequada para separar moléculas lineares, Veja, por exemplo, parágrafos 0008 e 0032. US 6.818.333 descreve membranas finas de zeolita que como
5 citado possuem uma permeabilidade de n-butano de pelo menos 6×10 mol/m².s.Pa e uma seletividade de pelo menos 250 de n-butano para isobutano.

Mudanças em regulamentos ambientais e de eficiência de combustível podem ter um efeito profundo sobre a demanda por isomerato de
10 índices de octano mais altos. Por exemplo, requerimentos para reduzir o conteúdo de benzeno de gasolinas necessitariam aumentar o índice de octano e processos de isomerização "once-through" serão requeridos para serem retroativamente reformados para um processo que separe e recicle parafinas normais para o reator de isomerização. Processos até mesmo existentes que
15 usam desisoexanizadores podem ser requeridos para proporcionar isomerato de índice de octano melhorado.

Conseqüentemente, são desejados processos simples de operar para melhorar o índice de octano de fração de topo de desisoexanizador.

Para os propósitos da seguinte discussão da invenção, as
20 seguintes propriedades de membrana são definidas.

Microporosa

Microporosa e microporosidade referem-se aos poros possuindo diâmetros efetivos de entre 0,3 nanômetro e 2 nanômetros.

Mesoporosa

25 Mesoporosa e mesoporosidade referem-se aos poros possuindo diâmetros ente 2 nanômetros e 50 nanômetros.

Macroporosa

Macroporosa e macroporosidade referem-se aos poros possuindo diâmetros efetivos maiores do que 50 nanômetros.

Nanopartícula

Nanopartículas são partículas possuindo uma dimensão maior de até 100 nanômetros.

Peneiras moleculares

- 5 Peneiras moleculares são materiais possuindo microporosidade e podem ser amorfas, parcialmente amorfas ou cristalinas e podem ser zeolíticas, poliméricas, metálicas, cerâmicas ou de carbono.

Membrana de peneiração

- 10 Membrana de peneiração é uma membrana compósita contendo um meio de separação seletivo contínuo ou descontínuo contendo barreira de peneira molecular. Uma barreira é a estrutura que existe para seletivamente bloquear fluxo de fluido na membrana. Em uma membrana de peneiração contínua, a própria peneira molecular forma uma camada contínua que desejavelmente é para ser livre de defeitos. A barreira contínua pode
15 conter outros materiais tal como seria o caso com membranas de matriz mista. Uma membrana de peneiração descontínua é uma montagem descontínua de barreira de peneira molecular na qual espaços, ou vazios, existem entre as partículas ou regiões de peneira molecular. Estes espaços ou vazios podem conter ou estar cheios de material sólido. As partículas ou regiões de peneira
20 molecular são a barreira. A separação efetuada pelas membranas de peneiração pode ser sobre propriedades estéricas dos componentes a serem separados. Outros fatores também podem afetar a permeação. Um é a sortividade ou sua falta por um componente e o material da peneira molecular. Outro é a interação dos componentes a serem separados na estrutura microporosa da
25 peneira molecular. Por exemplo, para algumas peneiras moleculares de zeolita, a presença de uma molécula, por exemplo, n-hexano, em um poro, pode impedir mais a entrada de 2-metil-pentano naquele poro do que de outra molécula de n-hexano. Como conseqüências, zeolitas que não pareceriam oferecer tal seletividade para a separação de parafinas normais e ramificadas

apenas do ponto de vista de tamanho molecular, podem na prática proporcionar seletividades de separação maiores.

Índice de Fluxo de Permeato C_6

A permeabilidade de uma membrana de peneira, isto é, a taxa na qual um componente passa através de uma dada espessura da membrana, muitas vezes varia com mudanças em condições tais como temperatura e pressão, absoluta e diferencial. Assim, por exemplo, uma taxa de permeação diferente pode ser determinada onde a pressão absoluta sobre o lado de permeato é de 1.000 kPa em vez de aquela onde a pressão é de 5.000 kPa, todos os outros parâmetros, incluindo diferencial de pressão, sendo constantes. Conseqüentemente, um Índice de Fluxo de Permeato C_6 é aqui usado para descrever membranas de peneiração. O Índice de Fluxo de Permeato C_6 para uma dada membrana é determinado pela medição da taxa (grama-mol por segundo) na qual um hexano normal substancialmente puro (hexano preferivelmente pelo menos 95 por cento em massa) permeia a membrana a aproximadamente 150°C em uma pressão de lado de retido de 1.000 kPa absoluta e uma pressão de lado de permeato de 100 kPa absoluta. O Índice de Fluxo de Permeato C_6 reflete a taxa de permeação por metro quadrado de área superficial de lado de retido mas não está normalizado para espessura de membrana. Como conseqüência, o Índice de Fluxo de Permeato C_6 para uma membrana dada estará nas unidades de grama-mol de hexano normal permeando por segundo por metro quadrado de área superficial de membrana de lado de permeato.

Razão de Fluxo de Permeato C_6

A Razão de Fluxo de Permeato C_6 para uma dada membrana de peneiração é a razão do Índice de Fluxo de Permeato C_6 (n-hexano) para um Índice de Fluxo de Permeato C_6 no qual o Índice de Fluxo de Permeato C_6 é determinado na mesma maneira que a do Índice de Fluxo de Permeato C_6 mas usando dimetil-butanos substancialmente puros (independente da

distribuição entre 2,2-dimetil-butano e 2,3- dimetil-butano) (preferivelmente pelo menos 95 por cento em massa de dimetil-butanos).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Por esta invenção são realizadas melhorias em processos de isomerização para melhorar o índice de octano de cargas de alimentação de parafina compreendendo 5 e 6 átomos de carbono onde os processos usam desisoexanizadores para proporcionar uma fração contendo dimetil-butanos de ebulição mais baixa e fração contendo hexano normal de ebulição mais alta. De acordo com esta invenção, membranas são usadas para recuperação de componentes de índice de octano mais alto tais como metil-ciclo-pentano e dimetil-butanos de fração contendo hexano normal de ebulição mais alta. Estes componentes de índice de octano mais alto podem ser usados para misturação com combustíveis de motor. Como apenas uma porção do efluente de isomerização é submetida o tratamento de membrana, a área superficial da membrana requerida pode ser reduzida, aumentando deste modo a viabilidade econômica do uso de membranas.

Preferivelmente, pelo menos uma porção do permeato contendo hexano normal da separação por membrana é reciclada para isomerização. Visto que a concentração de hexano normal no permeato é maior do que aquela na fração de ebulição mais alta, o volume de reciclo é reduzido em comparação com o reciclo de mesma quantidade de hexano normal mas sem o benefício da separação por membrana. A capacidade dos processos da invenção de reduzirem o volume de reciclo para o reator de isomerização pode proporcionar várias vantagens. Por exemplo, o volume reduzido de reciclo permite um aumento na alimentação para o reator de isomerização para uma dada conversão, aumentando assim a capacidade do reator de isomerização. Também, pela redução da quantidade de componentes mais altos em octano tais como metil-ciclo-pentano e dimetil-butanos que de outro modo seriam reciclados para o reator de isomerização, a natureza do

equilíbrio das reações de isomerização permitirá quantidade efetiva mais produto de octano mais alto seja produzido por unidade de carga de alimentação.

Os aspectos amplos dos processos desta invenção
5 compreendem:

a. isomerizar uma carga de alimentação compreendendo parafinas possuindo 5 e 6 átomos de carbono no qual pelo menos 15 por cento em massa da carga de alimentação é parafina linear sob condições de isomerização incluindo a presença de catalisador de isomerização para
10 proporcionar um efluente de isomerização contendo parafinas lineares mas em uma concentração menor do que aquela na carga de alimentação.

b. destilar pelo menos uma porção, preferivelmente pelo menos 90 por cento em massa do e mais preferivelmente essencialmente todo o, efluente de isomerização para proporcionar uma fração de ebulição mais
15 baixa contendo dimetil-butanos e parafinas mais leves e uma fração contendo hexano normal contendo hexano normal, metil-pentanos, dimetil-butanos e metil-ciclo-pentano,

c. contatar pelo menos uma porção da, preferivelmente pelo menos 90 por cento em massa da e mais preferivelmente essencialmente todo
20 a, fração contendo hexano normal da etapa b com um lado de retido de uma membrana seletivamente permeável sob condições incluindo suficientes área superficial de membrana e diferencial de pressão através da membrana para proporcionar uma fração de retido que possui uma concentração aumentada de metil-ciclo-pentano e dimetil-butanos, e para proporcionar através da
25 membrana em um lado de permeato, uma fração de permeato possuindo uma concentração aumentada de hexano normal e metil-pentanos, a citada fração de permeato contendo pelo menos 75, preferivelmente pelo menos 90, por cento em massa do hexano normal contido na fração contendo hexano normal contatada com a membrana, e

d. remover da etapa c a fração de retido.

Preferivelmente pelo menos uma porção da, com maior preferência pelo menos 90 por cento em massa da, e mais preferivelmente essencialmente toda a, fração de permeato da etapa c é reciclada para a etapa a.

Preferivelmente pelo menos 25, com maior preferência pelo menos 30, por cento em massa dos metil-pentanos contidos na corrente contendo hexano normal contendo a membrana está contido na fração de permeato. Em muitos casos, a concentração de hexano normal para o permeato total será menor do que 90 por cento em massa de, por exemplo, de 25 a 90, por exemplo, 40 a 80, por cento em massa. Em alguns aspectos dos processos da invenção, a fração de retido removida é maior do que 10, por exemplo, 15 a 50, por cento em massa de da fração contendo hexano normal contatando a membrana. Assim, o volume do reciclo para a etapa de isomerização a é menor do que em um processo idêntico exceto que a fração contendo hexano normal não é submetida à separação por membrana.

A fração de retido da etapa d contém quantidades significativas de metil-ciclo-pentano e assim possui um índice de octano atrativo. Muitas vezes pelo menos 50, preferivelmente pelo menos 80, por cento em massa do metil-ciclo-pentano na fração contendo hexano normal contendo a membrana é retido na fração de retido.

A separação de monometil-pentanos de dimetil-butanos é difícil devido à proximidade dos pontos de ebulição e assim para ser realizada usa-se não apenas um desisoexanizador com número extensivo de bandejas de destilação, muitas vezes dentro da faixa de 80, mas também uma razão grande de refluxo para alimentação, por exemplo, 2:1 a 3:1. Como consequência, a operação do desisoexanizador requer calor de reevaporador substancial. Pelo uso dos processos desta invenção, uma porção significativa dos dimetil-butanos contidos na fração contendo hexano normal permanece na fração de

retido e assim é recuperada com o metil-ciclo-pentano para uso em mistura de combustível de motor. Preferivelmente a etapa b de destilação é operada de tal modo que a fração contendo hexano normal contém dimetil-butanos, por exemplo, pelo menos 2, e algumas vezes de 5 a 30, por cento em massa dos dimetil-butanos contidos no efluente de isomerização da etapa a. Preferivelmente pelo menos 30, com maior preferência pelo menos 70, por cento em massa dos dimetil-butanos contidos na fração contendo hexano normal, são retidos na fração de retido. Assim, o retido removido pode ser usado como combustível de motor ou adicionado em uma mistura para proporcionar um combustível de motor. Conseqüentemente, para um desisoexanizador existente, a razão de refluxo pode ser reduzida, algumas vezes em 10 a 50 por cento, resultando em economia de energia sem a perda indevida em índice de octano do produto.

Preferivelmente a membrana é uma membrana de peneiração possuindo um Índice de Fluxo de Permeato C_6 de pelo menos 0,01, com maior preferência pelo menos 0,02, e a Razão de Fluxo de Permeato C_6 de pelo menos 1,25:1, com maior preferência pelo menos 1,3:1, e muitas vezes de 1,35:1 a 5:1 ou 6:1.

A invenção também se refere à aparelhagem adequada para conduzir os processos desta invenção. Em seus aspectos mais amplos, a aparelhagem desta invenção é uma aparelhagem para isomerização de uma carga de alimentação compreendendo parafinas possuindo entre 5 e 6 átomos de carbono para proporcionar uma fração de gasolina compreendendo:

a. um reator de isomerização (106) estando adaptado para receber carga de alimentação em uma entrada e possuindo uma saída,

b. um desexanizador (116) possuindo uma entrada em comunicação de fluido com a saída do reator de isomerização (106), uma saída de fração de ebulição mais baixa adaptada para remover uma fração de ebulição mais baixa via a linha (118), uma saída para proporcionar uma

fração de corte lateral e uma saída de fração de ebulição mais alta; e

- c. um separador de membrana (124) possuindo uma entrada lateral de alimentação em comunicação de fluido com a saída para proporcionar uma fração de corte lateral do desexanizador (116), uma saída lateral de alimentação em comunicação de fluido com linha (118) da saída de fração de ebulição mais baixa do desexanizador (116), e uma saída de permeato em comunicação de fluido com a entrada do reator de isomerização (106).

DESCRIÇÃO DA FIGURA

- Figura 1 é uma representação esquemática dos processos de acordo com esta invenção usando uma coluna estabilizadora antes de um desisoexanizador.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Isomerização

- Qualquer carga de alimentação adequada contendo parafina pode ser usada nos processos desta invenção. Cargas de alimentação de nafta são as mas freqüentemente utilizadas como as cargas de alimentação em processos de isomerização. Cargas de alimentação de nafta compreendem parafinas, naftenos, e aromáticos, e podem compreender quantidades pequenas de olefinas, ebulindo dentro da faixa de gasolina. Cargas de alimentação que podem ser utilizadas incluem naftas “straight-run”, gasolina natural, naftas sintéticas, gasolina térmica, gasolina cataliticamente craqueada, naftas parcialmente reformadas ou refinatos de extração de aromáticos. A carga de alimentação essencialmente é abarcada pela faixa de uma nafta de faixa total, ou dentro da faixa de 0°C a 230°C. Normalmente a carga de alimentação é nafta leve possuindo um ponto de ebulição inicial de 10°C a 65°C e um ponto de ebulição final de 75°C a 110°C; preferivelmente, o ponto de ebulição final é menor do que 95°C.

Cargas de alimentação de nafta geralmente contêm

quantidades pequenas de compostos de enxofre totalizando menos do que 10 partes por milhão de partes em massa (mppm) sobre uma base elementar. Preferivelmente a carga de alimentação de nafta tem sido preparada a partir de uma carga de alimentação contaminada pela etapa de pré-tratamento convencional tal como hidrotratamento, hidrorrefino ou hidrodessulfurização para converter tais contaminantes como compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados em H_2S , NH_3 e H_2O , respectivamente, que podem ser preparados a partir de hidrocarbonetos por fracionamento. Esta conversão preferivelmente empregará um catalisador conhecido na técnica compreendendo um suporte de óxido inorgânico e metais selecionados dos Grupos VIB (IUPAC 6) e VIII (IUPAC 9-10) da Tabela Periódica. Água pode atuar para atenuar a acidez do catalisador pela ação como uma base, e enxofre desativa temporariamente o catalisador por envenenamento de platina. Hidrotratamento da carga de alimentação como descrito aqui acima normalmente reduz os oxigenados geradores de água e compostos de enxofre desativadores para níveis desejáveis, e outros meios tais como sistemas de adsorção para a remoção de enxofre e de água das correntes de hidrocarboneto geralmente não são requeridos. Está dentro do âmbito da presente invenção que esta etapa de pré-tratamento opcional seja incluída na presente combinação de processo.

Os componentes principais da carga de alimentação preferida são parafinas cíclicas e acíclicas possuindo de 4 a 8 átomos de carbono por molécula (C_4 a C_8), especialmente C_5 e C_6 , e quantidades menores de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos também podem estar presentes. Normalmente, a concentração de C_7 e componentes mais pesados é menor do que 20 por cento em massa da carga de alimentação, e a concentração de C_4 e de componentes mais leves é menor do que 20, preferivelmente menor do que 10, por cento em massa da carga de alimentação. A razão em massa de componentes C_5 para C_6 nas cargas de alimentação preferidas é 1:10 a 1:1.

Embora não hajam limites específicos para o conteúdo total na carga de alimentação de hidrocarbonetos cíclicos, a carga de alimentação geralmente contém entre 2 e 40 por cento em massa de cíclicos compreendendo naftenos e aromáticos. Os aromáticos contidos na carga de alimentação de nafta, embora geralmente totalizando menos do que os alcanos e ciclo-alcanos, podem compreender de 2 a 20 por cento em massa e mais normalmente 5 a 10 por cento em massa do total. Benzeno normalmente compreende os constituintes aromáticos principais da carga de alimentação preferida, opcionalmente juntamente com quantidades menores de tolueno e de aromáticos de ebulição alta dentro das faixas de ebulição descritas acima.

Em geral, parafinas lineares constituem pelo menos 15, muitas vezes de 40, preferivelmente pelo menos 50, por cento em massa a essencialmente o total das cargas de alimentação usadas nos processos desta invenção. Para cargas de alimentação de nafta, parafinas lineares estão tipicamente presentes em quantidades de pelo menos 50, por exemplo, 50 a 90, por cento em massa. A razão em massa de parafinas não-lineares para parafinas lineares nas cargas de alimentação é muitas vezes menor do que 1:1, por exemplo, 0,1:1 a 0,95:1. Parafinas não-lineares incluem parafinas cíclicas ramificadas e ciclo-parafinas substituídas ou não-substituídas. Outros componentes tais como compostos aromáticos e olefinicos também podem estar presentes nas cargas de alimentação como descrito acima.

A carga de alimentação é passada em uma ou mais zonas de isomerização. Nos aspectos desta invenção onde hexano normal é reciclado, a carga de alimentação e o reciclo são normalmente misturados antes de entrarem na zona de isomerização, mas se desejado, podem ser separadamente introduzidos. Em qualquer caso, a alimentação total para a zona de isomerização é aqui referida como a alimentação de isomerização. O reciclo pode ser proporcionado em uma ou mais correntes. Como discutido mais adiante, o reciclo contém parafinas lineares. A concentração de parafinas

lineares na alimentação de isomerização não apenas dependerá da concentração de parafinas lineares na carga de alimentação mas também da concentração no reciclo e da quantidade relativa de reciclo para carga de alimentação, que pode cair dentro de uma faixa ampla. Muitas vezes, a
5 alimentação de isomerização possui uma concentração de parafinas lineares de pelo menos 30, por exemplo, entre 35 e 90, preferivelmente 40 a 70, por cento em massa, e uma razão em mol de parafinas não-lineares para parafinas lineares de entre 0,2:1 a 1,5:1, e algumas vezes entre 0,4:1 a 1,2:1.

Na zona de isomerização a alimentação de isomerização é
10 submetida às condições de isomerização incluindo a presença de catalisador de isomerização preferivelmente na presença de uma quantidade limitada mas positiva de hidrogênio como descrito em US 4.804.803 e 5.326.296, ambas aqui incorporadas como referências. A isomerização de parafinas é geralmente considerada uma reação de primeira ordem reversível. Assim, o
15 efluente da reação de isomerização conterá uma concentração maior de parafinas não lineares e uma concentração menor de parafinas lineares do que a alimentação de isomerização. Em modalidades preferidas desta invenção, as condições de isomerização são suficientes para isomerização de pelo menos 20, preferivelmente, entre 30 e 60, por cento em massa das parafinas normais
20 na alimentação de isomerização. Em geral, as condições de isomerização alcançam pelo menos 70, preferivelmente pelo menos 75, por exemplo, 75 a 97, por cento do equilíbrio para parafinas C_6 presentes na alimentação de isomerização. Em muitos casos, o efluente da reação de isomerização possui uma razão de parafinas não-lineares para parafinas lineares de pelo menos
25 2:1, preferivelmente entre 2,5 a 4:1.

O catalisador de isomerização não é crítico para os aspectos amplos do processo desta invenção, e qualquer catalisador de isomerização adequado pode encontrar aplicação. Catalisadores de isomerização adequados incluem catalisadores ácidos usando cloreto para manter a acidez desejada e

catalisadores sulfatados. O catalisador de isomerização pode ser amorfo, por exemplo baseado em alumina amorfa, ou zeolítico. Um catalisador zeolítico normalmente ainda conteria um aglutinante amorfo. O catalisador pode compreender uma zircônia sulfatada e platina como descrito em US 5.036.035 e Pedido Europeu 0.666.109 A1 ou um metal do grupo da platina sobre alumina clorada como descrito em US 5.705.730 e 6.214.764. Outro catalisador adequado é descrito em US 5.922.639. US 6.818.589 descreve um catalisador compreendendo um suporte tungstado de um óxido ou hidróxido de um metal do Grupo VIB (IUPAC 4), preferivelmente hidróxido ou óxido de zircônio, pelo menos um primeiro componente que é um elemento lantanídeo e/ou componente ítrio, e pelo menos um segundo componente sendo um componente metal do grupo da platina. Estes documentos são aqui incorporados por causa de seu ensinamento sobre composições de catalisador, condições de operação de isomerização e técnicas.

Contado com as zonas de isomerização podem ser efetuado usando o catalisador em um sistema de leito fixo, um sistema de leito móvel, um sistema de leito fluidizado, ou em uma operação do tipo batelada. Um sistema de leito fixo é preferido. Os reagentes podem ser contatados com o leito de partículas catalíticas em modo de fluxo ascendente, de fluxo descendente, ou de fluxo radial. Os reagentes podem estar na fase líquida, uma fase líquida-vapor mista, ou uma fase vapor quando contatados com as partículas catalíticas, com resultados excelentes sendo obtidos pela aplicação da presente invenção em uma operação primariamente em fase líquida. A zona de isomerização pode estar em um único reator ou em dois ou mais reatores separados com meios adequados para garantir que a temperatura de isomerização desejada seja mantida na entrada para cada zona. Dois ou mais reatores em seqüência são preferidos para permitir isomerização melhorada por intermédio de controle de temperaturas de reator individual e para substituição parcial de catalisador sem uma parada do processo.

Condições de isomerização na zona de isomerização incluem temperaturas de reator normalmente variando de 40°C a 250°C. Temperaturas de reação menores são geralmente preferidas com o objetivo de favorecer misturas de equilíbrio possuindo a concentração mais alta de isoalcanos elevadamente ramificados altos em octano e para minimizar craqueamento da alimentação para hidrocarbonetos mais leves. Temperaturas dentro da faixa de 100°C a 200°C são preferidas na presente invenção. Pressões de operação de reator geralmente variam de 100 kPa a 10 MPa absoluta, preferivelmente entre 0,5 e 4 MPa absoluta. Velocidades espaciais horárias líquidas variam de 0,2 a 25 volumes de alimentação de hidrocarboneto isomerizável por hora por volume de catalisador, com uma faixa de 0,5 a 15 h⁻¹ sendo preferida.

Hidrogênio é misturado com ou permanece com a alimentação de isomerização para a zona de isomerização para proporcionar uma razão em mol de hidrogênio para ácido docosaheptaenóico de 0,01 a 20, preferivelmente de 0,05 a 5. O hidrogênio pode ser fornecido totalmente externamente ao processo ou suplementado por hidrogênio reciclado para a alimentação após separação do efluente da reação de isomerização. Hidrocarbonetos leves e quantidades pequenas de inertes tais como nitrogênio e argônio podem estar presentes no hidrogênio. Água deve ser removida do hidrogênio fornecido externamente ao processo, preferivelmente por um sistema de adsorção como é conhecido na técnica. Em uma modalidade preferida a razão em mol de hidrogênio para hidrocarboneto no efluente do reator é igual a ou menor do que 0,05, geralmente evitando a necessidade de reciclo de hidrogênio do efluente do reator para a alimentação.

Especialmente onde um catalisador clorado é usado para isomerização, o efluente da reação de isomerização é contatado com um sorbente para remover quaisquer componentes cloreto tal como descrito em US 5.705.730.

Destilação e separação por membrana

O efluente da reação de isomerização é submetido a uma ou mais operações de separação para proporcionar uma fração de produto de um índice de octano aumentado e, opcionalmente, para remover outros componentes tais como hidrogênio, alcanos inferiores e, especialmente com respeito aos catalisadores clorados, compostos de halogênio.

Em um processo de isomerização comumente praticado, a isomerização é conduzida em fase líquida e o efluente da reação de isomerização é passado em um separador de produto no qual uma fração gasosa de topo contendo hidrogênio e alcano inferior é obtida. Pelo menos uma porção deste hidrogênio pode ser reciclada para o reator de isomerização para proporcionar pelo menos uma porção de hidrogênio desejado para a isomerização. As frações líquidas de fundo são passadas em uma montagem de destilação (desisoexanizador) para proporcionar uma fração de ebulição mais baixa contendo dimetil-butanos e uma fração de ebulição mais alta contendo hexano normal. Mais freqüentemente, o desisoexanizador está adaptado para proporcionar a corrente contendo hexano normal e proporciona uma corrente de fundo compreendendo heptano normal. O desisoexanizador pode ser uma coluna recheada ou de bandejas e tipicamente opera com uma pressão de topo de entre 50 e 500 kPa (manométrica) e uma temperatura de fundo de entre 75°C e 170°C.

A composição da fração de ebulição mais baixa do desisoexanizador dependerá da operação e do projeto da montagem e de quaisquer processos de separação aos quais o efluente de isomerização tem sido submetido. Por exemplo, se a corrente para o desisoexanizador contiver leves tais como compostos C_1 a C_4 , o desisoexanizador poderá ser adaptado para proporcionar uma fração de topo contendo estes leves, e uma fração de retirada lateral contendo compostos C_5 e compostos ramificados C_6 , especialmente dimetil-butanos. Tipicamente a fração de ebulição mais baixa

contém 20 a 60 por cento em massa de dimetil-butanos; 10 a 40 por cento em massa de normal pentano e 20 a 60 por cento em massa de isopentano e butano. Dependendo da operação do desisoexanizador, a fração de ebulição mais baixa também pode conter significativamente, por exemplo, pelo menos 10 por cento em massa de metil-pentanos. O desisoexanizador também pode ser adaptado para proporcionar uma corrente rica em C_5 em adição à corrente de ebulição mais baixa.

A fração de ebulição mais alta contendo hexano normal também contém metil-pentanos e metil-ciclo-pentano. Como enunciado no início, os processos desta invenção permitem que o desisoexanizador seja operado mais economicamente resultando em uma concentração maior de dimetil-butanos na fração contendo hexano normal. Muitas vezes a fração contendo hexano normal conterá 2 a 10 por cento em massa de dimetil-butanos; 5 a 50 por cento em massa de hexano normal; 20 a 60 por cento em massa de metil-pentanos, e 5 a 25 por cento em massa de metil-ciclo-pentano. Tipicamente, o desisoexanizador será projetado para proporcionar uma corrente lateral que contém metil-pentanos, metil-ciclo-pentano, hexano normal, dimetil-butanos e ciclo-hexano, e uma corrente de fundo que contém ciclo-hexano e hidrocarbonetos C_7+ . Se a fração contendo hexano normal for a fração de fundo do desisoexanizador, aquela fração também poderia conter tais hidrocarbonetos mais pesados.

Como enunciado acima, a capacidade de recuperar dimetil-butanos da fração de ebulição mais alta contendo hexano normal permite que a destilação seja conduzida com uma razão de refluxo menor. A razão de refluxo usada dependerá da natureza da alimentação para a coluna bem como do projeto da coluna e assim poderá variar sobre uma faixa ampla, por exemplo, de 1,5:1 a 2,5:1 em uma base em massa de refluxo para alimentação.

Pelo menos uma porção, preferivelmente pelo menos 50, e

com maior preferência pelo menos 80, por cento em massa da a substancialmente toda a fração contendo hexano normal do desisoexanizador é contatado com o lado de retido de uma membrana seletiva para proporcionar uma fração de retido do efluente da reação de isomerização que possui uma
5 concentração reduzida de parafinas lineares totais, e para proporcionar através da membrana em um lado de permeato, uma fração de permeato possuindo uma concentração aumentada de parafinas lineares totais. A fração de permeato contém pelo menos 75 por cento em massa do hexano normal, preferivelmente pelo menos 75 por cento em massa do hexano normal, na
10 fração contatada com a membrana. O retido preferivelmente contém pelo menos 50, com maior preferência pelo menos 80 a substancialmente todo o metil-ciclo-pentano contido na fração contatando a membrana. Em aspectos preferidos da invenção, a membrana permite que pelo menos 25, por exemplo, 30 a 90, por cento em massa dos metil-pentanos contidos na fração contendo
15 hexano normal contate a membrana para permear.

Uma queda de pressão é mantida através da membrana com o objetivo de efetuar a separação descrita em taxas de permeação adequadas. A membrana pode ser de qualquer tipo adequado incluindo difusão e peneiração, e pode ser construída de materiais inorgânicos, orgânicos ou
20 compósitos. Para membranas de difusão, a força motriz é o diferencial em pressões parciais entre os lados de retido e de permeato. Em membranas de separação, a queda de pressão absoluta torna-se um componente significativo da força motriz independente das concentrações ou pressões parciais. As membranas preferidas são membranas de peneiração possuindo um Índice de
25 Fluxo de Permeato C_6 de pelo menos 0,01 e uma Razão de Fluxo de Permeato C_6 de pelo menos 1,25:1. As membranas de separação são discutidas com mais detalhe abaixo.

Nas separações por membrana, a queda de pressão está muitas vezes dentro da faixa de 0,1 a 10, preferivelmente 0,2 a 2, MPa. Na prática, a

fração contendo hexano normal será contatada com o lado de retido das membranas sem compressão adicional para minimizar os custos de capital e de operação. A temperatura para a separação por membrana dependerá em parte da natureza da membrana e da temperatura da fração. Assim, para

5 membranas contendo polímero, temperaturas devem ser suficientemente baixas de modo que a resistência da membrana não seja indevidamente adversamente afetada. Na maioria dos casos, a temperatura para a separação é a temperatura da fração de desisoexanizador. Muitas vezes a temperatura está dentro da faixa de 25°C a 150°C. Assim, as condições da separação por

10 membrana podem proporcionar uma fase líquida ou gasosa ou mista sobre o lado de retido da membrana. Independentemente da fase de fluido sobre o lado de retido, o permeato pode ser um gás. Se o fluido sobre o lado de retido da membrana estiver na fase líquida, o permeato poderá estar na fase líquida, gasosa ou mista.

15 Qualquer membrana seletivamente permeável adequada pode ser usada na aparelhagem e nos processos desta invenção. As membranas preferidas são membranas de peneiração. As membranas usadas nos processos desta invenção são caracterizadas pelo fato de possuírem um fluxo alto, isto é, de possuírem um Índice de Fluxo de Permeato C_6 de pelo menos 0,01. As

20 membranas podem estar em qualquer forma adequada tais como fibras ocas, chapas, e semelhantes que podem ser montadas em uma unidade separadora tal como fibras ocas em feixe ou placa ou membranas de chama espiralada. O projeto físico das membranas deve permitir, quando montado na unidade separadora suficiente queda de pressão através da membrana para

25 proporcionar fluxo desejável. Para membranas de fibra oca, o lado de pressão alta (lado de retido) normalmente está no lado externo da fibra oca. O fluxo de permeato pode ser concorrente, em contra-corrente ou em corrente transversal com respeito ao fluxo de fluido sobre o lado de retido da membrana.

Área superficial de membrana suficiente é proporcionada que sob condições de estado de equilíbrio pelo menos 75, preferivelmente pelo menos 80, e com maior preferência pelo menos 90, por cento em massa do hexano normal contido na fração do desisoexanizador está contido no permeato. A concentração de hexano normal dependerá da seletividade da membrana. Embora a membrana possa ser elevadamente seletiva e proporcione um permeato contendo 99 por cento em massa ou mais de hexano normal, modalidades vantajosas desta invenção podem se alcançadas com permeatos de pureza menor. A concentração de hexano normal para o permeato total nestas modalidades será menor do que 90 por cento em massa, por exemplo, de 25 a 90, por exemplo, 40 a 80, por cento em massa. O restante do efluente tipicamente será metil-pentanos e um pouco de metil-ciclo-pentano e dimetil-butanos que passam através da membrana.

As membranas de permeação, de fluxo alto preferidas permitem que uma porção de parafinas ramificadas permeie. As taxas de permeação relativas dependerão da configuração molecular das parafinas. Metil-pentanos passarão mais prontamente através da membrana do que os dimetil-butanos e ciclo-pentano.

Preferivelmente pelo menos uma porção do permeato é reciclada para a etapa de isomerização. O permeato conterá parafinas lineares que serão submetidas às condições de isomerização durante a etapa de isomerização.

Membranas peneiradoras

As membranas de peneiração preferidas podem ser de vários tipos, membranas de peneiras moleculares, membranas cerâmicas contendo poro, membranas de metal, membranas poliméricas ou membranas de carbono, ou membranas compósitas possuindo um suporte de carbono, cerâmico, de peneira molecular, polimérico elevadamente poroso com uma barreira ou camada fina (peneira molecular), por exemplo, zeolítica,

polimérica, de metal, cerâmica ou de carbono, possuindo microporosidade.

As membranas podem ser contínuas ou descontínuas. Uma membrana descontínua compreende uma montagem de barreira microporosa de tamanho de partícula pequeno enquanto que uma membrana contínua compreende uma camada contínua de barreira microporosa. As membranas podem ser formadas de um único material ou podem ser compósitos contendo suporte e barreira microporosos e, opcionalmente, outra estrutura. Quando se prepara uma barreira contínua, fina, à medida que a espessura da camada de peneiração diminui, aumentam as dificuldades de obtenção de uma camada livre de defeitos. Visto que os processos desta invenção não requerem seletividade alta, as membranas podem conter defeitos menores. Membranas contínuas são tipicamente preparadas por deposição ou crescimento sobre uma estrutura meso/macroporosa, de uma camada fina, contínua de barreira microporosa. Montagens descontínuas de barreira microporosa de tamanho nanométrico permitem que espessuras de permeação muito pequenas sejam obtidas, mas com potencial de desvio. Membranas descontínuas usam uma estrutura meso/macroporosas com a qual a barreira microporosa está associada.

Exemplos de barreira de zeolita incluem peneiras moleculares de tamanho de poro pequeno tais como SAPO-34, DDR, AlPO-14, AlPO-17, AlPO-18, AlPO-34, SSZ-62, SSZ-13, zeolita 3A, zeolita 4A, zeolita 5A, zeolita KFT., H-2K-5, LTA, UZM-9, UZM-13, ERS-12, CDS-1, Filipsita, MCM-65, e MCM-47; peneiras moleculares de poro médio tais como silicalito, SAPO-31, MFI, BEA, e MEL; peneiras moleculares de poro grande tais como FAU, OFF, NaX, NaY, CaY, 13X, e zeolita L; e peneiras moleculares mesoporosas tais como MCM-41 e SBA-15. Numerosos tipos de peneiras moleculares estão disponíveis na forma coloidal (tamanho de partícula nanométrico) tais como A, X, L, OFF, Mg, e SAPO- 34. As zeolitas podem ou não ser trocadoras de metal.

Outros tipos de materiais de peneiração incluem peneiras de carbono; polímeros tais como PIMs (polímeros de microporosidade intrínseca) tais como descritos por McKeown, et al., Chem. Commun., 2780 (2002); McKeown, et al. Chem. Eur. J., 11:2610 (2005); Budd, et al., J. Mater. Chem., 13:2721 (2003); Budd, et al., Adv. Mater., 16:456 (2004) e Budd, et al., Chem Commun., 230 (2004); polímeros nos quais a porosidade é induzida por agentes formadores de poros tais como poli(óxido de alquilenos), poli(vinil-pirrolidona); hospedeiros orgânicos cíclicos tais como ciclodextrinas, calixarenos, éteres-coroa, e esferandos; estruturas organometálicas microporosas tal como MOF-5 (ou IRMOF-1); vidro, formas cerâmicas e de metal nas quais microporosidade tem sido introduzida.

Em membranas compósitas, uma estrutura meso/macroporosa é usada. A estrutura meso/macroporosa serve com uma ou mais funções dependendo do tipo de membrana. Pode ser o suporte para o compósito de membrana, pode ser uma parte integral de formação da barreira microporosa, pode ser a estrutura sobre a qual ou na qual a barreira microporosa está localizada. A estrutura meso/macroporosa pode ser contínua ou descontínua, e a meso/macroporosidade pode ser portanto canais através do material da estrutura meso/macroporosa ou ser formada entre as partículas que formam a estrutura meso/macroporosa. Exemplos da última são as membranas de filtração inorgânicas AccuSepTM disponíveis na Pall Corp. possuindo uma camada de zircônia sobre um suporte de metal poroso no qual a zircônia está na forma de cristais esféricos.

A estrutura meso/macroporosa preferivelmente define canais, ou poros, dentro da faixa de 2 a 500 nanômetros, preferivelmente, 10 a 250 nanômetros, com maior preferência entre 20 e 200, nanômetros em diâmetro, e possui um fluxo alto. Em modalidades mais preferidas, o Índice de Fluxo de Permeato C_6 da estrutura meso/macroporosa é pelo menos 1, e mais preferivelmente pelo menos 10, e algumas vezes pelo menos 1.000. A

estrutura meso/macroporosa pode ser isotrópica ou anisotrópica. Os meso/macroporos podem ser relativamente retilíneos ou tortuosos.

A estrutura meso/macroporosa pode ser composta de material inorgânico, orgânico ou orgânico e inorgânico misto. A seleção de material dependerá das condições da separação bem como do tipo de estrutura meso/macroporosa formada. O material da estrutura meso/macroporosa pode ser igual ou diferente do material da peneira molecular. Exemplos de composições de estrutura porosa incluem metal, alumina tal como alfa-alumina, gama-alumina e aluminas de transição, peneira molecular, cerâmicas, vidro, polímero, e carbono. Em modalidades preferidas, defeitos no substrato são reparados antes da provisão da barreira ou do precursor para a barreira. Em outra modalidade, o substrato pode ser tratado com um sol de sílica para parcialmente ocluir poros e facilitar a deposição da barreira ou do precursor para a barreira. As partículas de sílica ainda proporcionarão espaço suficiente entre os interstícios para permitir taxas de fluxo altas. Outra técnicas é revestir o suporte com borracha de silicone ou outro polímero que permita fluxo alto mas oclua os defeitos no suporte ou na barreira.

Se a estrutura meso/macroporosa não servir desta maneira, a membrana poderá conter um suporte poroso para a estrutura meso/macroporosa. O suporte poroso é tipicamente selecionado baseando-se na resistência, tolerância às condições de porosidade e separação intencionadas.

As membranas de filtração inorgânicas AccuSepTM disponíveis na Fall Corp. e tipos similares de estruturas meso/macroporosas são particularmente vantajosas porque a estrutura meso/macroporosa pode ser fina para deste modo se evitar o crescimento de espessuras indevidas de peneira molecular. Em adição, a zircônia é relativamente inerte para soluções de precursor formado de zeolita e condições de síntese e de calcinação, tornando-a uma estrutura meso/macroporosa preferida para estes tipos de membrana de

peneiração.

Fluxo alto é alcançado por meio de pelo menos uma das seguintes técnicas: primeiro, usando um poro maior do que o requerido para passagem de alcano normal; e segundo, usando uma camada contendo poro extremamente fino. Onde o fluxo alto é alcançado usando microporos maiores, menos seletivos na barreira microporosa, pode ser alcançada separação adequada. Muitas vezes os poros para estes tipos de membranas possuem um diâmetro médio maior do que 0,50 nm (média de comprimento e largura), por exemplo, 0,50 a 0,70 ou 0,8 nm. Preferivelmente, as estruturas possuem uma razão de aspecto (comprimento para largura) menor do que 1,25:1, por exemplo, 1,2:1 a 1:1. Para membranas contendo peneira molecular, estruturas exemplares são USY, ZSM-12, SSZ-35, SSZ-44, VPI-8, e Cancrinita. Em alguns casos, uma molécula permeando em um microporo pode auxiliar no aumento da seletividade. Por exemplo, um hidrocarboneto normal em um poro pode diminuir a taxa na qual um hidrocarboneto ramificado pode um hidrocarboneto ramificado pode entrar no poro em comparação com outro hidrocarboneto normal.

Fluxo alto também pode ser alcançado usando barreira microporosa muito fina em uma membrana contínua ou descontínua muito fino. A barreira microporosa pode, ser desejado, ser selecionada de estruturas de peneiração possuindo microporosas que são substancialmente impermeáveis ao grupo almejado para ser retido sobre o lado de retido. Em geral, os poros para estes tipos de membranas possuem um diâmetro de poro médio de até 0,55 nm, por exemplo, 0,45 a 0,54 nm. A razão de aspecto dos poros destas membranas pode variar amplamente, e está normalmente dentro da faixa de 1,5:1 a 1:1. Para membranas contendo peneira molecular, estruturas exemplares são ZSM-5, silicalita, ALPO-11, ALPO-31, ferrierita, ZSM-11, ZSM-57, ZSM-23, MCM-22, NU-87, UZM-9, e CaA.

Membranas compreendendo uma montagem descontínua de

barreira microporosa são caracterizadas pelo fato de que a barreira possui uma dimensão maior do que 100 nanômetros, e a barreira microporosa está associada com uma estrutura meso/macroporosa definindo poros de fluxo de fluido, na qual a barreira está posicionada para impedir o fluxo de fluido através dos poros da estrutura meso/macroporosa. Uma barreira de peneira molecular está “associada” com uma estrutura meso/macroporosa quando ela está posicionada sobre ou na estrutura esteja ou não ligada na estrutura. Como consequência, ilhas ou partículas de tamanho nanométrico de peneira molecular são usadas como barreiras para as membranas. A barreira microporosa, descontínua é posicionada para impedir o fluxo de fluido através dos canais de fluxo de fluido definidos pela estrutura meso/macroporosa. A barreira pode estar ocluindo pelo menos parcialmente a abertura de um canal de fluxo de fluido da estrutura meso/macroporosa e/ou dentro do canal de fluxo de fluido. Devido ao tamanho pequeno das partículas ou ilhas formadoras de montagem descontínua da barreira microporosa, alguma seletividade de separação é alcançável não obstante a descontinuidade.

Tipicamente o tamanho e a configuração das partículas de peneira molecular e o tamanho e a configuração dos meso/macroporos na estrutura meso/macroporosa serão levados em consideração na seleção dos componentes para as membranas de peneiração. Com partículas de peneira molecular mais esféricas, tal como silicalita, é preferido selecionar uma estrutura meso/macroporosa possuindo pores que estão próximos do mesmo diâmetro efetivo. Nesta maneira; as partículas de peneira molecular, se posicionadas dentro, ou parcialmente dentro, os poros da estrutura meso/macroporosa, proporcionarão espaço vazio mínimo por desvio. Há mais flexibilidade com plaquetas e partículas de peneira molecular de forma irregular porque podem se sobrepor com pouco ou nenhum espaço vazio. Em alguns casos uma combinação de configurações de peneira molecular pode ser desejável. Por exemplo, uma peneira molecular esférica pode ser inseridas nos

poros de uma estrutura meso/macroporosa com partículas de peneira molecular mais semelhantes à placa, menores, sendo subsequente introduzidas. As funções complementares são aquelas que a esfera serve como um suporte para as partículas semelhantes à placa e as partículas semelhantes à placa sobrepõem-se para reduzir desvio. Embora as peneiras moleculares sejam composições possivelmente diferentes, e assim possuem configuração e tamanho de microporosidade diferentes, o benefício é a separação intensificada sem perda indevida de permeância.

Onde peneiras moleculares zeolíticas são usadas, obtenção de partículas pequenas é importante para se obter um fluxo alto em uma barreira microporosa descontínua. Para muitas zeolitas, partículas semente estão disponíveis as quais são menores do que 100 nanômetros em dimensão maior. As peneiras moleculares são feitas em sua maioria usando moldes orgânicos que têm que ser removidos para proporcionar acesso às gaiolas. Tipicamente esta remoção é feita por calcinação. Como discutido adiante, a calcinação pode ser efetuada quando as peneiras moleculares contendo molde são posicionadas em um macroporo tal que aglomeração indevida é evitada simplesmente por limitação do número de partículas que estão próximas. Outra técnica para evitar aglomeração das partículas de zeólita durante calcinação é silanar a superfície da zeólita, por exemplo, com um amino-alquil-trialcóxi-silano, amino-alquil-dialcóxi-silano, ou amino-alquil-dialquilalcóxi-silano. A quantidade de silanação requerida dependerá do tamanho da zeólita e de sua composição bem como das condições a serem usadas para calcinação. Em geral, entre 0,1 e 10 milimoles de silano são usados por gama de zeólita.

Há varias técnicas para proporcionar as partículas de peneira molecular sobre ou no suporte meso/macroporoso em uma maneira que oclui os meso ou macroporos no suporte. A técnica específica a ser usada dependerá do tamanho e da configuração das partículas de peneira molecular,

do tamanho e da configuração dos meso/macroporos na estrutura meso/macroporosa, e do posicionamento desejado da peneira molecular dentro ou sobre a estrutura meso/microporosa.

Especialmente onde peneira molecular está posicionada sobre
5 a superfície de uma estrutura meso/macroporosa para ocluir pelo menos uma porção da abertura dos poros, a estrutura meso/macroporosa pode ser umedecida com uma solução, ou suspensão, de peneira molecular de tamanho nanométrico. A concentração de peneira molecular na suspensão deve ser suficientemente baixa que sob secagem, a camada resultante de peneira
10 molecular não fique indevidamente espessa. Vantajosamente pelo menos uma queda de pressão suave é mantida através da estrutura meso/macroporosa durante o revestimento de tal modo que uma força motriz existirá para inserir peneira molecular em quaisquer poros na estrutura meso/macroporosa que não têm sido ocluídos. Normalmente a suspensão será uma suspensão aquosa,
15 embora suspensões em alcoóis e outros líquidos relativamente inertes possam ser usadas vantajosamente, em uma concentração entre 2 e 30, por exemplo 5 e 20, por cento em massa. Onde um diferencial de pressão é usado, o diferencial de pressão está geralmente dentro da faixa de 10 kPa a 200 kPa. Um ou mais revestimentos de peneira molecular podem ser usados,
20 preferivelmente com secagem entre os revestimentos. Secagem está em uma temperatura elevada, por exemplo, entre 30°C e 150°C, por 1 a 50 horas. Vácuo pode ser usado para auxiliar a secagem. Onde zeolitas são usadas como peneira molecular, calcinação, por exemplo, em uma temperatura de entre 450°C e 600°C pode, em alguns casos, auxiliar na fixação da peneira
25 molecular na estrutura meso/macroporosa. Calcinação também pode servir para aglomerar as partículas de peneira molecular e assim reduzir vazios e o tamanho de vazios. Claro que a calcinação não é essencial para os aspectos amplos desta invenção e é apenas requerida onde, por exemplo, molde reside nos microporos.

Onde a montagem descontínua de peneira molecular de tamanho nanométrico está localizada fora dos poros da estrutura meso/macroporosa, pode ser desejável ligar pelo menos uma porção das partículas na superfície da estrutura. Isto pode ser realizado em numerosas maneiras. Por exemplo, a superfície da estrutura pode ser funcionalizada com grupos hidroxila ou outros grupos que seriam reativos com uma peneira molecular zeolítica. Para peneiras moleculares poliméricas, a superfície pode ser funcionalizada com grupos que reagem, tal como adição ou condensação, com grupos funcionais ou o polímero. Estas técnicas são bem conhecidas na técnica para outras aplicações.

Técnicas de preparação similares podem ser usadas onde é desejado incorporar pelo menos uma porção das partículas de peneira molecular nos poros da estrutura meso/macroporosa. As partículas da peneira molecular devem ser de um tamanho apropriado para entrarem nos meso/macroporos. Um diferencial de pressão pode ser usado para inserir as partículas de barreira dentro dos poros ou ultra-sonicação pode ser usada para auxiliar na adição de partículas de barreira dentro dos poros do suporte meso/macroporoso. A profundidade das partículas de peneira molecular nos poros da estrutura meso/macroporosa não deve ser tão grande de modo a indevidamente reduzir a permeância. Muitas vezes, qualquer deposição superficial de peneira molecular é removida, por exemplo, por lavagem.

Se desejado, peneiras moleculares zeolíticas podem ser crescidas *in situ* nos poros da estrutura meso/macroporosa para proporcionar uma membrana descontínua. A síntese pode proporcionar ilhas ou partículas discretas entre outra estrutura de tal como a estrutura meso/macroporosa ou outras partículas.

Um exemplo de uso de outras partículas para preparar membranas descontínuas de peneiras moleculares zeolíticas, envolve provisão de sílica, que pode ter um tamanho de partículas entre 5 nanômetros e 20

nanômetros, em ou sobre a estrutura meso/macroporosa. A sílica, devido à hidrólise ativa sobre a superfície, serve como um sítio de nucleação para uma solução de precursor, formadora de zeolita, e camadas de zeolita podem ser crescidas sobre e entre as partículas de sílica.

5 Materiais diferentes de partículas de sílica podem ser usados como sítios de nucleação incluindo outras peneiras moleculares e cristais de semente de mesma zeolita. A superfície da estrutura meso/macroporosa pode ser funcionalizada para proporcionar uma localização seletiva para o crescimento de zeolita. Algumas zeolitas possuem propriedades de auto-
10 nucleação e assim podem ser usadas na ausência de sítios de nucleação. Exemplos destas zeolitas são FAU e MFI. Nestes casos, pode ser desejado manter a solução de precursor sob condições de formação de zeolita por um tempo suficiente de modo que o crescimento de zeolita inicia antes do contato da solução de precursor com a estrutura meso/macroporosa.

15 Por exemplo, um método para formar uma camada de barreira é posicionar líquido precursor de peneira molecular zeolítica sobre uma estrutura meso/microporosa. O precursor é permitido cristalizar sob condições de cristalização hidrotérmica, após a qual a membrana é lavada e aquecida para remover material orgânico residual. O material de peneira molecular
20 reside primariamente em e oclui os poros do substrato poroso.

 A peneira molecular pode ser de qualquer combinação adequada de elementos para proporcionar a estrutura porosa almejada. Alumínio, silício, boro, gálio, estanho, titânio, germânio, fósforo e oxigênio têm sido usados como blocos de construção para peneiras moleculares tais
25 como peneiras moleculares de sílica- alumina, incluindo zeolitas; silicalita; ALPO; SAPO; e borossilicatos. O precursor inclui os elementos acima mencionados, normalmente como óxidos ou fosfatos, juntamente com água e um agente estruturante orgânico que é normalmente um composto orgânico polar tal como hidróxido de tetrapropil-amônio. Outros adjuvantes também

podem ser usados tais como aminas, éteres e alcoóis. A razão em massa de composto orgânico polar para o material de bloco de construção está em geral dentro da faixa de 0,1 a 0,5 e dependerá dos blocos de construção específicos usados. Com o objetivo de preparar camadas finas de peneiras moleculares nas membranas, é em geral preferido que a solução de precursor seja rica em água. Por exemplo, para peneiras moleculares de sílica-alumina, a razão em mol de água para sílica deve ser de pelo menos 20:1 e para peneiras moleculares de aluminofosfato, a razão em mol deve ser de pelo menos 20 moles de água por mol de alumínio.

As condições de cristalização estão muitas vezes dentro da faixa de 80°C a 250°C em pressões dentro da faixa de 100 kPa a 1.000 kPa, freqüentemente de 200 kPa a 500 kPa absoluta. O tempo para a cristalização é limitado de modo que não forme uma camada indevidamente espessa de peneira molecular. Em geral, o tempo de cristalização é menor do que 50 horas, por exemplo, 10 a 40 horas. Preferivelmente o tempo é suficiente para formar cristais mas menor do que aquele requerido para formar uma camada de peneira molecular de 200 nanômetros, por exemplo, 5 a 50 nanômetros. A cristalização pode ser feita em um autoclave. Em alguns casos, aquecimento de microondas efetuará a cristalização em um período de tempo mais curto. A membrana é então lavada com água e então calcinada a de 350°C a 550°C para remover quaisquer materiais orgânicos.

Especialmente com alguns materiais de peneira molecular zeolítica, é problemática a preparação de partículas menores do que 100 nanômetros. Além disso, até mesmo com o uso de cristais de semente, o tamanho de partícula pode ser maior do que o desejado. Outra modalidade na preparação de uma membrana de barreira descontínua é a síntese de zeolita em regiões abertas entre as partículas (partículas de substrato) possuindo uma dimensão maior menor do que 100 nanômetros. Conseqüentemente, a dimensão maior da barreira microporosa pode ser menor do que 100

nanômetros. As partículas de substrato servem como um sítio de nucleação para a formação de zeolita e assim são selecionadas de materiais possuindo capacidade de nucleação do crescimento da zeolita. Exemplos de tais materiais são sílica, especialmente sílica possuindo uma dimensão maior de entre 5 nanômetros e 50 nanômetros e outras zeolitas possuindo dimensões menores do que 100 nanômetros. O uso de sílica vaporizada como a partícula de substrato é particularmente útil para preparar uma barreira microporosa de AlPO.

O crescimento da zeolita sobre a partícula de substrato pode ocorrer antes ou após a partícula de substrato ser usada na formação do compósito de membrana.

Vantajosamente, o crescimento da zeolita sobre as partículas de substrato ocorre enquanto se insere o licor de síntese através do compósito. Esta técnica garante que o crescimento ocorre não como uma camada sobre o topo das partículas, mas nos interstícios entre as partículas. A queda de pressão aumenta à medida que ocorre o crescimento da zeolita, e a queda de pressão pode ser usada como um indicador de quando tem ocorrido formação adequada de zeolita.

Peneiras moleculares poliméricas podem ser sintetizadas na estrutura meso/macroporosa. Um método para sintetizar uma peneira molecular polimérica pequena é funcionalizar as nanopartículas e/ou a estrutura meso/macroporosa com um grupo que pode reagir com um oligômero tal como por meio de uma reação de condensação ou de adição. Por exemplo, os grupos funcionais podem proporcionar um grupo hidroxila, amino, anidrido, dianidrido, aldeído, ácido âmico, carboxila, amido, nitrila, ou olefínico para reação de condensação ou de adição com um grupo reativo de um oligômero. Oligômeros adequados podem possuir pesos moleculares de 30.000 a 500.000 ou maiores e podem ser oligômeros reativos de polissulfonas; poli(estirenos) incluindo copolímeros contendo estireno;

polímeros e copolímeros celulósicos; poliamidas; poliimidas; poliéteres; poliuretanos; poliésteres; polímeros e copolímeros acrílicos e metacrílicos; polissulfetos, poliolefinas, especialmente polímeros e copolímeros de vinila; polialilas; poli(benzimidazol); polifosfazinas; poli(hidrazidas);
5 policarbodiidas, e semelhantes.

A síntese *in situ* da peneira molecular, seja orgânica ou inorgânica, pode estar sob condições adequadas. Uma técnica preferida envolve conduzir a síntese enquanto se introduz a solução de reagente, por exemplo, a solução de precursor ou a solução de oligômero através da
10 estrutura meso/macroporosa. Esta técnica proporciona o benefício de direcionamento da solução de reagente para os vazios que não têm sido ocluídos bem como limita a extensão de crescimento da peneira molecular de modo que nenhum reagente fresco será capaz de entrar no sítio de reação uma vez a peneira molecular tenha ocluído o meso- ou macroporo.

15 A peneira molecular sobre as membranas de suporte polimérico ou sobre os próprios suportes poliméricos também pode ser pirolisada em um forno a vácuo para produzir uma membrana de carbono. Para tais membranas contendo peneiras moleculares, a estrutura do poro do suporte de carbono é preferivelmente de diâmetro suficiente para minimizar a
20 resistência ao fluxo de fluidos com a estrutura de peneira molecular realizando a separação. A temperatura da pirólise dependerá da natureza do suporte polimérico e ficará abaixo de uma temperatura na qual a porosidade é indevidamente reduzida. Exemplos de suportes poliméricos incluem poliimidas, poliacrilonitrila, policarbonatos, poliétercetonas, poliétersulfonas
25 e polissulfonas, e antes da pirólise, os suportes possuem poros ou aberturas dentro da faixa de 2 nanômetros a 100 nanômetros, preferivelmente 20 nanômetros a 50 nanômetros.

Membranas contínuas podem ser preparadas por qualquer técnica adequada. Tipicamente, a espessura da barreira microporosa estará

relacionada com a duração ou crescimento da barreira microporosa sobre a estrutura meso/macroporosa. A barreira microporosa pode ser formada pela redução do tamanho de poro de uma membrana de ultrafiltração (diâmetros de poro efetivos de 1 nanômetro a 100 nanômetros) ou de uma membrana de microfiltração (diâmetros de poro efetivos de 100 nanômetros a 10.000 nanômetros) por, por exemplo, revestimento orgânico ou inorgânico do canal quer interiormente à superfície, quer preferivelmente, pelo menos parcialmente próximo da abertura do canal. O material depositado serve para proporcionar uma redução localizada dos poros ou das aberturas através do suporte para um tamanho que permite a peneiração desejada sem reduzir indevidamente o diâmetro da estrutura de poro restante do suporte. Exemplos de materiais depositáveis por vapor incluem silanos, paraxilileno, alquileno-
5 iminas, e óxidos de alquilenos. Outra técnica para reduzir o tamanho de poros é depositar uma camada de coque sobre a estrutura meso/macroporosa. Por exemplo, gás carbonizável tal como metano, etano, etileno ou acetileno pode
10 ser contatado com a estrutura em temperatura suficientemente elevada para causar coqueificação. Os suportes porosos preferidos são membranas de ultrafiltração possuindo tamanhos de poro de entre 1 nanômetro e 80 nanômetros, preferivelmente entre 2 nanômetros e 50 nanômetros.

20 Para membranas contínuas, zeolíticas, uma técnica de fabricação envolve contatar a superfície da estrutura meso/macroporosa com precursor para peneira molecular e crescer a peneira molecular por um tempo suficiente para alcançar a espessura de filme almejada. Os procedimentos descritos acima podem ser usados para sintetizar a peneira molecular. Em
25 alguns casos, pode ser desejável ocluir, por exemplo, com uma cera, os meso/macroporos do suporte para prevenir crescimento indevido de zeolita naqueles poros. A cera pode ser subsequenteiramente removida.

Várias técnicas estão disponíveis para aumentar a seletividade de membranas de fluxo alto. Há numerosas técnicas para curar defeitos em

membranas contínuas ou descontínuas. Visto que as membranas não necessitam exibir Razões de Fluxo de Permeato C_6 altas para serem úteis em muitas aplicações, qualquer técnica que aumenta a resistência ao fluxo através dos defeitos servirá para melhorar o desempenho da membrana. Por exemplo,

5 um revestimento de sobreposição de sol de sílica pode ser usado para ocluir aberturas intersticiais entre os cristais de peneira molecular ou poros maiores restantes no suporte independentemente de como a membrana é preparada.

Outra técnica para ocluir os poros grandes é proporcionar sobre um lado da camada de barreira uma molécula reativa, grande que não é

10 capaz de permear os microporos da barreira e sobre o outro lado um agente reticulante. Os defeitos maiores, e em alguma extensão os defeitos menores tornam-se preenchidos com a molécula reativa, grande e são reparados por reticulação. O componente molécula grande não reagida pode ser então removido bem como o agente reticulante não reagido. A molécula grande

15 pode ser um oligômero ou uma molécula grande.

Para membranas descontínuas, sólido pode ser proporcionado em pelo menos uma porção dos vazios entre as partículas ou ilhas de barreira microporosa e entre a barreira microporosa e a estrutura meso/microporosa.

Uma técnica genérica para aumentar a seletividade de uma

20 membrana de peneiração é aglomerar partículas adjacentes da peneira molecular para reduzir ou substancialmente eliminar os vazios entre as partículas e entre as partículas e as paredes da estrutura de poro na estrutura meso/macroporosa. Devido ao fato de as partículas serem de tamanho nanométrico e o número de partículas adjacentes poder ser relativamente

25 pequeno, a aglomeração pode ocorrer enquanto ainda se mantêm as Vazões de Fluxo de Permeante. Para peneiras moleculares poliméricas que são termoplásticas, a ação pode ocorrer por aquecimento para uma temperatura na qual a aglomeração ocorre mas não tão alta de modo a perder quer sua estrutura microporosa quer sua capacidade para proporcionar a oclusão

desejada do meso- ou macroporo da estrutura meso/macroporosa. Aglomeração também pode ser realizada por calcinação de peneiras moleculares zeolíticas. Calcinação tende a aglomerar as partículas pequenas de zeolita, especialmente as partículas que não estão quer silanadas quer não

5 diferentemente tratadas para reduzir a tendência de aglomeração. A temperatura e a duração da calcinação dependerão da natureza da peneira molecular zeolítica. Normalmente temperaturas de entre 450°C e 650°C são empregadas durante um período de entre 2 horas e 20 horas.

A técnica de aglomeração pode ser usada com respeito às

10 partículas de peneira molecular que estão sobre a superfície da estrutura meso/macroporosa bem como com respeito àquelas dentro dos poros da estrutura. Mais preferivelmente, aglomeração é usada quando as partículas de peneira molecular estão localizadas dentro de meso- ou macroporos da estrutura meso/macroporosa de tal modo que a dimensão maior do

15 aglomerado seja menor do que 200 nanômetros, preferivelmente menor do que 100 nanômetros. A aglomeração pode ser efetuada com ou sem um diferencial de pressão através da membrana. Preferivelmente um diferencial de pressão é usado para auxiliar na redução de vazios através dos quais fluido pode se desviar da peneira molecular.

20 Outra técnica genérica onde a montagem descontínua da barreira define vazios é pelo menos parcialmente ocluir pelo menos uma porção dos vazios por um material sólido dentro dos mesmos. Preferivelmente o material sólido é um material polimérico ou inorgânico. O material sólido pode simplesmente residir no vazio ou pode aderir ou estar ligado na peneira

25 molecular ou estrutura meso/macroporosa. O material sólido pode ser uma partícula ou um oligômero que pode ser pré-formada(o) e então introduzida(o) nos vazios ou pode ser formada(o) *in situ*.

Em um aspecto, o material sólido proporciona uma “argamassa” com as partículas de barreira microporosas. A argamassa é

tipicamente um material polimérico adequado que pode suportar as condições da separação. Polímeros representativos incluem polissulfonas; poli(estirenos) incluindo copolímeros contendo estireno; polímeros e copolímeros de celulose; poliamidas; poliéteres; poliuretanos; poliésteres; polímeros e 5 copolímeros acrílicos e metacrílicos; polissulfetos, especialmente polímeros e copolímeros de vinila; polialilas; poli(benzimidazol); polifosfazinas; poli(hidrazidas); policarbodiidas, e semelhantes. Polímeros preferidos são aqueles possuindo porosidade tais como PIMs (veja WO 2005/012397) e polímeros nos quais a porosidade tem sido induzida por agentes formadores 10 de poros. Estes polímeros possuem poros que podem ser de 0,3 nanômetro ou maior, preferivelmente de pelo menos 1 nanômetro na dimensão maior e como consequência permitem o fluxo de fluido para e das partículas de barreira.

Não é necessário que todas as partículas estejam encerradas na 15 argamassa. Muitas vezes a espessura média da camada de argamassa é menor do que 100 nanômetros, e é preferivelmente não maior do que a dimensão maior das partículas. Se for usado muita argamassa, uma estrutura de membrana mista poderá resultar, e fluxo indevidamente penalizado. Como consequência, a razão em massa de partículas de barreira para argamassa 20 muitas vezes está dentro da faixa de entre 1:2 e 100:1, preferivelmente entre 3:1 e 30:1.

A argamassa e as partículas podem ser misturadas, por exemplo, em uma lama, e então posicionadas em associação com a estrutura microporosa, ou podem ser proporcionadas após deposição das partículas. O 25 polímero pode ser formado *in situ* na região contendo as partículas de barreira. A partículas de barreira pode ser inerte à polimerização e pode possuir sítios ativos para ancorar um polímero. Por exemplo, a partícula pode ser funcionalizada com um grupo reativo que pode ligar com o polímero ou com monômero sofrendo a polimerização, por exemplo, por meio de um

mecanismo de condensação ou de adição tal como discutido acima.

Uma preocupação é que a argamassa oclua os microporos da peneira molecular. Com polímero elevadamente poroso tal como os PIMs, o efeito de qualquer oclusão pode ser atenuado. Muitas vezes a quantidade de polímero usada para a argamassa e seu peso molecular e sua configuração são tais que polímero insuficiente está presente para encapsulação de todas as partículas de peneira molecular. Frequentemente, a razão em massa de polímero para peneira molecular está entre 0,01:1 e 0.3:1. O peso molecular ponderal médio do polímero está algumas vezes dentro da faixa de 20.000 a 500.000, preferivelmente, entre 30.000 e 300.000.

A argamassa pode ser diferente de polimérica. Por exemplo, onde a peneira molecular é uma zeolita, um tetra-alcóxido de silício pode reagir com a zeolita e pode por meio de hidrólise formar uma massa ou estrutura de sílica entre as partículas de peneira molecular. Normalmente uma solução aquosa diluída de tetra-alcóxido de silício é usada, por exemplo, contendo entre 0,5 e 25 por cento em massa de tetra-alcóxido de silício, para garantir distribuição. A funcionalização da zeolita com tetra-alcóxido de silício também é útil para reticular o sítio com polímero orgânico, especialmente aqueles contendo grupos funcionais tais como grupos hidroxila, amino, anidrido, dianidrido, aldeído ou ácido âmico que podem formar ligações covalentes com alcóxido de organossilício. Também, zeolita igual ou diferente pode ser crescida entre partículas de zeolita e as partículas de zeolita e a estrutura meso/macroporosa usando as técnicas descritas acima.

Ainda outra abordagem para reduzir o desvio é usar duas ou mais partículas dimensionadas na formação da camada contendo barreira. Se, por exemplo, as partículas de barreira microporosa forem geralmente esféricas com uma dimensão maior nominal de 60 nanômetros, as regiões entre as partículas poderão ser dimensionadas para permitir desvio. Incorporação de partículas configuracionalmente compatíveis nestas regiões pode impedir o

fluxo de fluido e assim resultar em uma porção maior do fluido sendo direcionada para as partículas de barreira para separação seletiva. A configuração das partículas de barreira dependerá do tipo da partícula de barreira usada. Uma partícula de peneira molecular zeolítica microporosa possuindo uma dimensão maior menor do que 100 nanômetros provavelmente possuirá uma configuração definida devido à sua estrutura cristalina. Algumas zeolitas tendem a possuir uma configuração do tipo plaqueta enquanto que outras, tal como AlPO-14, possuem uma estrutura similar a bastão. Similarmente, partículas de peneira molecular poliméricas, cerâmicas, de vidro e de carbono podem possuir configurações que não são prontamente modificadas. Como consequência, pode variar a configuração das regiões abertas entre as partículas.

Algumas vezes, as partículas configuracionalmente compatíveis são selecionadas para se alcançar uma oclusão pelo menos parcial da região. Assim, para partículas de barreira esféricas podem se desejadas partículas na forma de bastão ou partículas configuracionalmente compatíveis muito menores. As partículas configuracionalmente compatíveis podem ser de qualquer composição dados o tamanho e as condições de operação. As partículas podem ser poliméricas, incluindo oligoméricas; de carbono; e inorgânicas tais como sílica vaporizada, zeolita, alumina, e semelhantes.

Descrição detalhada do desenho

Com referência à Figura 1, uma carga de alimentação contendo parafina linear é fornecida a uma unidade de isomerização via a linha 102. Hidrogênio é proporcionado via a linha 104. A corrente combinada passa no reator de isomerização 106. O efluente do reator de isomerização 106 é direcionado via a linha 108 para a coluna estabilizadora 110. Na coluna estabilizadora 110, leves são removidos como uma fração de topo via a linha 112. Os leves podem ser usados para qualquer propósito adequado incluindo

valor combustível. As frações de fundo da coluna estabilizadora 110 são passadas através da linha 114 para o desisoexanizador 116. Uma fração de topo é proporcionada via a linha 118 do desisoexanizador 116. Uma corrente de fundo do desisoexanizador 116 é removida via a linha 120. Uma corrente lateral contendo hexano do desisoexanizador 116 é passada via a linha 122 para o lado de retido do separador de membrana 124. Uma corrente possuindo uma concentração menor de parafinas lineares é removida do separador 124 via a linha 128. Esta corrente conterà uma concentração aumentada de metil-ciclo-pentano. Como mostrado, a linha 128 dirige a fração de retido para combinação com a fração de topo na linha 118. A fração de permeato é reciclada via a linha 126 para o reator de isomerização 106.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para isomerização de uma carga de alimentação compreendendo parafinas possuindo entre 5 e 6 átomos de carbono no qual pelo menos 15 por cento em massa da carga de alimentação é parafina linear para proporcionar um isomerato compreendendo parafinas, caracterizado pelo fato de compreender:

a. isomerizar a carga de alimentação sob condições de isomerização incluindo a presença de catalisador de isomerização para proporcionar um efluente de isomerização contendo parafinas lineares mas em uma concentração menor do que aquela na carga de alimentação,

b. destilar pelo menos uma porção do efluente de isomerização para proporcionar uma fração de ebulição mais baixa contendo dimetil-butanos e parafinas mais leves e uma fração contendo hexano normal de ebulição mais alta contendo hexano normal, metil-pentanos, dimetil-butanos e metil-ciclo-pentano,

c. contatar pelo menos uma porção da fração contendo hexano normal da etapa b com um lado de retido de uma membrana seletivamente permeável sob condições incluindo área de superfície de membrana suficiente e diferencial de pressão através da membrana para proporcionar uma fração de retido da corrente lateral que possui uma concentração aumentada de metil-ciclo-pentano e dimetil-butanos, e para proporcionar através da membrana em um lado de permeato, uma fração de permeato possuindo uma concentração aumentada de hexano normal e metil-pentanos, a citada fração de permeato contendo pelo menos 75 por cento em massa de hexano normal contido na fração contendo hexano normal contatada com a membrana, e

d. remover da etapa c a fração de retido.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção da fração de permeato da etapa c é passada para a etapa a.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo hexano normal da etapa b é uma corrente lateral, e a destilação da etapa b proporciona frações de fundo contendo hidrocarboneto C₇.

5 4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a concentração de hexano normal na fração de permeato é menor do que 90 por cento em massa.

10 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos 30 por cento em massa de metil-pentanos na fração contendo hexano normal contatando o lado de retido da membrana de peneiração passa para o lado de permeato da membrana, e pelo menos 70 por cento em massa de metil-pentanos na fração contendo hexano normal contatando o lado de retido da membrana de peneiração passa para o lado de permeato da membrana, e pelo menos 70 por cento em massa de dimetil-
15 butanos na fração contendo hexano normal contatando o lado de retido da membrana de peneiração é retido sobre o lado de retido da membrana.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a fração contendo hexano normal compreende metil-ciclo-pentano, e metil-ciclo-pentano está contido na fração de retido.

20 7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a fração contendo hexano normal contém 5 a 30 por cento em massa de dimetil-butanos no efluente de isomerização.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a membrana é uma membrana de peneiração possuindo um
25 Índice de Fluxo de Permeato C₆ de pelo menos 0,01 e uma Razão de Fluxo de Permeato C₆ de pelo menos 1,25:1.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a membrana de peneiração possui um diâmetro de poro médio de 0,50 a 0,70 nm.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a membrana de peneiração possui um diâmetro de poro médio de 0,45 a 0,54 nm.

5 11. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a membrana de peneiração compreende ZSM-5 ou silicalita.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fração contendo hexano normal contém pelo menos 2 por cento em massa de dimetil-butanos contidos no efluente de isomerização.

10 13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fração de ebulição mais baixa contém isopentano.

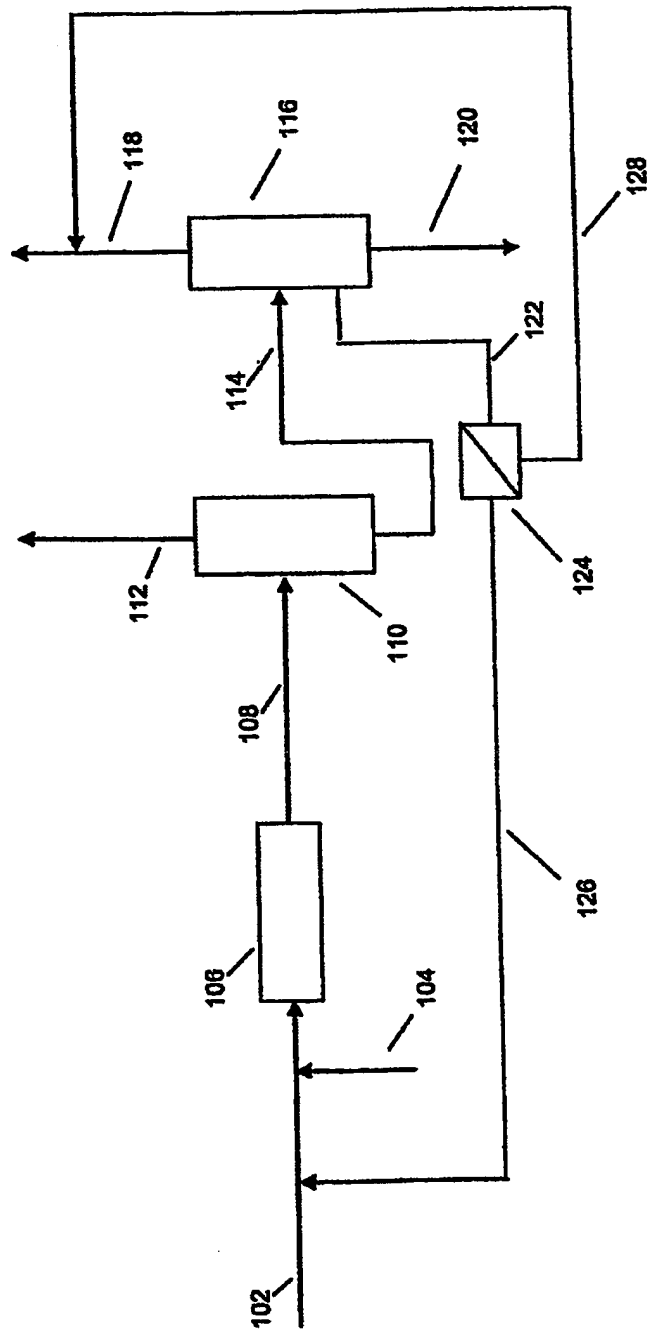
14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a fração de ebulição mais baixa é uma fração de topo.

15 15. Aparelho para isomerização de uma carga de alimentação compreendendo parafinas possuindo entre 5 e 6 átomos de carbono para proporcionar uma fração de gasolina, caracterizado pelo fato de compreender:

a. um reator de isomerização (106) estando adaptado para receber carga de alimentação em uma entrada e possuindo uma saída,

20 b. um desexanizador (116) possuindo uma entrada em comunicação de fluido com a saída do reator de isomerização (106), uma saída de fração de ebulição mais baixa adaptada para remover uma fração de ebulição mais baixa via a linha (118), uma saída para proporcionar uma fração de corte lateral e uma saída de fração de ebulição mais alta; e

25 c. um separador de membrana (124) possuindo uma entrada lateral de alimentação em comunicação de fluido com a saída para proporcionar uma fração de corte lateral do desexanizador (116), uma saída lateral de alimentação em comunicação de fluido com linha (118) da saída de fração de ebulição mais baixa do desexanizador (116), e uma saída de permeato em comunicação de fluido com a entrada do reator de isomerização (106).



RESUMO

“PROCESSO E APARELHO PARA ISOMERIZAÇÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO”

Em um processo de isomerização onde o efluente de isomerização (108) é fracionado em um desiso-hexanizador (116) para proporcionar uma fração de topo (118) contendo dimetil-butanos e uma fração de ebulição mais alta (122) contendo hexano normal, a fração de ebulição mais alta é contatada com uma membrana seletivamente permeável (124) para proporcionar um retido contendo metil-ciclo-pentano (128). Se desejado, o permeato contendo hexano normal pode ser reciclado para isomerização. As membranas preferidas são membranas de peneiração possuindo um Índice de Fluxo de Permeato C_6 de pelo menos 0,01 e uma Razão de Fluxo de Permeato C_6 de pelo menos 1,25:1.