



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007137666/04**, **10.03.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.03.2006

(30) Конвенционный приоритет:
11.03.2005 US 60/661,175

(43) Дата публикации заявки: **20.04.2009**

(45) Опубликовано: **20.08.2009** Бюл. № **23**

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 4717784 A**, **05.01.1988**. **US 5069794 A**,
03.12.1991. **SU 1088659 A3**, **23.04.1984**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **11.10.2007**

(86) Заявка РСТ:
US 2006/008890 (10.03.2006)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/099287 (21.09.2006)

Адрес для переписки:
**103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", Н.Н.Высоцкой**

(72) Автор(ы):

**ШЕКТЕРЛ Дейвид Джеймс (US),
РАЙС Линн Харви (US)**

(73) Патентообладатель(и):
ЮОП ЛЛК (US)

(54) СПОСОБЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ, ИМЕЮЩИХ 5 И 6 АТОМОВ УГЛЕРОДА, С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу изомеризации исходного сырья, содержащего парафины, имеющие 5 и 6 атомов углерода, в котором, по меньшей мере, 15 мас.% от исходного сырья представляют собой линейные парафины, чтобы получить продукт изомеризации, содержащий изомеризованные парафины, который включает: а) изомеризацию исходного сырья в условиях изомеризации, включающих температуру реактора от 40 до 250°C и рабочим абсолютным давлением от 100 кПа до 10 МПа в присутствии катализатора изомеризации, чтобы получить продукт изомеризации,

содержащий линейные парафины, но в концентрации меньшей, чем в исходном сырье, б) дистилляцию, по меньшей мере, части продукта изомеризации для того, чтобы получить низкокипящую фракцию, содержащую диметилбутаны, и легкие парафины, и высококипящую фракцию, содержащую нормальный гексан, метилпентаны, диметилбутаны и метилциклопентан, (с) контактирование, по меньшей мере, части фракции, содержащей нормальный гексан, со стадии б), с входной стороной селективно проницаемой мембраны в условиях, включающих в себя достаточную площадь поверхности мембраны и перепад

давления на мембране для того, чтобы получить удерживаемую фракцию, в которой имеется повышенная концентрация метилциклопентана и диметилбутанов, и получить на выходной стороне мембраны продифундировавшую фракцию, имеющую повышенную концентрацию нормального гексана и метилпентанов, причем указанная продифундировавшая фракция содержит, по меньшей мере 75 мас.% нормального гексана,

содержащегося во фракции, включающей нормальный гексан и контактировавшей с мембраной, и d) выведение удерживаемого продукта со стадии с). Также настоящее изобретение относится к установке для осуществления настоящего способа. Применение данного способа позволяет получать продукт изомеризации, обладающий повышенным октановым числом. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 3 6 4 5 8 3 C 2

RU 2 3 6 4 5 8 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 5/27 (2006.01)*C07C 7/144* (2006.01)*B01J 8/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007137666/04, 10.03.2006**(24) Effective date for property rights:
10.03.2006(30) Priority:
11.03.2005 US 60/661,175(43) Application published: **20.04.2009**(45) Date of publication: **20.08.2009 Bull. 23**(85) Commencement of national phase: **11.10.2007**(86) PCT application:
US 2006/008890 (10.03.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/099287 (21.09.2006)Mail address:
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", N.N.Vysotskoj**

(72) Inventor(s):

**ShEKTERL Dejvid Dzhejms (US),
RAJS Linn Kharvi (US)**

(73) Proprietor(s):

JuOP LLK (US)**(54) METHODS OF ISOMERISATION OF PARAFFINS HAVING 5 AND 6 CARBON ATOMS, WITH METHYLCYCLOPENTANE ISOLATION AND DEVICE FOR ITS REALISATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of isomerisation of initial raw material, containing paraffins, which have 5 and 6 carbon atoms, in which, at least, 15 wt% of initial raw material represent linear paraffins, in order to obtain izomerization product, which contains isomerised paraffins, including: a) initial raw material isomerisation in isomerisation conditions including reactor temperature from 40° to 250°C and working absolute pressure from 100 kPa to 10 MPa in presence of isomerization catalyst, in order to obtain isomerization product containing linear paraffins but in concentration lower than in initial raw material; b) distillation of, at least, part of isomerisation product, in order to obtain low-boiling fraction, containing dimethylbutanes and light paraffins, and high-boiling fraction, containing normal hexane, methylpentanes, dimethylbutanes and

methylcyclopentane; c) contacting of, at least, part of fraction containing normal hexane from stage b), with inlet side of selectively permeable membrane in conditions including sufficient area of membrane surface and pressure difference on membrane in order to obtain retainable fraction, in which there is higher concentration of methylcyclopentane and dimethylbutanes, and obtain on outlet side of membrane diffused fraction, which has higher concentration of normal hexane and methyl pentanes, said diffused fraction containing, at least, 75 wt % of normal hexane, contained in fraction including normal hexane and contacting with membrane; and d) removal of retained product from stage c). Claimed invention also relates to device for realisation of claimed method.

EFFECT: application of claimed method allows to obtain isomerisation product possessing higher octane number.

15 cl, 1 dwg

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к усовершенствованным способам изомеризации парафинов, имеющих 5 и 6 атомов углерода, например, чтобы получить продукт изомеризации, обладающий повышенным октановым числом по исследовательскому методу (ОЧ и.м.) для смешивания в компаундированном бензине, и особенно в таких способах с использованием колонны удаления изогексанов (деизогексанайзер).

Уровень техники

Способы изомеризации парафинов в существенно более разветвленные парафины широко применяется на практике. Особенно важные промышленные способы изомеризации используются для увеличения степени разветвления и таким образом повышения октанового числа потоков нефтепродуктов, содержащих парафины с числом атомов углерода от 4 до 8, главным образом 5 и 6 атомов углерода. Обычно продукт изомеризации смешивают с потоком, выходящим из аппарата риформинга, чтобы получить смесь компаундированного бензина, имеющего желаемое октановое число (по исследовательскому методу) (ОЧ и.м.).

Процесс изомеризации ограничен термодинамическим равновесием. Поэтому продукт изомеризации еще может содержать нормальные парафины, которые имеют низкое октановое число и таким образом снижают октановое число продукта изомеризации. При условии, что имеются в наличии соответствующие высокооктановые потоки для смешения, такие как продукты алкилирования и риформинга, и что требуются бензины с невысокими октановыми числами, например, с ОЧ и.м. 85 и 87, допускается присутствие таких нормальных парафинов в продукте изомеризации.

В условиях потребности в продуктах изомеризации с повышенным ОЧ и.м. процессы изомеризации модифицируют путем выделения из продукта изомеризации нормальных парафинов и их рециркуляция в реактор изомеризации. Таким образом, из продукта изомеризации не только удаляются нормальные парафины, который снижают октановое число, но они также возвращаются в реактор изомеризации, что увеличивает степень превращения сырья в более желательные сильно разветвленные парафины.

Основными способами, применяющимися для выделения нормальных парафинов из продукта изомеризации, является адсорбционное разделение, которое описано в патентах США №№4717784 и 4804802, и дистилляция. На практике наиболее часто используются способы изомеризации, в которых для рециркуляции нормальных парафинов используется устройство - деизогексанайзер. Деизогексанайзер представляет собой одну или несколько дистилляционных колонн, в которых верхний погон, содержащий разветвленные C_6 парафины, такие как диметилбутаны (2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан) и более легкие компоненты, полученные в качестве продукта изомеризации, например, для компаундированных бензинов, а боковой погон, содержащий нормальный гексан и близко кипящие компоненты, такие как метилпентаны (2-метилпентан и 3-метилпентан) и метилциклопентан, рециркулируются в реактор изомеризации. Проблема деизогексанайзера заключается в том, что поток низкокипящего продукта содержит н-пентан, который имеет низкое значение ОЧ и.м.

Применение адсорбционного разделения вместо деизогексанайзера обеспечивает удаление н-пентана, таким образом получается моторное топливо с высоким значением ОЧ и.м., часто в диапазоне 91-93.

Кроме того, было предложено разделение линейных и разветвленных парафинов,

однако мембраны еще не нашли промышленное применение. В патенте США №5069794 раскрыты микропористые мембраны, содержащие кристаллический материал - молекулярное сито. В колонке 8, строка 11 и далее, описаны возможные области применения мембран, в том числе разделение линейных и разветвленных парафинов. Смотрите также патент США 6090289, где раскрыт слоистый композиционный материал, содержащий молекулярное сито, который может быть использован в качестве мембраны. Среди возможных процессов разделения, в которых могут быть использованы мембраны и которые раскрыты, начиная со строки 6 в колонке 13, указано разделение нормальных парафинов и разветвленных парафинов. В патентах США №№6156950 и 6338791 обсуждается технология разделения по проницаемости, которая может найти применение для отделения нормальных парафинов от разветвленных парафинов, и описаны схемы разделения в связи с процессом изомеризации. В документе США №2003/0196931 раскрыт двухступенчатый процесс изомеризации для повышения качества углеводородного сырья, содержащего от 4 до 12 атомов углерода.

Недавно Bourneу и др., в документе WO 2005/049766 описали способ получения высокооктанового бензина с использованием мембран для удаления, среди прочих, н-пентана из изомеризованного потока, полученного из верхнего погона деизогексанайзера. Боковая фракция из деизогексанайзера используется как промывающий флюид на выходной стороне мембраны. Смесь проникшего продукта и промывающего флюида подвергают рециркуляции в реактор изомеризации. При компьютерном моделировании мембранного разделения с применением цеолита MFI на оксиде алюминия в примере 1 этой публикации показано, что требуется площадь поверхности мембраны 5000 м^2 для того, чтобы удалить приблизительно 95% по массе н-пентана из верхнего погона дистиляционной колонны деизогексанайзера. При скорости потока сырья в мембранный разделитель 75000 кг/ч (содержит 20,6% по массе н-пентана), оказалось, что проницаемость н-пентана, используемого при моделировании, имеет величину порядка $0,01 \text{ грамм-моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$ при температуре 300°C . Отмечено, что величина ОЧ и.м. продукта после удаления н-пентана составляет 91,0.

Использование Bourneу и др. боковой фракции из деизогексанайзера в качестве промывающего флюида при мембранном разделении приводит к рециркуляции ценных высокооктановых компонентов, таких как метилпентаны и метилциклопентан, обратно в реактор изомеризации. В таблице 1, Bourneу и др. указывают, что концентрация метилциклопентана составляет 9,7 мас.%. Метилциклопентан отсутствует в потоке продукта. Кроме того, промывающий поток содержит 4,5 мас.% 2,3-диметилбутана, который также рециркулируется в реактор изомеризации. Поскольку процесс изомеризации приводит к равновесному распределению изомеров, эти соединения уничтожаются при однократном проходе с образованием высокооктанового топлива (ОЧ и.м.).

Применение цеолитных мембран предложено в качестве подходящего технологического процесса выделения линейных молекул. Например, см. абзацы 0008 и 0032. В патенте США №6818333 описаны тонкие цеолитные мембраны, которые, как указано, имеют проницаемость по н-бутану, по меньшей мере, $6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{Па)}$ и относительную селективность н-бутан/изобутан, равную по меньшей мере 250.

Изменения в законодательстве по охране окружающей среды и эффективности топлива могут оказывать основательное влияние на спрос продукта изомеризации с более высоким октановым числом. Например, потребность снижения содержания

бензола в бензинах приведет к необходимости увеличения октанового числа продукта изомеризации, причем потребуются модернизация "нерециркуляционных" процессов изомеризации в процессы с разделением и рециркуляцией нормальных парафинов в реактор изомеризации. Даже в существующих процессах, в которых используются деизогексанайзеры, может возникнуть потребность в продукте изомеризации с повышенным октановым числом.

В соответствии с этим прорабатываются экономически привлекательные и простые в эксплуатации способы повышения октанового числа верхнего погона деизогексанайзера.

В связи с последующим рассмотрением настоящего изобретения определяются следующие свойства мембран.

Микропористость

Микропоры и микропористость относятся к порам, которые имеют эффективный диаметр приблизительно от 0,3 до 2 нм (нм).

Мезопористость

Мезопоры и мезопористость относятся к порам, которые имеют эффективный диаметр приблизительно от 2 до 50 нм.

Макропористость

Макропоры и макропористость относятся к порам, которые имеют эффективный диаметр больше чем 50 нм.

Наночастицы

Наночастицы представляет собой частицы, имеющие основной размер приблизительно до 100 нм.

Молекулярные сита

Молекулярные сита представляют собой материалы, обладающие микропористостью, причем они могут быть аморфными, частично аморфными или кристаллическими и могут быть цеолитными, полимерными, металлическими, керамическими или углеродными.

Ситовые мембраны

Ситовые мембраны представляют собой композиционную мембрану, содержащую непрерывную или прерывающуюся среду селективного разделения, которая включает в себя молекулярно-ситовой барьер. Этот барьер является структурой, которая существует для того, чтобы селективно блокировать поток флюида в мембране. В непрерывной ситовой мембране само молекулярное сито образует непрерывный слой, который стремятся сделать свободным от дефектов. Непрерывный барьер может содержать другие материалы, такие которые могут присутствовать в смешанных матричных мембранах. Прерывающаяся ситовая мембрана представляет собой прерывающуюся совокупность молекулярно-ситовых барьеров, в которых имеются пространства или пустоты между частицами или областями молекулярного сита. Эти пространства или пустоты могут содержать или заполняться другим твердым материалом. Частицы или области молекулярного сита представляют собой барьеры. Разделение, осуществляемое ситовыми мембранами, может быть основано на пространственных свойствах компонентов, подлежащих разделению. Другие факторы также могут влиять на проницаемость. Одним таким фактором является сорбционная способность или ее отсутствие за счет компонента и материала молекулярного сита. Другим фактором является взаимодействие компонентов, подлежащих разделению, в микропористой структуре молекулярного сита. Например, для некоторых цеолитных молекулярных сит присутствие молекул, скажем н-гексана, в поре может

дополнительно затруднить вход 2-метилпентана в эту пору по сравнению с другой молекулой н-гексана. Поэтому цеолиты, которые только с точки зрения молекулярных размеров, предположительно, не будут обладать высокой селективностью при разделении нормальных и разветвленных парафинов, на

практике могут обеспечить более высокую селективность разделения.

Индекс потока проницаемости C_6

Проницаемость ситовой мембраны, то есть скорость, с которой данный компонент проходит через мембрану заданной толщины, часто изменяется при варьировании таких условий, как температура и давление, абсолютное и дифференциальное. Так, например, могут быть найдены различные значения проницаемости, когда абсолютное давление на входной стороне равно 1000 кПа, по сравнению с абсолютным давлением 5000 кПа, причем все остальные параметры, в том числе и дифференциальное давление, являются постоянными. Поэтому в настоящем изобретении при описании ситовых мембран используется индекс потока проницаемости C_6 . Этот индекс потока проницаемости для данной мембраны определяется путем измерения скорости (грамм-моль в секунду), с которой существенно чистый нормальный гексан (предпочтительно, по меньшей мере, около 95% от массы нормального гексана) проникает через мембрану приблизительно при 150°C и абсолютном давлении на входной стороне мембраны около 1000 кПа и давлении на выходной стороне мембраны около 100 кПа. Индекс потока проницаемости C_6 соответствует скорости проницаемости на квадратный метр площади поверхности с входной стороны, но не нормализуется на толщину мембраны. Поэтому индекс потока проницаемости C_6 для данной мембраны имеет размерность грамм-моль нормального гексана, проходящего за секунду на квадратный метр площади поверхности мембраны с входной стороны.

Отношение потоков проницаемости C_6

Отношение потоков проницаемости C_6 для данной ситовой мембраны представляет собой отношение индекса потока проницаемости C_6 (н-гексан) к индексу потока проницаемости $i-C_6$ (изогексана), где индекс потока проницаемости $i-C_6$ определяется таким же образом, как в случае C_6 , но с использованием существенно чистых диметилбутанов (независимо от распределения между 2,2-диметилбутаном и 2,3-диметилбутаном) (предпочтительно, по меньшей мере, около 95% от массы диметилбутанов).

Краткое изложение изобретения

В настоящем изобретении осуществлены усовершенствования процессов изомеризации с целью повышения октанового числа парафинового сырья, содержащего 5 и 6 атомов углерода, причем в этих способах используются деизогексанайзеры, чтобы получить низкокипящую фракцию, содержащую диметилбутаны, и высококипящую фракцию, содержащую нормальный гексан. Согласно настоящему изобретению используются мембраны с целью извлечения из высококипящей фракции, содержащей нормальный гексан, компонентов с повышенным октановым числом, таких как метилциклопентан и диметилбутаны. Эти компоненты с повышенным октановым числом могут быть использованы для смешивания с моторным топливом. Поскольку только часть продукта изомеризации подвергается мембранному разделению, может быть снижена необходимая площадь поверхности мембраны, и таким образом повышается экономическая

привлекательность применения мембран.

Предпочтительно, по меньшей мере, часть продифундировавшего в процессе мембранного разделения вещества, содержащего нормальный гексан, рециркулируется для изомеризации. Поскольку концентрация нормального гексана в продифундировавшем веществе выше концентрации в высококипящей фракции, объем рециркулирующего потока уменьшается по сравнению с объемом рециркуляции такого же количества нормального гексана, но не прошедшего мембранное разделение. Возможность уменьшения объема потока, рециркулирующего в реактор изомеризации, может обеспечить определенные преимущества способом согласно изобретению. Например, уменьшение объема рециркулирующего потока позволяет увеличить подачу сырья в реактор изомеризации при заданной степени превращения и таким образом повысить производительность реактора изомеризации. Кроме того, за счет уменьшения количества высокооктановых компонентов, таких как метилциклопентан и диметилбутаны, которые в противном случае были подвергнуты рециркуляции в реактор изомеризации, равновесный характер процесса изомеризации будет обеспечивать продукт с повышенным октановым числом, полученным на единичное количество сырья.

В широком замысле способы настоящего изобретения включают в себя

а) изомеризацию исходного сырья, содержащего парафины, имеющие 5 и 6 атомов углерода, где, по меньшей мере, 15% от массы исходного сырья представляют собой линейные парафины, в условиях изомеризации, включая наличие катализатора изомеризации, чтобы получить продукт изомеризации, содержащий линейные парафины, но в меньшей концентрации, чем в исходном сырье,

б) дистилляцию, по меньшей мере, части, предпочтительно, по меньшей мере, 90% по массе и наиболее предпочтительно почти всего продукта изомеризации, для того, чтобы получить низкокипящую фракцию, содержащую диметилбутаны, и низшие парафины, и фракцию, содержащую нормальный гексан, метилпентаны, диметилбутаны и метилциклопентан,

(с) контактирование, по меньшей мере части, предпочтительно, по меньшей мере, 90% по массе и наиболее предпочтительно почти всей фракции, содержащей нормальный гексан, со стадии б), с входной стороной селективно проницаемой мембраны в условиях, включающих в себя достаточную площадь поверхности мембраны и перепад давления на мембране для того, чтобы получить удерживаемую фракцию, в которой имеется повышенная концентрация метилциклопентана и диметилбутанов, и получить на выходной стороне мембраны продифундировавшую фракцию, имеющую повышенную концентрацию нормального гексана и метилпентанов, причем указанная продифундировавшая фракция содержит, по меньшей мере 75%, предпочтительно, по меньшей мере 90% от массы нормального гексана, содержащейся во фракции, включающей нормальный гексан и контактировавшей с мембраной, и

д) выведение удерживаемого продукта со стадии с).

Предпочтительно, по меньшей мере, часть, более предпочтительно, по меньшей мере 90% по массе, и наиболее предпочтительно почти всю продифундировавшую фракцию со стадии с) подвергают рециркуляции на стадию а).

Предпочтительно, по меньшей мере, 25% более предпочтительно, по меньшей мере 30 мас.% метилпентанов, содержащихся в потоке, содержащем нормальный гексан и контактирующем с мембраной, содержатся в продифундировавшем веществе. Во многих случаях концентрация нормального гексана во всем

продиффундировавшем веществе будет приблизительно меньше, чем 90 мас.%, например, приблизительно от 25 до 90, например от 40 до 80 мас.%. В некоторых аспектах способов согласно изобретению выведенный удерживаемый продукт содержит больше, чем приблизительно 10%, например от 15 до 50 мас.% фракции, содержащей нормальный гексан и контактировавшей с мембраной. Таким образом, объем рециркулирующего потока на стадию изомеризации а) становится меньше, чем в аналогичном процессе, в котором фракцию, содержащую нормальный гексан, не подвергают мембранному разделению.

Удерживаемый продукт со стадии d) содержит значительное количество метилциклопентана и, таким образом, имеет хорошее октановое число. Часто, по меньшей мере 50%, предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 80 мас.% метилциклопентана во фракции, содержащей нормальный гексан и контактирующей с мембраной, остаются в удерживаемом продукте.

Разделение монометилпентанов и диметилбутанов затруднено из-за близости их температур кипения и, таким образом, необходимо не только использовать деизогексанайзер с очень большим числом дистилляционных тарелок, часто в диапазоне 80 тарелок, но также и большое отношение флегмы к сырью, например от 2:1 до 3:1, поэтому для работы деизогексанайзера требуется значительное количество тепла в кипятильнике. Благодаря использованию способов согласно изобретению значительная часть диметилбутанов, содержащихся во фракции, содержащей нормальный гексан, остается в удерживаемом продукте и таким образом извлекается с метилциклопентаном для использования в компаундированном моторном топливе. Предпочтительно дистилляционная стадия b) эксплуатируется таким образом, что фракция, содержащая нормальный гексан, включает в себя диметилбутаны, например, по меньшей мере 2, и иногда от 5 до 30 мас.% диметилбутанов, содержащихся в продукте изомеризации, выходящем со стадии а). Предпочтительно, по меньшей мере 30%, более предпочтительно, по меньшей мере 70 мас.% диметилбутанов, содержащихся во фракции, содержащей нормальный гексан, сохраняется в удерживаемом продукте. Таким образом, выведенный удерживаемый продукт может быть использован в качестве моторного топлива или представляет собой компонент для получения компаундированного моторного топлива. Согласно изобретению в существующем деизогексанайзере может быть снижено флегмовое число, иногда на 10-50%, что приводит к экономии энергии, без нежелательной потери октанового числа продукта.

Предпочтительно, мембрана представляет собой ситовую мембрану, имеющую индекс потока проницаемости C_6 , по меньшей мере, приблизительно 0,01, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,02, и отношение потоков проницаемости C_6 , по меньшей мере, приблизительно 1,25:1, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1.3:1, и часто от 1,35:1 до 5:1 или 6:1.

Кроме того, изобретение относится к устройству, подходящему для осуществления способов этого изобретения. В широком аспекте устройство согласно изобретению представляет собой устройство для изомеризации исходного сырья, содержащего парафины с числом атомов углерода 5 и 6, чтобы получить фракцию бензина, и включает в себя:

а) реактор изомеризации (106), в котором имеются приспособления для приема исходного сырья на входе и выходной патрубок,

б) аппарат для удаления гексана (116), в котором вход жидкого флюида соединен с выходным патрубком реактора изомеризации (106), выходной патрубок

низкокипящей фракции предназначен для удаления низкокипящей фракции по линии (118), выходной патрубком для отбора боковой фракции и выходной патрубком высококипящей фракции; и

с) мембранный сепаратор (124), в котором боковой патрубок для входа жидкого сырья соединен с выходным патрубком, который обеспечивает отбор боковой фракции аппарата удаления гексана (116), боковой патрубок для выхода жидкого сырья соединен с трубопроводом (118) для вышекипящей фракции аппарата удаления гексана (116), и выход жидкого продиффундировавшего продукта соединен с входом в реактор изомеризации (106).

На чертеже дано схематическое представление способов согласно изобретению с использованием стабилизационной колонны до деизогексанайзера.

Подробное описание изобретения

Изомеризация

В способах настоящего изобретения может быть использовано любое подходящее исходное сырье, содержащее парафины. Сырьевая нефтя наиболее часто используется в качестве исходного сырья в процессах изомеризации. Сырьевая нефтя включает в себя парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды и может содержать небольшие количества олефинов, кипящих в диапазоне бензиновой фракции.

Исходное сырье, которое может быть использовано, включает в себя прямогонную нефтя, нефтяной бензин, синтетическую нефтя, бензин термического крекинга, бензин каталитического крекинга, нефтя частичного риформинга или рафинаты после экстракции ароматических углеводородов. По существу, это исходное сырье входит в полный диапазон бензиновой фракции или в диапазоне от 0 до 230°C. Обычно исходное сырье представляет собой легкую нефтя, имеющую точку начала кипения приблизительно от 10 до 65°C, и точку конца кипения приблизительно от 75 до 110°C; предпочтительно точка конца кипения лежит ниже, чем приблизительно 95°C.

Обычно нефтя как исходное сырье содержит небольшие количества серосодержащих соединений в концентрации меньше, чем 10 массовых частей на миллион (мас.ч/млн) в расчете на элемент. Предпочтительно, сырьевую нефтя получают из загрязненного исходного сырья с помощью традиционных процессов предварительной очистки, таких как гидрогенизационная обработка, гидроочистка или гидрообессеривание, чтобы такие загрязнения, как серо-, азот- и кислородсодержащие соединения соответственно в H_2S , NH_3 и H_2O , которые могут быть выделены из углеводородов путем фракционирования. Предпочтительно, для такого превращения можно использовать катализатор, известный из уровня техники и содержащий неорганический оксидный носитель и металлы, которые выбирают из групп VIB (ИЮПАК 6) и VIII (ИЮПАК 9-10) Периодической Таблицы элементов. Вода может играть роль промотора каталитической активности, действуя в качестве основания, а сера временно деактивирует катализатор за счет отравления платины. Обычно в результате указанной выше гидроочистки исходного сырья снижается содержание образующих воду кислородсодержащих соединений и деактивирующих серосодержащих соединений до приемлемого уровня и вообще отпадает необходимость в других средствах удаления серы и воды из углеводородных потоков, таких как системы адсорбционного разделения. В объем настоящего изобретения входит необязательная стадия предварительной обработки сырья.

Основными компонентами предпочтительного исходного сырья являются циклические и ациклические парафины, содержащие от 4 до 8 атомов углерода в молекуле (от C_4 до C_8), главным образом C_5 - C_6 , и, кроме того, могут присутствовать

малые количества ароматических и олефиновых углеводородов. Обычно концентрация C_7 и более тяжелых компонентов приблизительно составляет менее 20 процентов от массы исходного сырья, а концентрация C_4 и более легких компонентов - меньше чем 20%, предпочтительно менее 10% от массы исходного сырья. Массовое соотношение компонентов C_5 к C_6 в предпочтительном сырье составляет от 1:10 до 1:1.

Хотя отсутствуют конкретные ограничения на общее содержание циклических углеводородов в исходном сырье, обычно исходное сырье приблизительно содержит между 2 и 40% по массе циклических нафтенных и ароматических углеводородов. Хотя содержание ароматических углеводородов в сырьевой нефти обычно не превышает содержание алкановых и циклоалкановых углеводородов, оно может составлять от 2 до 20% и более типично от 5 до 10% от всей массы. Бензол обычно составляет основную часть ароматических углеводородов в предпочтительном исходном сырье, необязательно вместе с меньшим количеством толуола и вышекипящих ароматических углеводородов в указанном выше диапазоне кипения.

Обычно линейные парафины присутствуют в количестве, по меньшей мере, 15%, часто от 40%, предпочтительно, по меньшей мере от 50%, до почти 100% линейных парафинов от массы сырья, используемого в способах согласно изобретению. Для исходной нефти количество линейных парафинов обычно составляет, по меньшей мере 50%, например от 50 до 90 мас.%. Массовое соотношение нелинейных парафинов к линейным парафинам в исходном сырье часто составляет меньше 1:1, например от 0,1:1 до 0,95:1. Нелинейные парафины включают в себя разветвленные ациклические парафины и замещенные или незамещенные циклопарафины. Кроме того, в исходном сырье могут присутствовать другие компоненты, такие как ароматические и олефиновые соединения, которые описаны выше.

Исходное сырье пропускают в одну или несколько зон изомеризации. Согласно замыслу настоящего изобретения, в случае рециркуляции нормального гексана, исходное сырье и рециркуляционный поток обычно смешивают до поступления в зону изомеризации, но они могут быть введены раздельно, если это желательно. В любом случае общий поток сырья в зону изомеризации здесь называется сырьем для изомеризации. Рециркуляция может быть осуществлена одним или несколькими потоками. Как рассмотрено ниже, рециркуляционный поток содержит линейные парафины. Концентрация линейных парафинов в сырье для изомеризации будет зависеть не только от концентрации линейных парафинов в исходном сырье, но также от их концентрации в рециркуляционном потоке и от отношения количеств рециркуляционного потока к исходному сырью, которое может изменяться в широком диапазоне. Часто сырье для изомеризации имеет концентрацию линейных парафинов, по меньшей мере, приблизительно 30%, например, между 35 и 90, предпочтительно приблизительно от 40 до 70% по массе, причем молярное соотношение нелинейных парафинов к линейным парафинам составляет между 0,2:1 и 1,5:1 и иногда между 0,4:1 и 1,2:1.

В зоне изомеризации сырье для изомеризации подвергается воздействию условий изомеризации, в том числе в присутствии катализатора изомеризации, предпочтительно в присутствии ограниченного, но определенного количества водорода, как описано в патентах США №№4804803 и 5326296, которые оба включены в изобретение как ссылки. Обычно изомеризация парафинов считается обратимой реакцией первого порядка. Таким образом, поток из реактора изомеризации будет иметь повышенную концентрацию нелинейных парафинов и

пониженную концентрацию линейных парафинов по сравнению с сырьем для изомеризации. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения условия изомеризации являются достаточными для того, чтобы изомеризовать, по меньшей мере 20%, предпочтительно между 30 и 60% от массы нормальных парафинов в сырье для изомеризации. Обычно в условиях изомеризации достигается уровень, по меньшей мере 70%, предпочтительно, по меньшей мере 75%, например, от 75 до 97% от равновесного состава C_6 парафинов, присутствующих в сырье для изомеризации. Во многих случаях в потоке из реактора изомеризации массовое соотношение нелинейных парафинов к линейным парафинам составляет, по меньшей мере 2:1, предпочтительно между 2,5 и 4:1.

Катализатор изомеризации не является существенным в широком аспекте этого изобретения, причем может найти применение любой подходящий катализатор изомеризации. Подходящие катализаторы изомеризации включает в себя кислотные катализаторы с использованием, для поддержания желательной кислотности, хлорированных и сульфатированных катализаторов. Катализатор изомеризации может быть аморфным, например на основе аморфного оксида алюминия, или цеолитным. Обычно цеолитный катализатор еще может содержать аморфный связующий материал. Катализатор может включать в себя сульфатированный оксид циркония и платину, как описано в патенте США №5036035 и заявке на Европатент 0666109 A1, или металл платиновой группы на хлорированном оксиде алюминия, как описано в патентах США №№5705730 и 6214764. Другой подходящий катализатор описан в патенте США №5922639. В патенте США №6818589 раскрыт катализатор, содержащий вольфраматный носитель на оксиде или гидроксиде металла группы IVB (ИЮПАК 4), предпочтительно оксиде или гидроксиде циркония, в котором, по меньшей мере, первый компонент представляет собой лантаноидный элемент и/или иттриевый компонент и, по меньшей мере, второй компонент представляет собой металл платиновой группы. Эти документы введены в настоящее изобретение, поскольку в них раскрыты каталитические композиции, режимы работы и технические приемы изомеризации.

Контактирование внутри зон изомеризации может быть осуществлено с использованием каталитической системы неподвижного слоя, системы подвижного слоя, системы флюидизированного слоя или в режиме периодической загрузки. Предпочтительной является система неподвижного слоя. Реагенты могут контактировать с частицами в слое катализатора в восходящем, в нисходящем или радиальном направлении потока. При контакте с частицами катализатора реагенты могут находиться в жидкой фазе, смешанной паро-жидкостной фазе, или в паровой фазе, причем отличные результаты получаются главным образом при использовании настоящего изобретения в режиме жидкой фазы. Зона изомеризации может находиться в одном реакторе или в двух или больше отдельных реакторах, между которыми находится подходящее устройство, обеспечивающее поддержание желательной температуры изомеризации на входе в каждую зону. Предпочтительная схема включает в себя два или больше последовательных реакторов, что обеспечивает улучшенный режим изомеризации за счет регулирования температуры в отдельных реакторах и возможности частичной замены катализатора без останова процесса.

Условия изомеризации в зоне изомеризации включают температуру реактора, которая обычно изменяется от 40 до 250°C. Обычно предпочтительными являются пониженные температуры процесса, которые благоприятны для получения равновесных смесей, имеющих наибольшую концентрацию высокооктановых сильно

разветвленных изоалканов, и для минимизации крекинга сырья с образованием более легких углеводородов. В настоящем изобретении предпочтительным является диапазон температур от 100 до 200°C. Рабочее абсолютное давление в реакторе обычно изменяется от 100 кПа до 10 МПа, предпочтительно между 0,5 и 4 МПа (абсолютное давление). Объемная скорость подачи жидкости изменяется приблизительно от 0,2 до 25 литров изомеризируемого углеводородного сырья в час на литр объема катализатора, при этом предпочтительным является диапазон от 0,5 до 15 ч⁻¹.

Водород смешивается или остается с сырьем для изомеризации в зоне изомеризации для того, чтобы обеспечить молярное соотношение водорода к углеводородному сырью от 0,01 до 20, предпочтительно от 0,05 до 5. Водород можно подавать полностью из внешнего источника или пополнять за счет водорода, рециркулирующего в сырье, после выделения из потока, выходящего из реактора изомеризации. В водороде могут присутствовать легкие углеводороды и небольшие количества инертных газов, таких как азот и аргон. Воду необходимо удалять из водорода, поступающего из внешнего источника, предпочтительно с помощью адсорбционной системы, которая известна из уровня техники. В предпочтительных вариантах осуществления молярное отношение водорода к углеводородам в потоке, выходящем из реактора, равно 0,05 или меньше, поэтому обычно отпадает необходимость в рециркуляции водорода из потока, выходящего из реактора, в сырье.

Особенно в случае использования хлорированного катализатора для изомеризации поток, выходящий из реактора изомеризации, контактирует с сорбентом для того, чтобы удалить любые хлоридные компоненты, так как описано в патенте США №5705730.

Дистилляционное и мембранное разделение

Продукт процесса изомеризации один или несколько раз подвергают процедуре разделения для того, чтобы получить фракцию продукта с повышенным октановым числом и, необязательно, чтобы удалить другие компоненты, такие как водород, низшие алканы и, главным образом, галоидные соединения в связи с хлорированными катализаторами.

В обычной практике процесса изомеризации реакция изомеризации протекает в жидкой фазе, и изомеризационный поток, выходящий из реактора, поступает в сепаратор продуктов, в котором образуется газообразный верхний погон, содержащий водород и низшие алканы. По меньшей мере часть этого водорода можно рециркулировать в реактор изомеризации, чтобы обеспечить, по меньшей мере, часть водорода, желательного для изомеризации. Жидкий кубовый остаток поступает в блок дистилляции (деизогексанайзер), чтобы получить низкокипящую фракцию, диметилбутаны и вышекипящую фракцию, содержащую нормальный гексан. Чаще всего, деизогексанайзер работает в режиме, в котором поток, содержащий нормальный гексан, образуется как боковой погон, и получается кубовый поток, содержащий нормальный гептан. Деизогексанайзер может представлять собой колонну с насадкой или тарелками, причем в обычном режиме работы избыточное давление вверху колонны составляет между 50 и 500 кПа, и температура кубового остатка находится между 75 и 170°C.

Состав низкокипящей фракции, выходящей из деизогексанайзера, будет зависеть от режима работы и конструкции блока дистилляции и от любых процессов разделения, которым подвергается поток из реактора изомеризации. Например, если поток в деизогексанайзер содержит легкие углеводороды, такие как C₁-C₄, режим работы

деизогексанайзера может обеспечивать верхний погон, содержащий эти легкие углеводороды, и боковой погон, содержащий соединения C_5 и разветвленные соединения C_6 , главным образом диметилбутаны. Обычно низкокипящая фракция
 5 содержит от 20 до 60% по массе диметилбутанов; от 10 до 40% по массе нормального пентана и от 20 до 60% по массе изопентана и бутана. В зависимости от режима работы деизогексанайзера, низкокипящая фракция также может содержать значительное количество метилпентанов, например, по меньшей мере, приблизительно 10% по массе. Кроме того, деизогексанайзер может работать в
 10 режиме получения потока, обогащенного C_5 , в дополнение к низкокипящей фракции.

Вышекипящая фракция, содержащая нормальный гексан, также содержит метилпентаны и метилциклопентан. Как отмечено выше, способы согласно изобретению обеспечивают более экономичный режим работы деизогексанайзера, что
 15 приводит к повышенной концентрации диметилбутанов во фракции, содержащей нормальный гексан. Часто фракция, содержащая нормальный гексан, может содержать от 2 до 10 мас.% диметилбутанов; от 5 до 50 мас.% нормального гексана; от 20 до 60 мас.% метилпентанов, и от 5 до 25 мас.% метилциклопентана. Обычно деизогексанайзер будет сконструирован таким образом, чтобы получить боковой
 20 погон, который содержит метилпентаны, метилциклопентан, нормальный гексан, диметилбутаны и циклогексан, и кубовый поток, который содержит циклогексан и углеводороды C_{7+} . Если фракция, содержащая нормальный гексан, представляет собой кубовый поток деизогексанайзера, эта фракция также содержит такие высшие
 25 углеводороды.

Как отмечено выше, возможность извлечения диметилбутанов из вышекипящей фракции, содержащей нормальный гексан, позволяет проводить дистилляцию при пониженном флегмовом числе. Используемая величина флегмового числа будет
 30 зависеть от природы сырья, поступающего в колонну, а также от конструкции колонны и таким образом может изменяться в широком диапазоне, например от 1,5:1 до 2,5:1 в расчете на отношение массы флегмы к сырью.

По меньшей мере часть, предпочтительно, по меньшей мере 50%, и более предпочтительно, по меньшей мере, от 80% до почти всей массы фракции, содержащей
 35 нормальный гексан, из деизогексанайзера контактирует с входной стороной селективной мембраны для того, чтобы получить удерживаемую фракцию продукта изомеризации, которая имеет пониженную суммарную концентрацию линейных парафинов, и получить на другой стороне мембраны продиффундировавшую
 40 фракцию, которая имеет повышенную суммарную концентрацию линейных парафинов. Предпочтительно продиффундировавшая фракция содержит, по меньшей мере, 75% мас. нормального гексана, предпочтительно, по меньшей мере, 75% мас. нормального гексана, во фракции, контактировавшей с мембраной. Удерживаемый продукт предпочтительно содержит, по меньшей мере 50%, более предпочтительно,
 45 по меньшей мере от 80 до почти 100% метилциклопентана, содержащегося во фракции, контактирующей с мембраной. В предпочтительных аспектах настоящего изобретения мембрана обеспечивает по меньшей мере 25%, например от 30 до 90 мас.% метилпентанов, содержащихся во фракции, содержащей нормальный гексан и контактирующей с проницаемой мембраной.
 50

На мембране поддерживается перепад давления для того, чтобы осуществить желательное разделение с приемлемой скоростью проницаемости. Могут быть использованы мембраны любого подходящего типа, в том числе диффузионные и

ситовые, и они могут состоять из неорганического, органического или композиционного материалов. Для диффузионных мембран движущая сила представляет собой разность парциальных давлений продукта на входной и выходной сторонах. В ситовых мембранах перепад абсолютного давления составляет
 5 значительную часть движущей силы, независимо от парциальных давлений или концентраций. Предпочтительными мембранами являются ситовые мембраны, имеющие индекс потока проницаемости C_6 , по меньшей мере 0,01, и относительный поток проницаемости C_6 , по меньшей мере 1,25:1. Более подробно ситовые мембраны
 10 рассмотрены ниже.

При мембранном разделении перепад давления часто изменяется от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,2 до 2 МПа. На практике верхний погон деизогексанайзера будет контактировать с входной стороной мембраны без дополнительного сжатия,
 15 чтобы свести к минимуму капитальные и эксплуатационные расходы. Температура мембранного разделения будет зависеть частично от природы мембраны и от температуры фракции. Так, для мембран, содержащих полимеры, температура должна быть достаточно низкой, чтобы чрезмерно не ухудшилась прочность мембраны. В большинстве случаев, температура разделения совпадает с температурой фракции
 20 деизогексанайзера. Часто температура находится в диапазоне от 25 до 150°C. Таким образом, в условиях мембранного разделения можно получать жидкую, или газообразную, или смешанные фазы на входной стороне мембраны. Независимо от фазового состояния флюида на входной стороне продиффундировавшее вещество
 25 может быть газообразным. Если флюид на входной стороне мембраны находится в жидкой фазе, продиффундировавшее вещество может находиться в жидкой, газообразной или смешанной фазе.

В устройстве и способе настоящего изобретения могут быть использованы любые подходящие селективно проницаемые мембраны. Предпочтительными являются
 30 ситовые мембраны. Применяемые в способе согласно изобретению мембраны характеризуются тем, что имеют высокую проницаемость, то есть имеют индекс потока проницаемости C_6 , по меньшей мере 0,01. Эти мембраны могут быть иметь любую подходящую форму, такую как полые волокна, листы и тому подобное,
 35 которые могут быть смонтированы в блоке сепаратора в виде пучка полых волокон или плоской пластины или листовых мембран, свитых в спираль. После монтажа в блоке сепаратора физическая конструкция мембран должна обеспечивать достаточный перепад давления через мембрану, чтобы получить желаемую проницаемость. Для мембран из полых волокон обычно область высокого давления
 40 (входная сторона) находится снаружи полых волокон. Поток продиффундировавшего вещества может быть направлен параллельно, противотоком или перекрестным потоком относительно потока флюида на входной стороне мембраны.

Предоставляется достаточная площадь поверхности мембраны и перепад давления
 45 на мембране для того, чтобы получить в стационарных условиях продиффундировавшую фракцию, имеющую по меньшей мере 75%, предпочтительно, по меньшей мере 80% и более предпочтительно, по меньшей мере 90 мас.% нормального гексана, содержащегося во фракции из деизогексанайзера. Концентрация нормального гексана будет зависеть от селективности мембраны. Хотя мембрана
 50 может быть весьма селективной и может обеспечивать продиффундировавшее вещество, содержащее 99 мас.% или больше нормального гексана, выгодные варианты этого изобретения могут быть осуществлены с меньшей чистотой продиффундировавшего вещества. В этих вариантах осуществления концентрация

нормального гексана во всем продиффундировавшем веществе будет меньше, чем 90 мас.%, например от 25 до 90, например от 40 до 80 мас.%. Оставшаяся часть потока обычно представляет собой метилпентаны и немного метилциклопентана и диметилбутанов, которые проходят через мембрану.

В предпочтительных ситовых мембранах с высокой проницаемостью допускается проникновение части разветвленных парафинов. Относительная скорость проницаемости будет зависеть от конфигурации молекул парафинов. Метилпентаны более легко будут проходить через мембрану, чем диметилбутаны и циклопентан.

Предпочтительно, по меньшей мере, часть продиффундировавшего вещества рециркулируется на стадию изомеризации. Это продиффундировавшее вещество будет содержать линейные парафины, которые могут подвергаться изомеризации в условиях, имеющихся на стадии изомеризации.

Ситовые мембраны

Предпочтительные ситовые мембраны могут быть различного типа, например молекулярные сита, керамика, содержащая поры, металлические, полимерные или углеродные мембраны, или композиционные мембраны, имеющие высокопористый полимерный, металлический, молекулярно ситовой, керамический или углеродный носитель с тонким ситовым слоем или барьером (молекулярное сито), например цеолитным, полимерным, металлическим, керамическим или углеродным, имеющим микропористость.

Мембраны могут быть непрерывными или прерывающимися. Прерывающаяся мембрана включает в себя совокупность микропористых барьеров с частицами малых размеров, тогда как непрерывная мембрана содержит непрерывный слой микропористых барьеров. Мембраны могут быть сформованы из одного материала или они могут быть композиционными, содержащими микропористый барьер и носитель и, необязательно, другие структуры. При получении тонкого непрерывного барьерного слоя при уменьшении толщины ситового слоя возрастают трудности получения бездефектного слоя. Поскольку в способах настоящего изобретения не требуется высокая селективность, мембраны могут содержать немного дефектов. Обычно непрерывные мембраны получают путем осаждения или роста на мезо/макропористой структуре непрерывного тонкого слоя микропористого барьера. Прерывающиеся совокупности микропористых барьеров много размера позволяют добиться очень малой толщины проницаемости, но с возможным обходным путем. В прерывающихся мембранах используется мезо/макропористая структура, с которой связан микропористый барьер.

Примеры цеолитных барьеров включают молекулярные сита с небольшими порами, такие как SAPO-34, DDR, AIPO-14, AIPO-17, AIPO-18, AIPO-34, SSZ-62, SSZ-13, цеолит 3A, цеолит 4A, цеолит 5A, цеолит KFI, H-ZK-5, LTA, UZM-9, UZM-13, ERS-12, CDS-1, филипсит, MCM-65 и MCM-47; среднепористые молекулярные сита, такие как силикалиты, SAPO-31, MFI, BEA и MEL; крупнопористые молекулярные сита, такие как FAU, OFF, NaX, NaY, CaY, 13X и цеолит L; и мезопористые молекулярные сита, такие как MCM-41 и SBA-15. Ряд типов молекулярных сит доступны в коллоидной форме (частицы много размера), такие как A, X, L, OFF, MFI и SAPO-34. Эти цеолиты могут иметь обменные металлы или они отсутствуют.

Другие типы ситовых материалов включают в себя углеродные сита; полимеры, такие как ПСМ (полимеры с собственной микропористостью), как например, описанные McKeown, и др., Chem. Commun., 2780 (2002); McKeown, и др., Chem. Eur.

J., 11: 2610 (2005); Budd, и др, J. Mater. Chem., 13: 2721 (2003); Budd, и др., Adv. Mater., 16: 456 (2004) и Budd, и др., Chem Commun., 230 (2004); полимеры, в которых пористость вызвана порообразующими агентами, такими как поли(алкиленоксид), поливинилпирролидон; циклические органические кристаллы-хозяева, такие как циклодекстрины, каликсарены, краун-эфиры, и сферанды; микропористые металлоорганические каркасы, такие как MOF-5 (или IRMOF-1); стеклянные, керамические и металлические формы, в которые введена микропористость.

В композиционных мембранах используется мезо/макропористая структура. Эта мезо/макропористая структура выполняет одну или несколько функций, в зависимости от типа мембраны. Она может быть носителем для мембранного композиционного материала, может быть составной частью формирующегося микропористого барьера и может быть структурой, на которой или в которой располагается микропористый барьер. Мезо/макропористая структура может быть непрерывной или прерывающейся и таким образом мезо/макропористость может представлять собой каналы внутри материала мезо/макропористой структуры или может образоваться между частицами, которые формируют мезо/макропористую структуру. Примерами последнего типа являются неорганические фильтрационные мембраны AccuSep™, поставляемые фирмой Pall Corp. и имеющие слой диоксид циркония на пористом металлическом носителе, причем диоксид циркония находится в форме сферических кристаллов.

Предпочтительно, мезо/макропористая структура определяет каналы или поры, имеющие диаметр в диапазоне от 2 до 500, предпочтительно от 10 до 250, более предпочтительно, между 20 и 200 нм, и обладающие высокой проницаемостью. В более предпочтительных вариантах осуществления индекс потока проницаемости C_6 для мезо/макропористой структуры составляет, по меньшей мере 1, и наиболее предпочтительно, по меньшей мере 10, и иногда, по меньшей мере 1000. Мезо/макропористая структура может быть изотропной или анизотропной.

Мезо/макропоры могут быть относительно прямыми или извилистыми.

Мезо/макропористая структура может быть составлена из неорганического, органического или смешанного неорганического и органического материалов. Выбор материала будет зависеть от условий разделения, а также от типа образовавшейся мезо/макропористой структуры. Материал мезо/макропористой структуры может быть таким же, что и материал молекулярного сита или может отличаться от него. Примеры композиций пористой структуры включают в себя металлы, оксиды алюминия, такие как альфа-оксид алюминия, гамма-оксид алюминия и переходные формы оксида алюминия, молекулярные сита, керамику, стекло, полимеры и углерод. В предпочтительных вариантах осуществления дефекты в подложке «залечиваются» до получения барьера или предшественника барьера. В другом варианте осуществления подложка может быть обработана золем диоксид кремния, чтобы частично закупоривать поры и способствовать отложению барьера или предшественника барьера. Между частицами диоксида кремния еще остается достаточное пространство для того, чтобы обеспечить высокую скорость проницаемости. Другим техническим приемом является покрытие носителя силиконовым каучуком или другим полимером, который обеспечивает высокую проницаемость, но закупоривает дефекты в носителе или в барьере.

Если мезо/макропористая структура не выполняет такую функцию, то мембрана может содержать пористый носитель для мезо/макропористой структуры. Обычно пористый носитель выбирают с учетом прочности, выносливости в условиях предполагаемого разделения и пористости.

Неорганические фильтрационные мембраны AccuSep™, поставляемые фирмой Pall Corp., и аналогичные типы мезо/макропористых структур являются особенно привлекательными, поскольку мезо/макропористая структура может быть тонкой и таким образом устраняется чрезмерная толщина выращенного молекулярного сита. Кроме того, диоксид циркония является относительно инертным в растворах предшественников, формирующих цеолит, причем условия синтеза и прокаливания делают диоксид циркония предпочтительной мезо/макропористой структурой для ситовых мембран этого типа.

Высокая проницаемость достигается, по меньшей мере, за счет одного из следующих приемов: в первом используются более крупные поры, чем требуется для прохождения нормальных алканов; и во втором используется очень тонкий слой, содержащий поры. Когда высокая проницаемость достигается за счет использования более крупных менее селективных микропор в микропористом барьере, может быть реализовано соответствующее разделение. Часто поры в мембранах этого типа имеют средний диаметр больше чем 5,0 Å (средняя длина и ширина), например от 5,0 до 7,0 или 8 Å. Предпочтительно, эти структуры имеют отношение длины к ширине меньше, чем 1,25:1, например от 1,2:1 до 1:1. Для мембран, содержащих молекулярное сито, примерами структур являются USY, ZSM-12, SSZ-35, SSZ-44, VPI-8 и канкринит. В некоторых случаях молекулы, проникающие в микропоры, могут способствовать усилению селективности. Например, нормальные углеводороды в порах могут снижать скорость, с которой молекулы разветвленных углеводородов могут входить в пору по сравнению с другими молекулами нормального углеводорода.

Кроме того, высокая проницаемость может быть достигнута за счет использования очень тонкого микропористого барьера как в непрерывной, так и в прерывающейся мембране. По желанию, микропористый барьер можно выбирать из ситовых структур, имеющих микропоры, которые существенно непроницаемы для молекул с функциональными группами, которые желательны удерживать на входной стороне. В общем, поры в мембранах этого типа имеют средний диаметр приблизительно до 5,5 Å, например от 4,5 до 5,4 Å. Отношение длины к ширине поры в этих мембранах может быть изменяться в широком диапазоне, обычно в диапазоне от 1,5:1 до 1:1. Для мембран, содержащих молекулярное сито, примерами структур являются ZSM-5, силикалит, ALPO-11, ALPO-31, ферриерит, ZSM-11, ZSM-57, ZSM-23, MCM-22, NU-87, UZM-9 и CaA.

Мембраны, содержащие прерывающуюся совокупность микропористых барьеров, характеризуются тем, что барьер имеет основной размер меньше, чем 100 нм, причем этот микропористый барьер связан с мезо/макропористой структурой, определяющей поток флюида в порах, в которых барьер расположен таким образом, чтобы препятствовать потоку флюида через поры мезо/макропористой структуры. Молекулярно ситовой барьер "связан" с мезо/макропористой структурой, когда он расположен на структуре (или внутри), независимо от связи со структурой. Поэтому частицы нмного размера или островки молекулярного сита используются в качестве барьеров для мембран. Прерывающиеся микропористые барьеры расположены таким образом, чтобы препятствовать потоку флюида через каналы для течения флюида, заданные мезо/макропористой структурой. Этот барьер может, по меньшей мере, частично закупоривать отверстие канала для течения флюида в мезо/макропористой структуре и/или внутри канала для течения флюида. Благодаря малому размеру частиц или островков, формирующих прерывающуюся совокупность микропористых барьеров, может быть достигнута определенная селективность разделения, несмотря

на прерывистость мембраны.

Обычно размер и конфигурация частиц молекулярного сита и размер и конфигурация мезо/макропор в мезо/макропористой структуре будут учитываться при подборе компонентов для ситовых мембран. Когда частицы молекулярного сита, такие как силикалиты, имеют более сферическую форму, предпочтительно выбирают мезо/макропористую структуру, в которой имеются поры, близкие к такому же эффективному диаметру. Таким образом, в частицах молекулярного сита, если они, по меньшей мере, частично расположены в порах мезо/макропористой структуры, будет оставаться минимальный объем пустот для обходного потока. Частицы молекулярного сита с пластинчатой и неправильной формой имеют больше эластичности, так как они могут перекрываться, оставляя мало пустого пространства (или оно отсутствует). В некоторых случаях может быть желательным сочетание конфигураций молекулярного сита. Например, сферические частицы молекулярного сита могут быть вовлечены внутрь пор мезо/макропористой структуры, с последующим введением более мелких пластинчатых частиц молекулярного сита. Дополнительные функции заключаются в том, что сфера служит в качестве носителя для пластинчатых частиц, причем пластинчатые частицы перекрываются с целью уменьшения обходного потока. Хотя молекулярные сита, вероятно, будут иметь различный состав и таким образом будут иметь различный размер и конфигурацию микропор, преимущество заключается в повышенном разделении, без чрезмерной потери проницаемости.

Когда используются цеолитные молекулярные сита, важно получать мелкие частицы для того, чтобы добиться высокой проницаемости в прерывающемся микропористом барьере. Для многих цеолитов доступны затравочные кристаллы, главный размер которых меньше, чем 100 нм. Большинство молекулярных сит получают с использованием органических шаблонов, которые должны быть удалены, чтобы обеспечить доступ к каркасу. Обычно это удаление осуществляют с помощью прокалки. Как рассмотрено ниже, прокалка может быть выполнена, когда молекулярное сито, содержащее шаблон, расположено в макропоре таким образом, чтобы предотвратить чрезмерную агломерацию, просто за счет ограничения числа соседних частиц. Другой прием, позволяющий предотвратить агломерацию цеолитных частиц в ходе прокалки, заключается в силилировании поверхности цеолита, например аминоалкилтриалкоксисилан, аминоалкилалкилдиалкоксисилан или аминоалкилдиалкил-алкоксисилан. Необходимая степень силилирования будет зависеть от размера и состава частиц цеолита, а также от условий, которые будут использованы при прокаливании. Обычно используют от 0,1 до 10 миллимоль силана на грамм цеолита.

Существуют различные методики для введения частиц молекулярного сита на (или внутрь) мезо/макропористый носитель таким образом, чтобы, по меньшей мере, частично закупоривать мезо- или макропоры в носителе. Выбор конкретной методики для применения будет зависеть от размера и конфигурации частиц молекулярного сита, размера и конфигурации мезо/макропор в мезо/макропористой структуре и желательного размещения молекулярного сита внутри (или на) мезо/микропористой структуры.

Главным образом, когда молекулярное сито расположено на поверхности мезо/макропористой структуры с целью закупоривания, по меньшей мере, части устьев пор, мезо/макропористая структура может быть смочена раствором или суспензией молекулярного сита нмого размера. Концентрация молекулярного сита в суспензии должен быть достаточно низкой, чтобы слой молекулярного сита,

образовавшийся после сушки, не был чрезмерно толстым. Преимущественно поддерживается по меньшей мере, небольшой перепад давления по мезо/макропористой структуре в ходе покрытия для того, чтобы обеспечить движущую силу, вовлекающую частицы молекулярного сита в любые поры в мезо/макропористой структуре, которые не закупорены. Обычно суспензия будет представлять собой водную суспензию, хотя преимущественно могут быть использованы суспензии в спиртах и других относительно инертных жидкостях при концентрации между 2 и 30%, например от 5 до 20% по массе. При использовании перепада давления обычно перепад давления находится в диапазоне от 10 до 200 кПа. Могут быть использованы одно или несколько покрытий молекулярного сита, с предпочтительной сушкой между покрытиями. Сушку обычно проводят при повышенной температуре, например между 30 и 150°C, в течение от 1 до 50 часов. Для облегчения сушки может быть использован вакуум. Когда цеолиты использованы в качестве молекулярного сита, прокаливание, например, при температуре между 450 и 600°C в некоторых случаях может способствовать закреплению молекулярного сита на мезо/макропористой структуре. Прокаливание также может способствовать агломерированию частиц молекулярного сита и таким образом уменьшению числа и размера пустот. Разумеется, прокаливание не является существенной операцией для широкого замысла настоящего изобретения и требуется, например, только когда шаблон остается в микропорах.

Когда прерывающаяся совокупность частиц молекулярного сита много размера расположена вне пор мезо/макропористой структуры, может быть желательно связать, по меньшей мере, часть частиц с поверхностью структуры. Это можно осуществить различными способами. Например, поверхность структур может быть функционализирована гидроксильными группами или другими функциональными группами, которые могут реагировать с цеолитным молекулярным ситом.

Поверхность полимерных молекулярных сит может быть функционализирована функциональными группами, которые взаимодействуют, например, по реакциям присоединения или конденсации с функциональными группами в полимере. Эти приемы хорошо известны из уровня техники для других областей применения.

Аналогичные методики получения могут быть использованы, когда желательно ввести, по меньшей мере, часть частиц молекулярного сита в поры мезо/макропористой структуры. Эти частицы молекулярного сита должны иметь соответствующий размер для того, чтобы войти в мезо/макропоры. С целью вовлечения барьерных частиц в поры может быть использован перепад давления или воздействие ультразвуком, что способствует попаданию барьерных частиц в поры мезо/макропористого носителя. Глубина проникновения частиц молекулярного сита в поры мезо/макропористой структуры не должна быть слишком большой, чтобы чрезмерно снизить проницаемость. Часто любое отложение на поверхности молекулярного сита удаляется, например, при промывке.

По желанию, цеолитные молекулярные сита можно выращивать *in situ* (на месте) в порах мезо/макропористой структуры, чтобы получить прерывающиеся мембраны. В синтезе могут быть получены изолированные частицы или островки между другими структурами, такими как мезо/макропористая структура или другие частицы.

Пример других частиц для получения прерывающихся мембран цеолитных молекулярных сит включает использование диоксида кремния, частицы которого могут иметь размер между 5 и 20 нм, внутри мезо/макропористой структуры (или на структуре). Благодаря наличию активных гидроксильных групп на поверхности,

диоксид кремния играет роль места образования зародышей цеолита из раствора предшественника, причем слои цеолита могут быть выращены на частицах диоксида кремния (и между ними).

В качестве места образования зародышей могут быть использованы материалы, отличающиеся от частиц диоксида кремния, в том числе другие молекулярные сита или затравочные кристаллы того же самого цеолита. Поверхность мезо/макропористой структуры может быть функционализирована, что обеспечивает селективные центры роста цеолита. Некоторые цеолиты обладают свойством инициирования образования зародышей, и таким образом они могут быть использованы в отсутствие места образования зародышей. Примерами таких цеолитов являются FAU и MFI. В таких случаях может быть желательным выдерживать раствор предшественника в условиях формирования цеолита в течение времени, которое достаточно, чтобы рост цеолита начинался до контактирования раствора предшественника с мезо/макропористой структурой.

Например, один способ формирования барьерного слоя заключается в том, что жидкий предшественник цеолитного молекулярного сита размещают на мезо/микропористой структуре. Этот предшественник имеет возможность кристаллизироваться в гидротермальных условиях кристаллизации; после этого мембрану промывают и нагревают, чтобы удалить остаточный органический материал. Материал молекулярного сита остается главным образом внутри и закупоривает поры пористой подложки.

Молекулярное сито может представлять собой любую подходящую комбинацию элементов, которая обеспечивает желательную пористую структуру. Алюминий, кремний, бор, галлий, олово, титан, германий, фосфор и кислород могут быть использованы в качестве компоновочных блоков молекулярных сит, таких как алюмосиликатные молекулярные сита, в том числе цеолиты; силикалиты; $AlPO_4$; $SAPO$; и боро-силикаты. Соединение предшественника включает в себя упомянутые выше элементы, обычно в виде оксидов или фосфатов, вместе с водой и органическим структурирующим агентом, который обычно представляет собой полярное органическое соединение, такое как гидроксид тетрапропиламмония. Кроме того, могут быть использованы другие вспомогательные агенты, такие как амины, простые эфиры и спирты. Массовое соотношение полярного органического соединения к материалам компоновочного блока обычно находится в диапазоне от 0,1 до 0,5 и будет зависеть от используемого конкретно компоновочного блока. Для того чтобы получить тонкие слои молекулярного сита в мембранах, обычно является предпочтительным, чтобы раствор предшественника содержал много воды.

Например, алюмосиликатных молекулярных сит молярное соотношение воды к диоксиду кремния должно составлять, по меньшей мере 20:1, а для алюмофосфатных молекулярных сит молярное соотношение воды к алюминию должно составлять, по меньшей мере 20:1.

Условия кристаллизации часто находятся в диапазоне от 80 до 250°C при абсолютном давлении в диапазоне от 100 до 1000, часто от 200 до 500 кПа. Время кристаллизации ограничивается таким образом, чтобы не образовался чрезмерно толстый слой молекулярного сита. Обычно время кристаллизации составляет меньше, чем 50 ч, например от 10 до 40 часов. Предпочтительно, время кристаллизации является достаточным для формирования кристаллов, но меньше времени, которое требуется для образования слоя молекулярного сита толщиной около 200 нм, например от 5 до 50 нм. Кристаллизация может быть осуществлена в автоклаве. В

некоторых случаях при нагревании микроволновым излучением кристаллизация будет проходить за более короткое время. После этого мембрану промывают водой и затем прокалывают при температуре от 350 до 550°C, чтобы удалить любые органические вещества.

5 Главным образом, для некоторых цеолитных молекулярно ситовых материалов получение частиц размером меньше 100 нм является затруднительным. Более того, даже при использовании затравочных кристаллов, размер частиц может быть более крупным, чем это желательно. Другим вариантом осуществления при получении
10 прерывающейся барьерной мембраны является синтез цеолита в открытом пространстве между частицами (подложки), имеющими главный размер меньше, чем приблизительно 100 нм. Соответственно главный размер микропористого барьера может быть меньше, чем 100 нм. Частицы подложки играют роль места образования зародышей кристаллов цеолита и таким образом их выбирают из материалов,
15 обладающих способностью к образованию зародышей при росте цеолита. Примерами таких материалов являются диоксид кремния, главным образом частицы диоксида кремния, имеющие главный размер между 5 и 50 нм, и другие цеолиты, имеющие главный размер меньше, чем 100 нм. Использование «дымящего» диоксида кремния в
20 качестве частиц подложки является особенно эффективным при получении микропористого барьера AlPO.

Рост цеолита на частице подложки может происходить до или после использования частиц подложки при формировании композиционной мембраны.

Преимущественно, рост цеолита на частице подложки происходит при вовлечении
25 синтезирующей жидкости через композицию. Такая методика позволяет гарантировать, что рост происходит не в виде слоя сверху частицы, а в промежутках между частицами. По мере роста цеолита возрастает перепад давления, причем этот перепад давления можно использовать в качестве индикатора достижения
30 соответствующей степени формирования цеолита.

Полимерные молекулярные сита можно синтезировать в мезо/макропористой структуре. Один способ синтеза небольших полимерных молекулярных сит заключается в функционализации наночастиц и/или мезо/макропористой структуры группами, которые могут взаимодействовать с олигомером, как например, по
35 реакциям конденсации или присоединения. Например, функциональные группы могут содержать гидроксил, amino-, ангидрид, диангидрид, альдегид, аминокислоту, карбоксил, амид, нитрил или олефиновую группу для реакции присоединения или конденсации с реакционноспособной группой олигомера. Подходящие олигомеры
40 могут иметь молекулярную массу от 30000 до 500000 или больше и могут быть реакционноспособными олигомерами полисульфонов; поли(стиролы), в том числе стиролсодержащие сополимеры; полимеры и сополимеры целлюлозы; полиамиды; полиимиды; поли(простые эфиры); полиуретаны; поли(сложные эфиры); акриловые и метакриловые полимеры и сополимеры; полисульфиды, полиолефины, главным
45 образом виниловые полимеры и сополимеры; полиаллилы; поли(бензимидазол); полифосфазины; полигидразиды; поликарбодииды, и тому подобные. Синтез как неорганического, так и органического молекулярного сита *in situ* может быть осуществлен в подходящих условиях. Предпочтительная методика включает
50 проведение синтеза при пропускании раствора реагента, например раствора предшественника или раствора олигомера через мезо/макропористую структуру. Эта методика обеспечивает преимущество, так как раствор реагента направляется в пустоты, которые не были закупорены, а также ограничивает степень роста

молекулярного сита, поскольку свежие порции реагента не смогут поступать в зону реакции, когда молекулярное сито закупоривает мезо- или макропоры.

Кроме того, молекулярное сито на мембранах полимерного носителя или сами полимерные носители могут быть подвергнуты пиролизу в вакуумной печи, чтобы получить углеродную мембрану. Для таких мембран, содержащих молекулярные сита, поры в структуре углеродного носителя, предпочтительно имеют достаточный диаметр, чтобы свести к минимуму сопротивление потоку флюидов молекулярно ситовой структуры, обеспечивающей разделение. Температура пиролиза будет зависеть от природы полимерного носителя и будет ниже температуры, при которой пористость чрезмерно снижается. Примеры полимерных носителей включают полиимиды, полиакрилонитрил, поликарбонаты, поли(простые)эфиркетоны, поли(простые)эфирсульфоны и полисульфоны, и до пиролиза носители имеют поры или отверстия с размером в диапазоне от 2 до 100 нм, предпочтительно от 20 до 50 нм.

Непрерывные мембраны могут быть получены с помощью любой подходящей методики. Обычно толщина микропористого барьера будет связана с продолжительностью осаждения или роста микропористого барьера на мезо/макропористой структуре. Микропористый барьер может быть сформирован путем уменьшения размера поры ультрафильтрационной мембраны (эффективный диаметр пор от 1 до 100 нм) или микрофильтрационной мембраны (эффективный диаметр пор от 100 до 10000 нм), например, с помощью органического или неорганического покрытия канала или на внутренней поверхности, или предпочтительно, по меньшей мере, частично вблизи отверстия канала. Осажденный материал нужен для получения локального уменьшения пор или отверстий во всем носителе до размера, который обеспечивает желательный ситовой эффект, без чрезмерного уменьшения диаметра оставшейся пористой структуры носителя. Примеры материалов, осаждаемых из паровой фазы, включают силаны, пара-ксилол, алкиленимины и алкиленоксиды. Другой прием для уменьшения размера пор заключается в осаждении слоя кокса на мезо/макропористую структуру. Например, карбонизирующий газ, такой как метан, этан, этилен или ацетилен, может контактировать со структурой при достаточно высокой температуре, чтобы вызвать коксование. Предпочтительные пористые носители представляют собой ультрафильтрационные мембраны, имеющие размер пор между 1 и 80 нм, предпочтительно между 2 и 50 нм.

Для получения цеолитных непрерывных мембран одна из методик включает в себя контактирование поверхности мезо/макропористой структуры с предшественником молекулярного сита и выращивание молекулярного сита в течение времени, которое достаточно для достижения заданной толщины пленки. Описанные выше методики могут быть использованы для синтеза молекулярного сита. В некоторых случаях может быть желательно закупоривать мезо/макропоры носителя, например, воском, чтобы предотвратить чрезмерный рост цеолита в этих порах. Затем воск может быть удален.

Для повышения селективности мембран с высокой проницаемостью существуют различные технические приемы. Имеются многочисленные технические приемы для залечивания дефектов в непрерывных или прерывающихся мембранах. Когда не требуется, чтобы мембраны обладали высоким отношением потоков проницаемости S_6 , что желательно во многих областях применения, любые технические приемы, которые повышают сопротивление потоку через дефекты, будут способствовать улучшению характеристик мембраны. Например, нанесение покрытия золя диоксида

кремния может быть использовано для закупоривания промежуточных отверстий между кристаллами молекулярного сита или оставшимися большими порами в носителе, независимо от способа получения мембраны.

5 Другой технический прием для закупоривания больших пор заключается в том, что с одной стороны барьерного слоя располагаются большие реакционноспособные молекулы, которые не способны продиффундировать в микропоры барьера, а с другой стороны имеется сшивающий агент. Основные дефекты и в некоторой степени второстепенные дефекты заполняются этими большими реакционноспособными
10 молекулами и закрепляются путем сшивки. Затем непрореагировавшую часть больших молекул можно удалить так же, как и непрореагировавший сшивающий агент. Эти большие молекулы могут быть олигомерными или крупными молекулами.

Для прерывающихся мембран может быть предусмотрено твердое вещество, по меньшей мере, в части пустот между частицами или островками микропористого
15 барьера и между микропористым барьером и мезо/микропористой структурой.

Одним общим техническим приемом для усиления селективности ситовых мембран является агломерирование смежных частиц молекулярного сита, чтобы уменьшить или существенно исключить пустоты между частицами и между частицами и стенками
20 пористой структуры в мезо/макропористой структуре. Поскольку частицы имеют нмый размер, и число смежных частиц может быть относительно небольшим, может происходить агломерация, однако при сохранении желательной скорости потока диффундирующего вещества. Для полимерных молекулярных сит, которые являются термопластичными, агломерация может протекать путем нагревания до температуры,
25 при которой происходит агломерация, но не столь высокой, чтобы потерять микропористую структуру сита или его способность обеспечивать желательную окклюзию мезо- или макропор мезо/макропористой структуры. Кроме того, агломерация может быть выполнена путем прокаливания цеолитных молекулярных
30 сит. Прокаливание вызывает агломерирование небольших цеолитных частиц, главным образом частиц, которые не подвергались силилированию или другой обработке, которая снижает тенденцию к агломерированию. Температура и продолжительность прокаливания будет зависеть от природы цеолитного молекулярного сита. Обычно используются температуры между 450 и 650°C в течение периода между 2 и 20 часов.

35 Технический прием агломерации может быть использован в отношении частиц молекулярного сита, которые находятся на поверхности мезо/макропористой структуры, а также частиц внутри пор структуры. Наиболее предпочтительно, агломерация используется, когда частицы молекулярного сита находятся внутри мезо- или макропор мезо/макропористой структуры так, чтобы главный размер
40 агломерированных частиц был меньше, чем 200 нм, предпочтительно меньше, чем 100 нм. Агломерация может быть осуществлена при наличии или отсутствии перепада давления на мембране. Предпочтительно, перепад давления используется с целью уменьшения пустот, через которые поток флюида может обходить молекулярное сито.

45 Другой общий технический прием, в котором пустоты определяются как прерывающаяся совокупность барьеров, заключается в том, что, по меньшей мере, частично закупоривают, по меньшей мере, часть пустот твердым веществом. Предпочтительно это твердое вещество представляет собой полимерный или
50 неорганический материал. Твердое вещество может просто находиться в пустотах или оно может быть прикреплено или связано с молекулярным ситом или мезо/макропористой структурой. Твердое вещество может быть дисперсным или олигомерным, причем может быть предварительно сформовано и затем введено в

пустоты или оно может быть сформовано на месте.

В одном замысле твердое вещество обеспечивает "строительный раствор" для частиц микропористого барьера. Обычно этот строительный раствор представляет собой подходящий полимерный материал, который может выдержать условия
 5 разделения. Типичные полимеры включают в себя полисульфоны; поли(стиролы), в том числе стиролсодержащие сополимеры; полимеры и сополимеры целлюлозы; полиамиды; полиимиды; поли(простые)эфиры; полиуретаны; поли(сложные)эфиры; акриловые и метакриловые полимеры и сополимеры; полисульфиды, полиолефины,
 10 главным образом виниловые полимеры и сополимеры; полиаллилы; поли(бензимидазол); полифосфазины; полигидразиды; поликарбодииды и тому подобные. Предпочтительными полимерами являются те, в которых имеется пористость, такие как ПСМ (см. WO 2005/012397) и полимеры, в которых пористость создается с помощью порообразующих агентов. Эти полимеры имеют поры, которые
 15 могут иметь главный размер 0,3 нм или больше, предпочтительно, по меньшей мере, 1 нм и поэтому флюид может проходить к барьерной частице и от нее.

Не является обязательным, чтобы все частицы были заключены в строительный раствор. Часто средняя толщина слоя строительного раствора составляет меньше 100
 20 нм, и предпочтительно, приблизительно не превышает главный размер частицы. Если используется слишком много строительного раствора, может получиться смешанная мембранная структура, и проницаемость будет чрезмерно ограничена. Поэтому массовое соотношение барьерных частиц к строительному раствору часто находится в диапазоне от 1:2 до 100:1, предпочтительно между 3:1 и 30:1.

Строительный раствор и частицы могут быть подмешаны, например, в суспензию и затем помещены в соединении с микропористой структурой, или могут быть
 25 предоставлены после осаждения частиц. Полимер может быть сформирован на месте, в области, содержащей барьерные частицы. Эти барьерные частицы могут быть инертны в отношении полимеризации или могут иметь активные центры для
 30 закрепления полимера. Например, частица может быть функционализирована с помощью реакционноспособной группы, которая может связываться с полимером или с мономером, подвергающимся полимеризации, например, в результате процессов конденсации или присоединения, которые обсуждены выше.

Имеет значение тот факт, что строительный раствор закупоривает микропоры молекулярного сита. В случае высокопористых полимеров, таких как ПСМ, любое
 35 влияние окклюзии может быть ослаблено. Часто количество полимера, использованного в качестве строительного раствора, его молекулярная масса и конфигурация таковы, что для капсулирования всех частиц молекулярного сита
 40 имеется недостаточно полимера. Обычно массовое отношение полимера к молекулярному ситу составляет между 0,01:1 и 0,3:1. Величина средней молекулярной массы полимер иногда находится в диапазоне от 20000 до 500000, предпочтительно, между 30000 и 300000.

Строительный раствор может отличаться от полимера. Например, когда молекулярное сито представляет собой цеолит, тетраалкоксид кремния может
 45 взаимодействовать с цеолитом и за счет гидролиза образовать каркас диоксида кремния или массу между частицами молекулярного сита. Обычно используется разбавленный водный раствор тетраалкоксида кремния, например, содержащий
 50 между 0,5 и 25% тетраалкоксида кремния по массе, чтобы обеспечить распределение. Функционализация цеолита тетраалкоксидом кремния также является эффективной в качестве центра для сшивания с органическим полимером, главным образом с такими

полимерами, которые содержат функциональные группы, такие как гидроксильные, amino-, ангидридные, диангидридные, альдегидные или аминокислотные группы, которые могут образовать ковалентные связи с кремнийорганическим алкоксидом. Кроме того, между цеолитными частицами и мезо/макропористой структурой могут
 5 быть выращены частицы того же самого или другого цеолита, с использованием технических приемов, описанных выше.

Другой подход к уменьшению обходного потока заключается в использовании частиц двух или более размеров при формировании слоя, содержащего барьер. Если,
 10 например, частицы микропористого барьера обычно являются сферическими с номинальным основным размером около 60 нм, то области между частицами могут быть существенными для обеспечения обходного потока. Включение конфигурационно совместимых частиц в эти области может дополнительно ограничить поток флюида и, таким образом, в результате большая часть флюида
 15 направляется к барьерным частицам для селективного разделения. Конфигурация барьерных частиц будет зависеть от типа использованных барьерных частиц. Микропористые частицы цеолитного молекулярного сита, имеющие основной размер меньше, чем 100 нм, вероятно, будут иметь определенную конфигурацию благодаря
 20 своей кристаллической структуре. Некоторые цеолиты имеют тенденцию к конфигурации пластинчатого типа, тогда как другие, такие как AlPO-14, имеют стержнеобразную структуру. Аналогично, частицы полимерных, керамических, стеклянных и углеродных молекулярных сит могут иметь конфигурацию, которая трудно изменяется. Поэтому конфигурация открытых областей между частицами
 25 может изменяться в широких пределах.

Иногда конфигурационно совместимые частицы выбирают таким образом, чтобы получить, по меньшей мере, частичное закупоривание области. Таким образом, для сферических барьерных частиц стержнеобразные или гораздо более мелкие
 30 конфигурационно совместимые частицы могут быть желательными. Конфигурационно совместимые частицы могут иметь любой подходящий состав при заданном размере и условиях работы. Эти частицы могут быть полимерными, в том числе олигомерные, углеродные и неорганические, такие как дымящий диоксид кремния, цеолит, оксид алюминия и тому подобные.

35 Подробное описание чертежа

На чертеже схематично показано, что исходное сырье, содержащее линейные парафины, поступает в установку изомеризации по линии 102. Водород подается по линии 104. Объединенный поток поступает в реактор изомеризации 106. Поток,
 40 выходящий из реактора изомеризации 106, направляется по трубопроводу 108 в стабилизационную колонну 110. В этой стабилизационной колонне 110 по трубопроводу 112 в качестве верхнего погона удаляются легкие фракции. Эти легкие фракции могут быть использованы для любой подходящей цели, в том числе как ценное топливо. Кубовый остаток из стабилизационной колонны 110 по линии 114
 45 поступает в деизогексанайзер 116. Верхний погон из деизогексанайзера 116 отводится по трубопроводу 118. Кубовый поток из деизогексанайзера 116 удаляется по линии 120. Боковой поток из деизогексанайзера 116, который содержит нормальный гексан, по трубопроводу 122 поступает на входную сторону мембранного
 50 сепаратора 124. Поток, имеющий пониженную концентрацию линейных парафинов, удаляется из сепаратора 124 по линии 128. Этот поток содержит повышенную концентрацию метилциклопентана. Как видно, удерживаемый продукт направляется по трубопроводу 128 и смешивается с верхним погоном в линии 118. Фракция

продиффундировавшего вещества рециркулируются по трубопроводу 126 в реактор изомеризации 106.

Формула изобретения

1. Способ изомеризации исходного сырья, содержащего парафины, имеющие 5 и 6 атомов углерода, в котором, по меньшей мере, 15 мас.% от исходного сырья представляют собой линейные парафины, чтобы получить продукт изомеризации, содержащий изомеризованные парафины, который включает:
 - а) изомеризацию исходного сырья в условиях изомеризации, включающих температуру реактора от 40 до 250°C и рабочим абсолютным давлением от 100 кПа до 10 МПа в присутствии катализатора изомеризации, чтобы получить продукт изомеризации, содержащий линейные парафины, но в концентрации меньшей, чем в исходном сырье,
 - б) дистилляцию, по меньшей мере, части продукта изомеризации, для того, чтобы получить низкокипящую фракцию, содержащую диметилбутаны, и легкие парафины, и высококипящую фракцию, содержащую нормальный гексан, метилпентаны, диметилбутаны и метилциклопентан,
 - в) контактирование, по меньшей мере, части фракции, содержащей нормальный гексан, со стадии б), с входной стороной селективно проницаемой мембраны в условиях, включающих в себя достаточную площадь поверхности мембраны и перепад давления на мембране для того, чтобы получить удерживаемую фракцию, в которой имеется повышенная концентрация метилциклопентана и диметилбутанов, и получить на выходной стороне мембраны продиффундировавшую фракцию, имеющую повышенную концентрацию нормального гексана и метилпентанов, причем указанная продиффундировавшая фракция содержит, по меньшей мере, 75 мас.% нормального гексана, содержащегося во фракции, включающей нормальный гексан и контактировавшей с мембраной, и д) выведение удерживаемого продукта со стадии в).
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что, по меньшей мере, часть продиффундировавшей фракции со стадии в) поступает на стадию а).
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что поток со стадии б), содержащий нормальный гексан, представляет собой боковой поток, причем при дистилляции на стадии б) получают кубовый поток, содержащий углеводороды C₇.
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что концентрация нормального гексана во фракции продиффундировавшего вещества составляет меньше, чем 90 мас.%.
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что, по меньшей мере, 30 мас.% метилпентанов во фракции, содержащей нормальный гексан и контактирующей с входной стороной ситовой мембраны, проникают на выходную сторону мембраны, и по меньшей мере, 70 мас.% диметилбутанов во фракции, содержащей нормальный гексан и контактирующей с входной стороной ситовой мембраны, удерживаются на входной стороне мембраны.
6. Способ по п.5, отличающийся тем, что фракция, содержащая нормальный гексан, включает в себя метилциклопентан, причем метилциклопентан содержится в удерживаемом продукте.
7. Способ по п.5, отличающийся тем, что фракция, содержащая нормальный гексан, содержит от 5 до 30 мас.% диметилбутанов в потоке со стадии изомеризации.
8. Способ по п.1, отличающийся тем, что мембрана представляет собой ситовую мембрану, имеющую индекс потока проницаемости C₆, по меньшей мере, 0,01 и отношение потоков проницаемости C₆, по меньшей мере, 1,25:1.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что ситовая мембрана имеет средний диаметр пор от 5,0 до 7,0 Å.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что ситовая мембрана имеет средний диаметр пор от 4,5 до 5,4 Å.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что ситовая мембрана включает в себя цеолит ZSM-5 или силикалит.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что фракция, содержащая нормальный гексан, содержит, по меньшей мере, 2 мас.% от массы диметилбутанов, содержащихся в потоке со стадии изомеризации.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что низкокипящая фракция содержит изопентан.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что низкокипящая фракция представляет собой верхний погон.

15. Устройство для изомеризации исходного сырья, содержащего парафины, имеющие 5 и 6 атомов углерода, чтобы получить бензиновую фракцию, которое включает в себя:

(а) реактор изомеризации, имеющий приспособления для приема исходного сырья на входе и выходной патрубком,

(б) аппарат для удаления гексана, который имеет вход жидкого флюида, соединенный с выходным патрубком реактора изомеризации, выходной патрубок низкокипящей фракции предназначен для удаления низкокипящей фракции по линии, выходной патрубок для отбора боковой фракции и выходной патрубок высококипящей фракции; и

(с) мембранный сепаратор, в котором боковой патрубок для входа жидкого сырья соединен с выходным патрубком, который обеспечивает отбор боковой фракции аппарата удаления гексана, боковой патрубок для выхода жидкого сырья соединен с трубопроводом для вышкипяющей фракции аппарата удаления гексана, и выход жидкого продиффундировавшего продукта соединен с входом в реактор изомеризации.

