

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

(21) **PI0614173-0 A2**

(22) Data de Depósito: 24/07/2006
(43) Data da Publicação: 15/03/2011
(RPI 2097)



(51) *Int.Cl.:*
B01D 53/04
C07C 7/12
C01B 39/04
B01J 29/70

(54) Título: **MÉTODO DE SEPARAÇÃO DE FLUIDOS**

(30) Prioridade Unionista: 25/07/2005 ES P200501918

(73) Titular(es): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

(72) Inventor(es): Avelino Corma Canos, Fernando Rey García, Susana Valencia Valencia

(74) Procurador(es): Vieira de Mello Advogados

(86) Pedido Internacional: PCT ES2006070113 de 24/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/012690 de 01/02/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE SEPARAÇÃO DE FLUIDOS A presente invenção refere-se a um método de separação de fluidos de misturas utilizando um zeólito conhecido como ITQ-32, consistindo de um sistema poroso bi- dimensional, compreendendo canais com aberturas formadas por 8 tetraedro, as quais são interligadas por canais com aberturas formadas por 12 tetraedro. O método inventivo compreende pelo menos as seguintes etapas: a) promover o contato do zeólito ITQ-32 com a mistura de fluidos, b) adsorver um ou mais dos componentes no material do zeólito ITQ-32, c) extrair os componentes não-adsorvidos, e d) recuperar um ou mais componentes adsorvidos no material do zeólito ITQ-32.

MÉTODO DE SEPARAÇÃO DE FLUIDOS

Campo Técnico da Invenção

A presente invenção pertence ao campo técnico de materiais de zeólitos microporosos cristalinos
5 usados como adsorventes em processos de adsorção e separação de misturas de fluidos.

Estado da Técnica

Olefinas leves são geralmente obtidas pelo craqueamento catalítico de gás-óleo, craqueamento
10 catalítico a vapor ou por meio do que é conhecido como processo MTO (metanol-para-olefinas). Em todos esses processos, misturas de diferentes hidrocarbonetos são obtidas as quais incluem olefinas lineares e ramificadas e parafinas de diferentes pesos
15 moleculares, a referida mistura sendo, portanto, submetida a processos de destilação de modo a obter hidrocarbonetos puros. O caso específico da purificação de olefinas leves por meio de processos de destilação é particularmente difícil devido ao baixo
20 ponto de ebulição destas olefinas e sua semelhança com aqueles das parafinas correspondentes. Isto é especialmente verdadeiro no caso de propileno e propano. Estes fatores condicionam enormemente a arquitetura das plantas de destilação e inevitavelmente
25 acarretam alto consumo de energia no processo de obtenção de olefinas. Não obstante, a separação de olefinas de cadeia-curta tem alto impacto econômico, uma vez que são empregadas em diferentes processos que

exigem alto grau de pureza. Especificamente, etileno e propileno constituem a matéria prima empregada na produção de plásticos e muitos outros compostos químicos. Assim, o etileno é o reagente de base para a
5 produção de polietileno, oxido de etileno, clorovinil e etil-benzeno, entre outros. O propileno é usado para a produção de polipropileno, oxido de propileno, acrilonitrila, e assemelhados.

É sabido que o uso de filtros moleculares e
10 particularmente de zeólitos é adequado aos diferentes processos de separação de hidrocarbonetos. Desta forma, parafinas lineares podem ser separadas de parafinas ramificadas por meio do uso de zeólitos compreendendo canais que são acessíveis através de
15 janelas formadas por 8 (oito) tetraedros. No entanto, quando ocorre a presença de olefinas na corrente de hidrocarbonetos, estas olefinas tendem a reagir nos centros ácidos dos zeólitos, gerando subprodutos de polimerização no interior dos canais de zeólitos.
20 Estes subprodutos, por serem maiores em diâmetro cinético, não podem difundir-se em direção ao exterior do zeólito, causando entupimento de seus poros e, portanto, reduzindo sua eficácia nos processos de separação.

25 As propriedades ácidas dos zeólitos originam-se da presença de elementos trivalentes na sua composição, que geram uma carga negativa na rede microporosa que é compensada por cátions (de uma

maneira geral alcalinos, alcalino-terrosos, prótons ou cátions orgânicos) que estão situados no interior dos canais e cavidades dos zeólitos. Estes cátions de compensação são responsáveis pelas propriedades ácidas
5 destes materiais, particularmente quando os cátions são prótons. Neste caso, a resistência ácida dos zeólitos pode ser comparável àquela do ácido sulfúrico concentrado. A presença de cátions inorgânicos, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , e outros, gera centros de ácidos do
10 tipo de Lewis fracos e são responsáveis pelo alto grau de hidrofília destes materiais, considerando-se que os cátions tendem a coordenar-se com as moléculas de água. Desta maneira, adicionalmente aos problemas relacionados com polimerização de olefinas, estes
15 zeólitos são seriamente limitados na sua aplicação em processos de separação como um resultado do seu alto grau de hidrofília, dado que a água existente nas correntes de hidrocarbonetos, mesmo sob concentrações muito baixas, tende a ser adsorvida nos cátions
20 localizados no interior dos canais de zeólito, diminuindo desta forma o diâmetro efetivo dos seus poros.

Recentemente, Olson (D.H. Olson, US Patent 6488741 B2, 2002) expôs que os zeólitos que são dotados
25 de estruturas com poros formados por anéis com um máximo de oito (8) elementos de tetraedros podem ser seletivos para adsorção de propileno na presença de propano. Desta forma, e mais significativamente, são

reivindicadas estruturas do tipo de cabacita (CHA) e ITQ-3 (ITE).

Na presente invenção, está exposto como o zeólito ITQ-32 (P200500245), que compreende poros
5 formados por anéis de oito e doze elementos, tornam possível, graças à sua estrutura e topologia, adsorver preferencialmente propileno sobre propano e, em geral, olefinas sobre parafinas a partir do momento em que a sua dimensão torne possível a difusão.

10 **Descrição da Invenção**

Os zeólitos podem ser classificados como zeólitos de poros extragrandes, grandes, médios ou pequenos de acordo com a abertura de seus canais. Desta forma, zeólitos de poros pequenos terão canais
15 com aberturas formadas por oito tetraedros, enquanto os zeólitos de poro médio serão de 10 tetraedros, os grandes de 12 e, por último, os extragrandes terão canais com aberturas de mais de 12 tetraedros.

Entretanto, existem zeólitos que possuem
20 mais de um tipo de poro. Deste modo, por exemplo, o zeólito Nu-87 (Shannon, M.D., Casci, J.L., Cox, P.A. and Andrews, S.J. "Structure of the 2-Dimensional Medium-Pore High-Silica Zeólito NU-87", Nature 353, 417-420 (1991)) é caracterizado por um sistema de poros
25 formados por anéis de 10 tetraedros e outros poros formados por anéis de 12 tetraedros. Desta forma, em toda a literatura científica este zeólito é considerado como sendo formado por poros de 10 x 12 MR (anéis de

elementos). Ao contrário, no caso do zeólito ZSM-5, todos os poros são formados por anéis de 10 tetraedros, ele sendo considerado um zeólito 10 MR.

Para a sua utilização na presente invenção, sintetizou-se um zeólito o qual é chamador de ITQ-32 e que, depois de ser calcinado para eliminação dos compostos orgânicos obstruídos no seu interior, possuem um padrão de difração ao raio-X o qual é único e exibe pelo menos os valores de ângulo de 2θ (graus) e intensidade relativa (I / I_0) estabelecidos na Tabela I.

Tabela I

2θ (graus) $\pm 0,5$	Intensidade (I / I_0)
7,4	vs
8,9	vs
12,9	w
19,5	w
20,3	m
20,9	m
22,0	m
24,3	w
26,0	w
27,1	m
27,6	w

Onde "w" é uma intensidade relativa fraca de 0-20%, "m" é uma intensidade relativa media de 20-40% e "vs" é uma intensidade relativa muito forte de 60-100%.

O ensaio da estrutura do zeólito ITQ-32

mostra a presença de poros formados por anéis de oito tetraedros e poros formados por anéis de 12 tetraedros. Mais especificamente, os poros formados por anéis de oito tetraedros são conectados uns com os outros por meio de poros com anéis de 12 tetraedros que interconectam os poros adjacentes e paralelos de 8 tetraedros.

Este zeólito pode ser sintetizado em uma ampla gama de composições e, em qualquer caso, relações $T(IV)/T(III)$ de mais de 10, relações $T(IV)/T(III)$ de mais de 200 e relações $T(IV)/T(III)$ de mais de 2000, onde $T(IV)$ refere-se aos elementos tetravalentes que conformam a estrutura e $T(III)$ aos elementos trivalentes que poderiam substituir isomorficamente outros tetravalentes na rede do zeólito.

A presente invenção refere-se a um método para separar fluidos que é caracterizado pelo fato de compreender:

- a. colocar o material de zeólito ITQ.32 em contacto com a mistura de fluidos,
- b. adsorção de um ou mais dos components no material de zeólito ITQ-32,
- c. Extração dos componentes não adsorvidos, e
- d. recuperação de um ou mais dos components adsorvidos no material de zeólito ITQ-32.

De acordo com uma concretização preferida, o dito procedimento compreende:

- a. colocar o material de zeólito ITQ-32 em

contacto com a mistura de fluidos selecionados a partir de:

- pelo menos dois hidrocarbonetos,
- uma mistura compreendida de pelo menos metano
- 5 e bióxido de carbono,
- uma mistura compreendida de pelo menos nitrogênio e oxigênio,
- b. adsorção de um ou mais dos componentes no material de zeólito ITQ-32,
- 10 c. extração dos componentes não adsorvidos, e
- d. recuperação de um ou mais dos componentes adsorvidos no material de zeólito ITQ-32.

O método de separação desta invenção envolve uma determinada quantidade do zeólito ITQ-32

15 ser levado para contacto com uma mistura de fluidos, um ou mais dos quais são os fluidos desejados ou, pelo contrário, um ou mais são não-desejados, e que são preferentemente adsorvidos no interior do zeólito ITQ-32. Os componentes da dita mistura podem estar na fase

20 de gás ou na fase de líquido. A mistura e o zeólito ITQ-32 são mantidos em contacto pelo espaço de tempo necessário para tornar possível ao processo de adsorção ocorrer e, por último, a mistura de componentes que não foram adsorvidos é extraída. O componente ou

25 componentes adsorvidos no zeólito são recuperados para serem subsequentemente utilizados ou eliminados, na dependência de se eles são produtos desejados ou indesejados. A recuperação dos ditos componentes

adsorvidos pode ser realizada por meio de técnicas tais como arrasto com outro gás, elevação de temperatura, evacuação ou combinação dos métodos mencionados anteriormente, entre outros.

5 De acordo com uma concretização particular, no estágio de recuperação do componente ou componentes adsorvidos, o componente ou componentes que foram preferencialmente adsorvidos são recuperados.

De acordo com outra concretização
10 particular, no estágio de recuperação do componente ou componentes adsorvidos, são recuperados o componente ou os componentes que não foram preferencialmente adsorvidos.

A eficiência de um adsorvente nos
15 processos de separação é determinada com base no valor do quociente dos coeficientes de difusão dos subprodutos que se destinam a ser separados, referido como R_D .

Na presente invenção, o método é
20 caracterizado pelo fato de que o material de zeólito ITQ-32 utilizado exibe uma velocidade de difusão mais rápida do que o componente que é preferencialmente adsorvido, em comparação com o que não é preferencialmente adsorvido.

25 De acordo com o método da presente invenção, o quociente dos coeficientes de difusão (R_D) dos componentes que se separam no Zeólito ITQ-32 é preferentemente maior do que 50, mais preferentemente

maior do que 100 e mais preferentemente maior do que 1000.

De acordo com uma concretização particular, os coeficientes de difusão diferem
5 enormemente entre hidrocarbonetos lineares e ramificados, preferentemente entre olefinas lineares e ramificadas, e também entre olefinas e parafinas, o que torna possível a sua aplicação nos ditos processos de separação de hidrocarbonetos.

10 Adicionalmente ao exposto anteriormente, o material de zeólito ITQ-32 utilizado no método da presente invenção é caracterizado pelo fato de que ele compreende um baixo conteúdo em elementos trivalentes na sua composição. Ele também é caracterizado pela
15 ausência destes elementos trivalentes.

De acordo com uma concretização preferida, o material de zeólito ITQ-32 exibe uma relação $T(IV)/T(III)$ maior do que 10. Com maior preferência, a dita relação $T(IV)/T(III)$ é maior do que 200. Ainda
20 mais preferentemente, a dita relação $T(IV)/T(III)$ é maior do que 2000.

De acordo com uma concretização particular da presente invenção, a mistura de fluídos também compreende água.

25 Um outro parâmetro importante nas propriedades de adsorção dos zeólitos é a sua capacidade de adsorção em equilíbrio, que pode ser estabelecida como o peso de componente adsorvido por

unidade de peso de adsorvente.

Em uma concretização particular em que os fluidos compreendem hidrocarbonetos, o estado de equilíbrio é alcançado quando a quantidade de adsorvato
5 não aumenta durante o tempo sob condições fixas da pressão e temperatura do hidrocarboneto. Em princípio, quanto maior for a capacidade de adsorção de um zeólito, menor a quantidade de zeólito que será requerida para separar uma determinada quantidade de
10 mistura de hidrocarbonetos.

Desta forma, a fim de que um determinado processo de separação de fluidos seja viável sob nível prático, é requerido que os zeólitos sejam dotados de altos valores de R_D e capacidades de adsorção altas ou
15 moderadas.

A capacidade de adsorção do componente que é preferentemente adsorvida no Zeólito ITQ-32 de acordo com o método da presente invenção varia em termos da temperatura e da pressão do dito método.

20 De acordo com uma concretização particular, a capacidade de adsorção a 25°C e sob pressão de vapor a esta temperatura do gás que é adsorvido é maior do que 4,5%, em peso.

Na presente invenção, está exposto que o
25 zeólito ITQ-32 de um baixo teor em elementos trivalentes na sua composição, e mesmo na sua ausência, exhibe diferentes velocidades de difusão na cinética de adsorção de diferentes gases.

De acordo com uma concretização particular, os ditos gases podem ser hidrocarbonetos, tais como, por exemplo, propano/propeno. De acordo com esta concretização, o material de zeólito ITQ-32 exibe
5 uma capacidade de adsorção de propeno a 800 mbar e 60°C que se aproxima de 4%, em peso, para tempos de adsorção de três minutos, sendo a adsorção de propano sob estas condições da ordem de 0,2%. Com base nestes resultados, pode ser concluído que o zeólito ITQ-32 é
10 um adsorvente altamente adequado para a realização de processos de separação de propeno e propano e, de uma maneira geral, para sistemas de olefina/parafina ou hidrocarbonetos em geral que podem diferir através dos seus poros.

15 De acordo com outra concretização particular, o zeólito ITQ-32 com um baixo teor de elementos trivalentes na sua composição ou mesmo na sua ausência exibe uma capacidade de adsorção menor do que 0,5%, em peso, para olefinas ramificadas mesmo sob
20 condições de equilíbrio, o que torna possível a sua utilização também para processos de separação linear a partir de hidrocarbonetos ramificados, preferentemente lineares A partir de olefinas ramificadas.

O zeólito ITQ-32 empregado no método da
25 presente invenção tem uma capacidade de adsorção de água menor do que 1%, em peso, o que demonstra a sua natureza hidrofóbica, permitindo a separação de fluidos na presença de quantidades maiores de água.

Este processo de separação também pode ser realizado em colunas, caso este em que são obtidas diferentes faces de produto na dependência de se elas são retidas mais ou menos fortemente pelo leito de zeólito ITQ-32.

De acordo com uma concretização particular, a mistura de fluidos da presente invenção é uma mistura de pelo menos dois hidrocarbonetos. Estes hidrocarbonetos preferentemente compreendem pelo menos uma olefina e uma parafina.

De acordo com uma concretização particular, a olefina é selecionada a partir de eteno, propeno, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1,4-butadieno, isobuteno e combinações dos mesmos, e a parafina é selecionada a partir de etano, propano, n-butano e combinações dos mesmos.

De acordo com a uma concretização preferida, a olefina é propeno, e a parafina é propano.

De acordo com uma outra concretização preferida, a olefina é selecionada a partir de 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1,4-butadieno, isobuteno e as combinações dos mesmos, e a parafina é n-butano.

Estas concretizações preferidas, em que a mistura de fluidos compreende pelo menos uma olefina e uma parafina, são caracterizadas pelo fato de que a olefina é o componente que é preferencialmente adsorvido, enquanto que a parafina é o componente que é

preferencialmente não adsorvido.

Outra concretização preferida é aquela em que a mistura de fluidos compreende pelo menos um hidrocarboneto linear e pelo menos um hidrocarboneto ramificado. De acordo com esta concretização, o hidrocarboneto linear é o componente que é preferencialmente adsorvido, e o hidrocarboneto ramificado é o componente que é preferencialmente não adsorvido.

Uma outra concretização particular é aquela em que a mistura de fluidos compreende pelo menos duas olefinas. De acordo com uma concretização preferida, as ditas olefinas são trans-2-butenos e cis-2-butenos. De acordo com esta concretização preferida, o trans-2-butenos é que é preferencialmente adsorvido, e o cis-2-butenos é o componente que é preferencialmente não adsorvido.

De acordo com outra concretização particular em que a mistura de fluidos compreende pelo menos 2 olefinas, as ditas olefinas são preferentemente 1-butenos e isobutenos. De acordo com esta concretização particular, o 1-butenos é o componente que é preferencialmente adsorvido, e o isobutenos é o componente que é preferencialmente não adsorvido.

As concretizações da presente invenção em que a mistura de fluidos é preferentemente uma mistura de hidrocarbonetos são caracterizadas pelo fato de que elas são realizadas dentro de uma faixa de temperaturas de -100°C e 300°C , preferentemente dentro de -30°C e

200°C.

De acordo com outra concretização preferida, os ditos fluidos são metano e CO₂. Este método é realizado preferentemente dentro de uma gama
5 de temperaturas de -196°C e 150°C.

De acordo com uma concretização preferida, o método de separação de fluido da presente invenção é caracterizado pelo fato de que os ditos fluidos são nitrogênio e oxigênio nas misturas de ar.

10 De acordo com o método da presente invenção, o processo de separação e recuperação do gás desejado pode ser realizado por pelo menos um dos processos selecionados a partir de adsorção de oscilação de pressão (PSA), adsorção de oscilação de
15 pressão de vários estágios (PSA de vários estágios), separação de membrana de estágio único, separação de membrana de vários estágios e um sistema do tipo de fluxo. Estas técnicas podem ser utilizadas independentemente do conteúdo da mistura de fluidos
20 inicial.

De acordo com a concretização particular em que os fluidos são hidrocarbonetos, as condições de separação dependerão da composição exata dos fluidos a serem separados, tendo preferentemente um limite de
25 temperatura superior correspondente ao início da reação de craqueamento térmico dos hidrocarbonetos e um limite inferior correspondente ao seu ponto de congelamento. Desta forma, o procedimento desta concretização

particular desta invenção deve ser realizado entre -100°C e 300°C, preferentemente entre -30°C e 200°C.

Uma outra concretização preferida, em que é empregado o zeólito ITQ-32 com uma relação de
5 T(IV/T(III)) de mais de 10, preferentemente mais de 200 e ainda com maior preferência mais de 2000, é a separação de nitrogênio e oxigênio a partir de misturas de ar e a separação de metano e CO₂. Considerando-se que o zeólito ITQ-32 empregado nesta invenção é
10 caracterizado por ser altamente hidrófobo, ele permite a separação de nitrogênio e oxigênio em misturas de ar, bem como de metano e CO₂ na presença de água.

Em seguida, como exemplos, encontra-se exposta a preparação de algumas amostras de ITQ-32 e as
15 propriedades de separação de diferentes gases que empregam um zeólito ITQ-32 de uma alta relação de T(IV)/T(III). Para este propósito, determinou-se a capacidade de adsorção e a taxa de propeno e de propano sob várias pressões e temperaturas. Os exemplos que se
20 encontram descritos em seguida não pretendem ser limitativos no que se relaciona com o escopo da invenção.

Breve Descrição das Figuras

Figura 1. Diagrama de difração por raio-X
25 do zeólito ITQ-32 de uma relação Si/Al = 260 preparado de acordo com o exemplo 2.

Figura 2. Curvas de adsorção de propano e propeno como uma função de tempo em um zeólito ITQ-32

de uma relação de Si/Al = 260 a 60°C e uma pressão de adsorvato de 800 mbar.

Figura 3. Curvas de adsorção de propano e propeno como uma função de tempo em um zeólito ITQ-32 de uma relação de Si/Al = 260 a 25°C e uma pressão de adsorvato de 800 mbar.

Figura 4. Curvas de adsorção de propano e propeno como uma função de tempo em um zeólito ITQ-32 de uma relação de Si/Al = 260 a 25°C e uma pressão de adsorvato de 300 mbar.

Figura 5. Curvas de adsorção de propano e propeno como uma função de tempo em um zeólito ITQ-32 de uma relação de Si/Al = 260 a 25°C e uma pressão de adsorvato de 100 mbar.

15 EXEMPLOS

Exemplo 1. Preparação do Material ITQ-32 de um $T(IV)/T(III) = 35$.

Adiciona-se 0,151 g Al de isopropóxido a 7,88 g de tetraetilortosilicato (TEOS). Em seguida adicionam-se 20,08 g de solução de hidróxido de 4-cicloexil-1,1-dimetil-piperazínio (R' (OH)) que contém 1 equivalente de hidróxido em 1000 g. A mistura é deixada evaporar enquanto submetida a agitação para completar a eliminação do etanol da hidrólise do TEOS mais a quantidade de água necessária para obtenção da composição final indicada. Por último, adiciona-se 0,80 g de ácido fluorídrico (50% HF, em peso). A

composição do gel é:



A mistura obtida é então colocada dentro de uma autoclave revestida de politetrafluoretileno e é aquecida a 175°C durante 6 dias em um forno equipado com um sistema de rotação. O sólido obtido na filtragem, na lavagem com água destilada e secagem a 100°C é compreendido por ITQ-32.

Exemplo 2. Preparação do Material ITQ-32 de um
T(IV)/T(III)=260.

Adicionam-se 7,86 g de tetraetilortossilicato (TEOS) a 20 g de uma solução de hidróxido de 4-cicloexil-1,1-dimetil-piperazínio (R' (OH)) que contém 1 equivalente de hidróxido em 1000 g. A mistura é deixada evaporar enquanto submetida a agitação para completar a eliminação do etanol em relação à hidrólise do TEOS mais a quantidade de água necessária para a obtenção da composição final indicada. Por último, adiciona-se 0,80 g de ácido fluorídrico (50% HF, em peso) e uma suspensão em água de 0,22 g de zeólito ITQ-32 preparado exatamente conforme descrito no Exemplo 1. A composição do gel é:



Onde alumínio que é incorporado no gel de síntese provém do zeólito ITQ-32 empregado como o material de semeadura. A mistura obtida é colocada dentro de uma autoclave revestida com tetrafluoretileno

e é aquecida para 175°C durante 2 dias em um forno equipado com um sistema de rotação. O sólido obtido na filtragem, lavagem com água destilada e secagem a 100°C é ITQ-32. A calcinação a 580°C em ar durante 3 horas
5 torna possível eliminar as espécies orgânicas oclusas e obter-se o material ITQ-32 capaz de ser usado nos processos de adsorção e separação. O diagrama de raio-X da amostra obtida na sua forma calcinada está ilustrado na Figura 1.

10 **Exemplo 3. Adsorção de propeno a 25°C no Material ITQ-32 do Exemplo 2.**

A medição da capacidade de adsorção de propeno do material ITQ-32 preparado de acordo com o Exemplo 2, a 25°C e 900 mbar corresponde a 5.5%, em
15 peso. De forma assemelhada, o valor obtido depois da realização dos 20 ciclos de adsorção/desorção é de 5,3%, em peso, o que demonstra que o material ITQ-32 retém a sua capacidade de adsorção indicando que não ocorrem processos de oligomerização que bloqueiam os
20 poros do zeólito.

Exemplo 4. Adsorção de propeno a 60°C no Material ITQ-32 do Exemplo 2.

A medição da capacidade de adsorção de propeno do material ITQ-32 preparado de acordo com
25 Exemplo 2 a 60°C e 900 mbar corresponde a 5,1%, em peso.

Exemplo 5. Adsorção de propano a 60°C no Material ITQ-32 do Exemplo 2.

A medição da capacidade de adsorção de propano do material ITQ-32 preparado de acordo com Exemplo 2 a 60°C e 900 mbar corresponde a 2,5%, em peso, depois de equilíbrio durante três horas a esta temperatura e pressão sem que seja alcançado qualquer peso constante.

Exemplo 6. Adsorção de Propano a 25°C into the Material ITQ-32 do Exemplo 2.

A medição da capacidade de adsorção de propano do material ITQ-32 preparado de acordo com o Exemplo 2 a 25°C e 900 mbar corresponde a 1,85%, em peso, depois de equilíbrio durante três horas a esta temperatura e pressão sem ser alcançado qualquer peso constante. A menor capacidade de adsorção sob estas condições em comparação com aquela encontrada no Exemplo 5 indica a baixa capacidade de difusão do propano através dos poros do zeólito ITQ-32.

Exemplo 7. Determinação do coeficiente de propeno/propano de difusão R_D a 60°C e 800 mbar no material ITQ-32 do Exemplo 2.

A adsorção de propeno e de propano em termos do tempo no material de ITQ-32 preparado de acordo com o Exemplo 2 a 60°C e 800 mbar está ilustrada na Figura 2.

A partir destas curvas, os coeficientes

relativos das velocidades de difusão dos dois produtos no zeólito ITQ-32 podem ser calculados. Para este propósito, o parâmetro D/r^2 , onde "D" é o coeficiente de difusão e "r" é o raio da partícula, as medições de

5 adsorção cinética são obtidas supondo-se um modelo de difusão laminar plana que descreve o processo aproximadamente. Assim, para uma quantidade de adsorvato, Q, o valor Q/Q_∞ , em que Q_∞ é a quantidade de adsorvato adsorvido em equilíbrio 1, está relacionada

10 matematicamente a $(Dt/r^2)^{0,5}$, onde "t" é o tempo em segundos requerido para uma quantidade "Q" da amostra a ser adsorvida (J. Crank in The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, UK, 1975). Os coeficientes de difusão relativa (D/r^2) obtidos no

15 zeólito ITQ-32 sintetizado de acordo com a Exemplo 2 foram $7,49 \times 10^{-3}$ e $5,06 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ para o propeno e propano, respectivamente; sendo o quociente entre eles (R_D) da ordem de 1481.

Exemplo 8. Determinação do coeficiente de difusão R_D de propeno/propano a 25°C e 800 mbar no Material ITQ-32 do Exemplo 2.

20

A adsorção de propeno e propano, como uma função de tempo, no material ITQ-32 preparado de acordo com o Exemplo 2 a 25°C e 800 mbar está ilustrada na

25 Figura 3.

Os coeficientes de difusão relativa de propano e propeno, bem como o quociente R_D foram

calculados como no Exemplo 7. Os coeficientes de difusão relativos (D/r^2) obtidos no zeólito ITQ-32 sintetizado de acordo com Exemplo 2 foram $2,92 \times 10^{-3}$ e $1,72 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para o propeno e propano, respectivamente; sendo o quociente entre eles (R_D) da ordem de 1698.

Exemplo 9. Determinação do coeficiente de difusão R_D de propeno/propano a 25°C e 300 mbar no material ITQ-32 do Exemplo 2.

10 A adsorção de propeno e propano, como uma função de tempo, no material ITQ-32 preparado de acordo com o Exemplo 2 a 25°C e 300 mbar está ilustrada na Figura 4.

Os coeficientes de difusão relativa de propano e propeno, bem como o quociente R_D foram calculados como no Exemplo 7. Os coeficientes de difusão relativa (D/r^2) obtidos no zeólito ITQ-32 sintetizado de acordo com Exemplo 2 foram $1,35 \times 10^{-3}$ e $7,02 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ para o propeno e propano, respectivamente; sendo o quociente entre eles (R_D) da ordem de 1923.

Exemplo 10. Determinação de coeficiente de difusão R_D de propeno/propano a 25°C e 100 mbar no Material ITQ-32 do Exemplo 2.

25 A adsorção de propeno e propano, como uma função de tempo, no material ITQ-32 preparado de acordo com o Exemplo 2 a 25°C e 100 mbar está ilustrada na

Figura 5.

Os coeficientes de difusão relativa de propano e propeno, bem como o quociente R_D quotient foram calculados como no Exemplo 7. Os coeficientes de difusão (D/r^2) obtidos no zeólito ITQ-32 sintetizado de acordo com o Exemplo 2 foram $1,05 \times 10^{-3}$ e $2,98 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ para o propeno e propano, respectivamente; sendo o quociente entre eles (R_D) da ordem de 3523.

Exemplo 11. Determinação da capacidade de adsorção de isobuteno a 25°C no material ITQ-32 do Exemplo 2.

A medição da capacidade de adsorção de isobuteno do material ITQ-32 preparado de acordo com o Exemplo 2 a 25°C e 900 mbar corresponde a 0,27%, em peso.

REIVINDICAÇÕES

1- Método de separação de fluidos, **caracterizado** pelo fato de compreender:

- 5 a. promover o contato do material zeólito ITQ.32 com a mistura de fluidos;
- b. adsorver um ou mais dos componentes no material zeólito ITQ.32;
- c. extrair os componentes não-adsorvidos, e
- d. recuperar um ou mais componentes adsorvidos no
- 10 material zeólito ITQ.32.

2- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de compreender:

- a. promover o contato do material zeólito ITQ.32 com a mistura de fluidos selecionados entre:
- 15 - pelo menos dois hidrocarbonos,
- uma mistura composta de pelo menos metano e dióxido de carbono,
- uma mistura composta de pelo menos nitrogênio e oxigênio;
- 20 b. adsorver um ou mais dos componentes no material zeólito ITQ.32;
- c. extrair os componentes não-adsorvidos, e
- d. recuperar um ou mais componentes adsorvidos no material zeólito ITQ.32.

- 25 3- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato do material zeólito ITQ.32 apresentar um índice de difusão mais veloz

para o componente que é preferencialmente adsorvido em comparação com aquele que não é preferencialmente adsorvido.

4- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo
5 fato do material zeólito ITQ-32 apresentar um índice $T(IV)/T(III)$ maior que 10.

5- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato do material zeólito ITQ-32 apresentar um índice $T(IV)/T(III)$ maior que 200.

10 6- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, **caracterizado** pelo fato do material zeólito ITQ-32 apresentar um índice $T(IV)/T(III)$ maior que 2000.

7- Método de separação de fluidos, de acordo com
15 qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato da mistura de fluidos compreender ainda água.

8- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato do quociente dos coeficientes de difusão, R_D , dos
20 componentes que são separados no zeólito, ser maior que 50.

9- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato do quociente dos coeficientes de difusão, R_D , dos componentes que são separados no zeólito ser maior que 100.

25 10- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 ou 9, **caracterizado** pelo

fato do quociente dos coeficientes de difusão, R_D , dos componentes que são separados no zeólito ser maior que 1000.

11- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo
5 fato do componente ou componentes que são recuperados ser o componente ou componentes preferencialmente adsorvidos.

12- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo
10 fato do componente ou componentes que são recuperados ser o componente ou componentes preferencialmente não adsorvidos.

13- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato dos gases serem uma mistura de pelo menos dois hidrocarbonos.

14- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da mistura de hidrocarbonos compreender pelo menos uma olefina e uma parafina.

15- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato da olefina ser selecionada entre eteno, propeno, 1-butenos, trans-2-butenos, cis-2-butenos, 1,4-butadieno, isobutenos e combinações destes.

16- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato da parafina ser
25 selecionada entre etano, propano, n-butano e combinações destes.

17- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, **caracterizado** pelo fato da olefina ser propeno e a parafina ser propano.

18- Método de separação de fluidos, de acordo com
5 qualquer uma das reivindicações 14 a 16, **caracterizado** pelo fato da olefina ser selecionada entre 1-butenos, trans-2-butenos, cis-2-butenos, 1,4-butadieno, isobutenos e combinações destes, e a parafina ser n-butano.

19- Método de separação de fluidos, de acordo com
10 qualquer uma das reivindicações 14 a 18, **caracterizado** pelo fato da olefina ser o componente que é preferencialmente adsorvido, e a parafina ser o componente que é preferencialmente não-adsorvido.

20- Método de separação de fluidos, de acordo com a
15 reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da mistura de hidrocarbonos compreender pelo menos um hidrocarbono linear e pelo menos um hidrocarbono ramificado.

21- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato do hidrocarbono
20 linear ser o componente que é preferencialmente adsorvido, e o hidrocarbono ramificado ser o componente que é preferencialmente não-adsorvido.

22- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato da mistura de
25 hidrocarbonos compreender pelo menos 2 olefinas.

23- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato das ditas olefinas serem trans-2-butenos e cis-2-butenos.

24- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato do trans-2-butenos ser o componente que é preferencialmente adsorvido, e o cis-2-butenos ser o componente que é preferencialmente não-adsorvido.

25- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato das ditas olefinas serem 1-butenos e isobutenos.

26- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado** pelo fato do 1-butenos ser o componente que é preferencialmente adsorvido, e o isobutenos ser o componente que é preferencialmente não-adsorvido.

27- Método de separação de fluidos, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 26, **caracterizado** pelo fato de ser realizado em uma faixa de temperatura de -100°C e 300°C.

28- Método de separação de fluidos, de acordo com a reivindicação 27, **caracterizado** pelo fato de ser realizado em uma faixa de temperatura de -30°C e 200°C.

29- Método de separação de gases, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato dos gases compreenderem metano e CO₂.

30- Método de separação de gases, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de ser executado em uma faixa de temperatura de -196°C e 150°C.

5 31- Método de separação de gases, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato dos gases compreenderem nitrogênio e oxigênio em misturas de ar.

32- Método de separação de gases, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado**
10 pelo fato da recuperação do componente desejado ser obtida por pelo menos um processo selecionado entre PSA, PSA de múltiplos estágios, separação de membrana de etapa única, separação de membrana de múltiplas etapas, sistema do tipo escoamento e combinações destes.

15 33- Método de separação de gases, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do componente recuperado ser propeno.

34- Método de separação de gases, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do componente
20 recuperado ser selecionado entre 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1,4-butadieno, isobuteno e combinações destes.

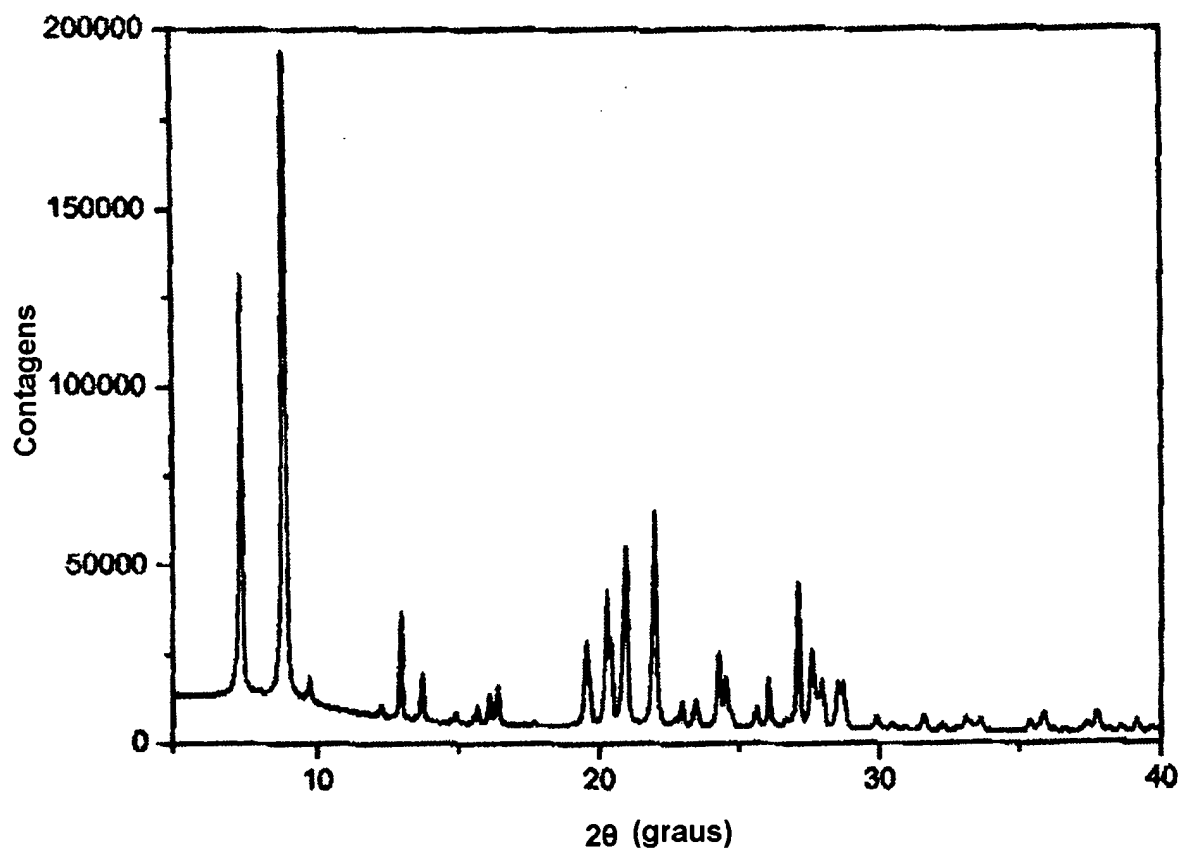
35- Método de separação de gases, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do componente recuperado ser hidrocarbono linear.

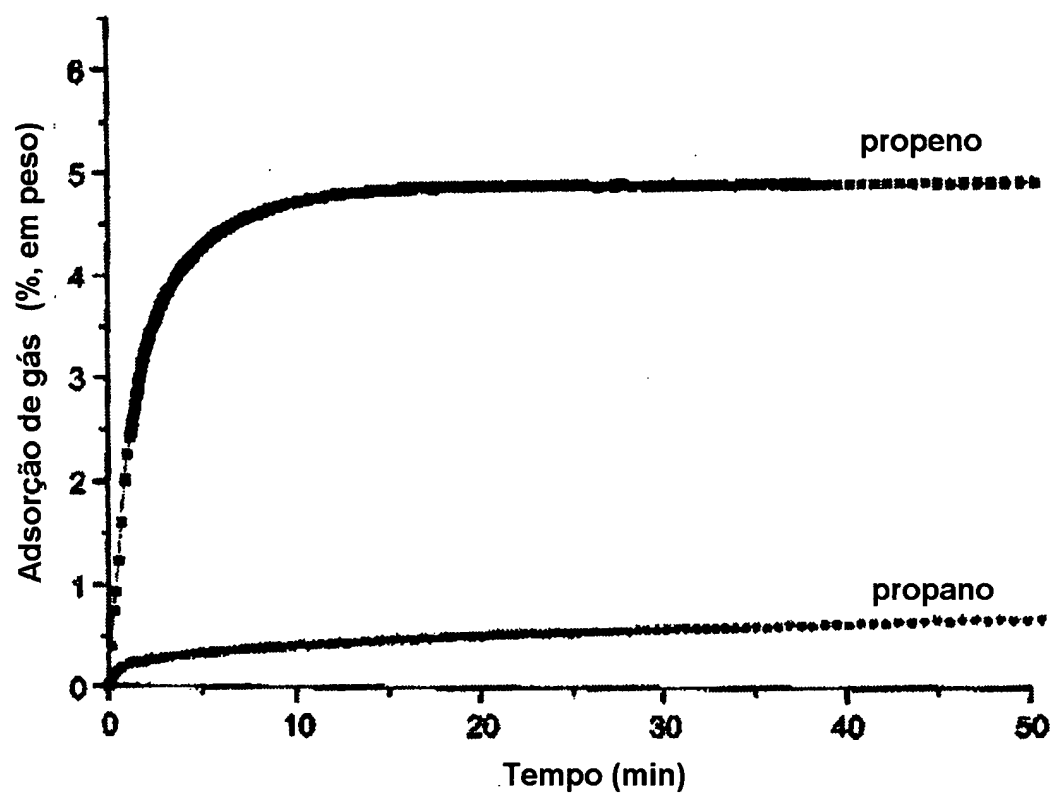
25 36- Método de separação de gases, de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do componente recuperado ser trans-2-buteno.

37- Método de separação de gases de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do componente recuperado ser 1-butenos.

5 38- Método de separação de gases de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do componente recuperado ser metano.

39- Método de separação de gases de acordo com a reivindicação 32, **caracterizado** pelo fato do componente recuperado ser nitrogênio.

**Figura 1**

**Figura 2**

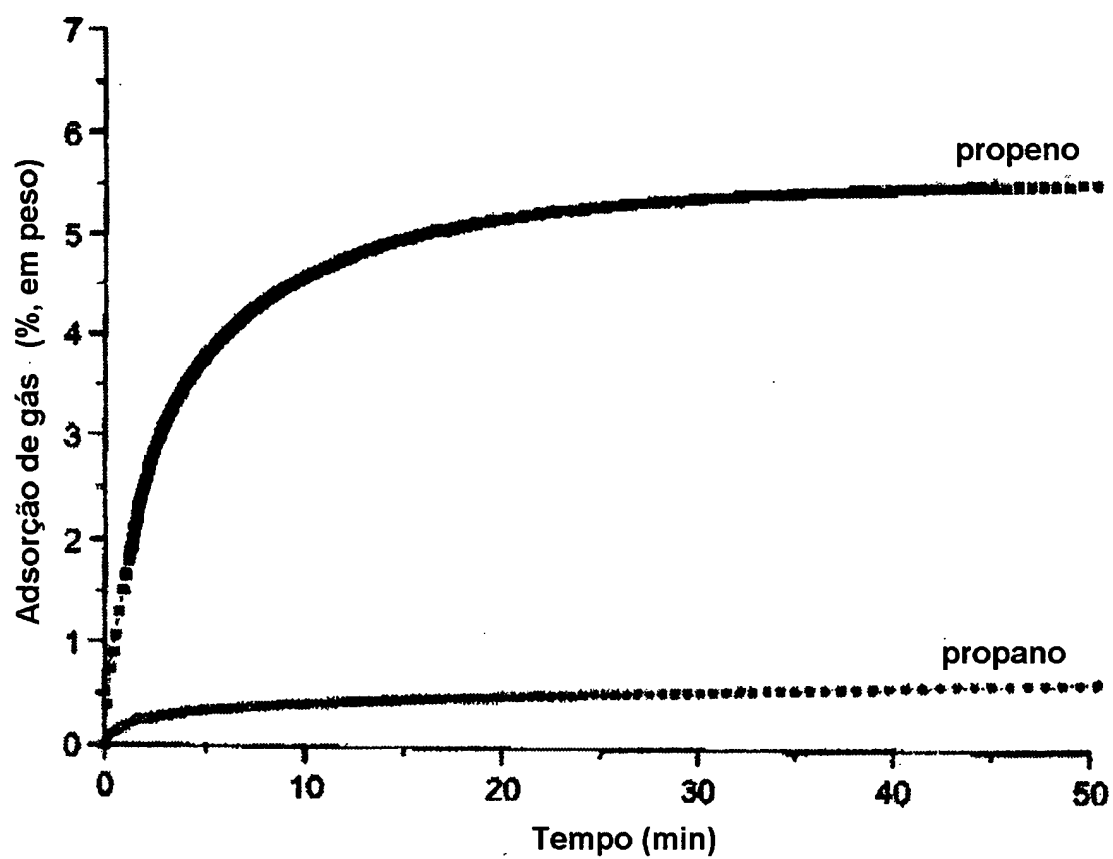
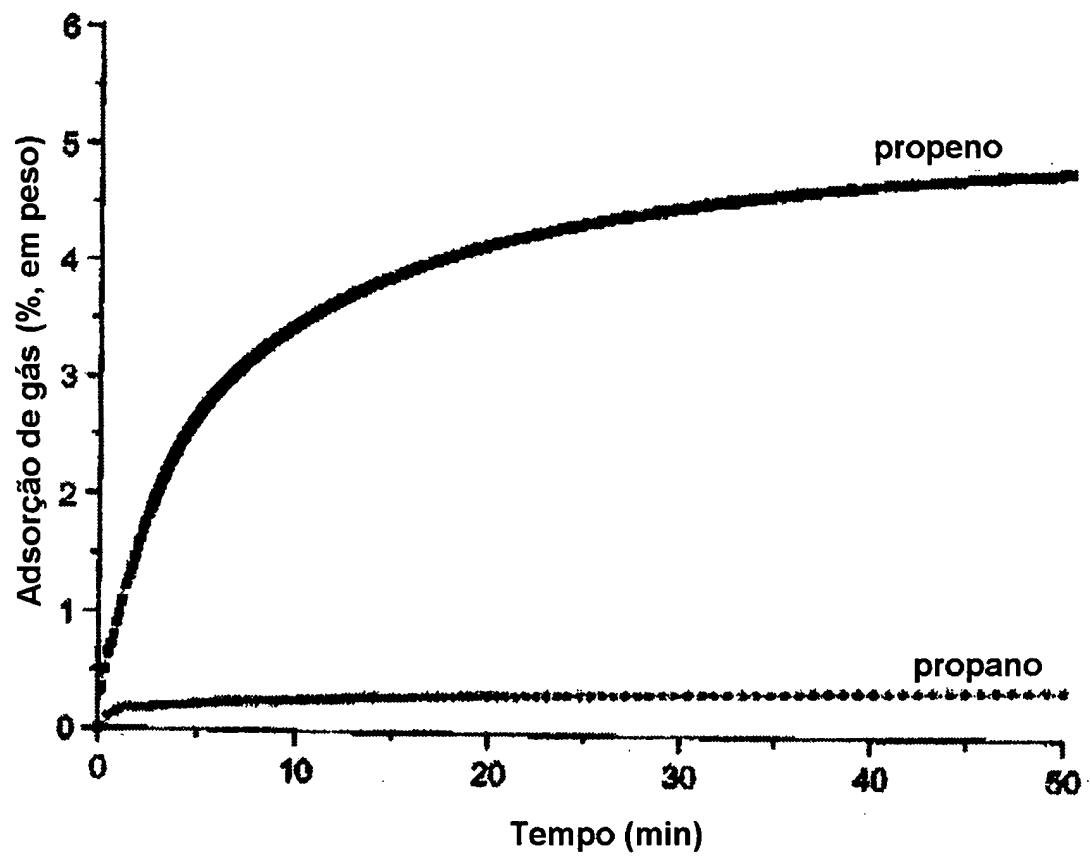


Figura 3

**Figura 4**

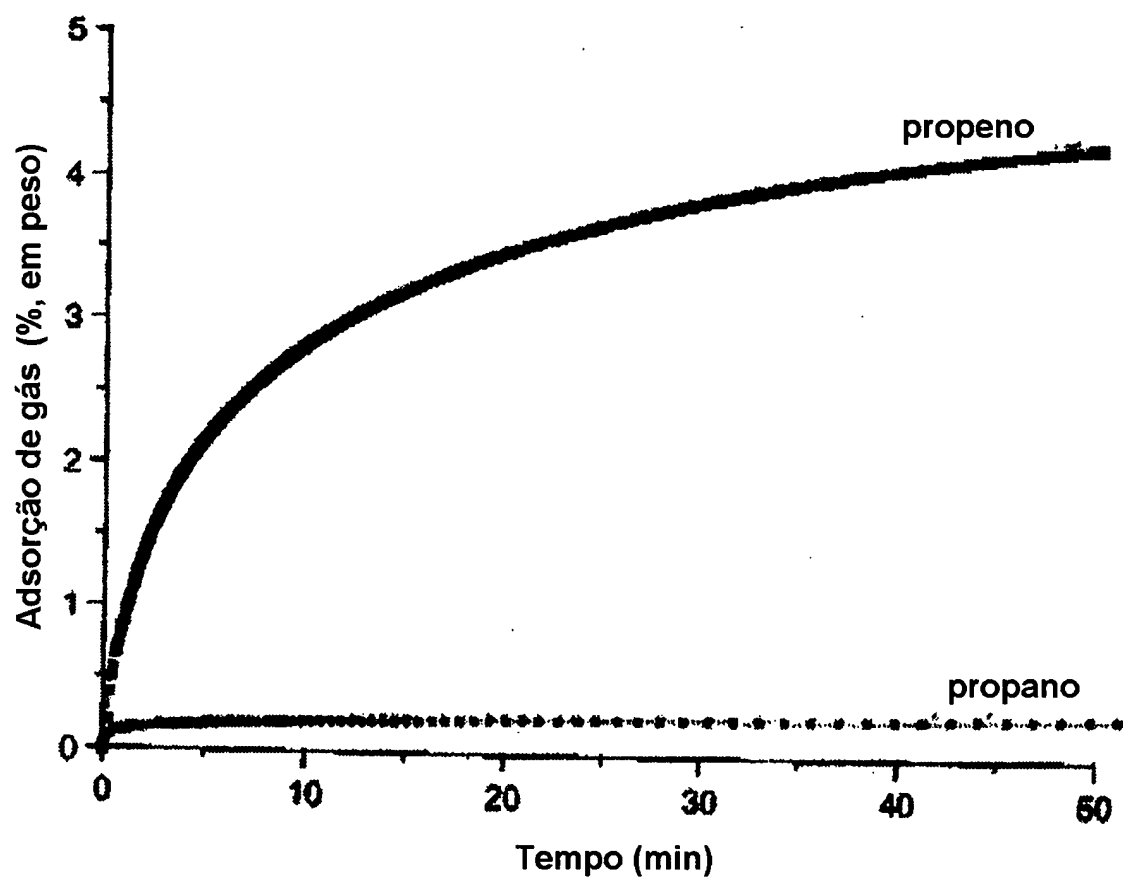


Figura 5

RESUMOMÉTODO DE SEPARAÇÃO DE FLUIDOS

A presente invenção refere-se a um método de separação de fluidos de misturas utilizando um zeólito conhecido como ITQ-32, consistindo de um sistema poroso bi-
5 dimensional, compreendendo canais com aberturas formadas por 8 tetraedro, as quais são interligadas por canais com aberturas formadas por 12 tetraedro. O método inventivo compreende pelo menos as seguintes etapas: a) promover o
10 contato do zeólito ITQ-32 com a mistura de fluidos, b) adsorver um ou mais dos componentes no material do zeólito ITQ-32, c) extrair os componentes não-adsorvidos, e d) recuperar um ou mais componentes adsorvidos no material do zeólito ITQ-32.