(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0100583
(43) 공개일자 2017년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/28 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01) *B01D 53/047* (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/28011 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7020347
(22) 출원일자(국제) 2015년12월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년07월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/064617
(87) 국제공개번호 WO 2016/105943
국제공개일자 2016년06월30일
(30) 우선권주장
62/096,123 2014년12월23일 미국(US)
14/963,371 2015년12월09일 미국(US)

(71) 출원인
엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니
미국 뉴저지 08801-0900 어낸데일 피.오. 박스 900 루트 22 이스트 1545
(72) 발명자
카스텐슨 바바라
미국 뉴저지주 08801 어낸데일 마이클 레인 32
리타 다니엘 피
미국 뉴저지주 08822 플레밍턴 러스틱 트레일 15
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

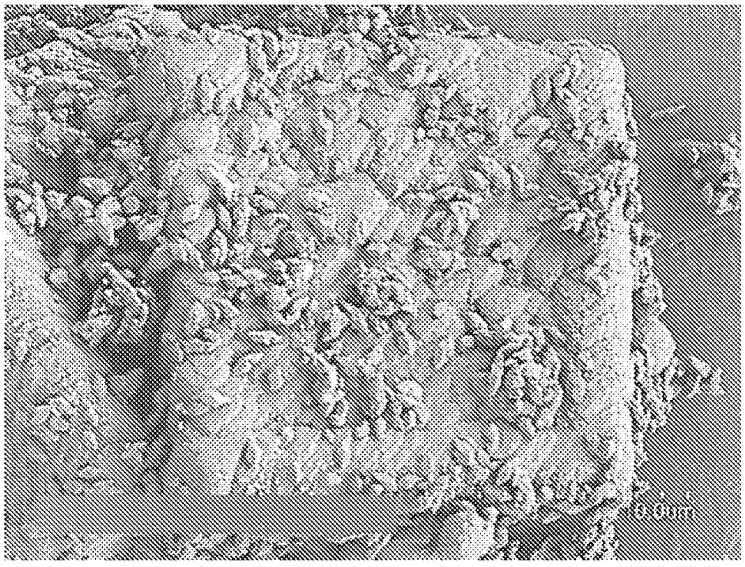
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **흡착제 물질 및 사용 방법**

(57) 요 약

본원에는, 코어 예를 들면 CHA 및 하나 이상의 코팅 예를 들면 DDR을 포함하는 흡착제 물질이 제공된다. 또한, 상기 흡착제 물질을 사용하는 흡착제 접촉장치 및 가스 분리 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 53/0462 (2013.01)
B01D 53/047 (2013.01)
B01J 20/18 (2013.01)
B01J 20/183 (2013.01)
B01J 20/28004 (2013.01)
B01J 20/28016 (2013.01)
B01J 20/3204 (2013.01)
B01J 20/3238 (2013.01)
B01J 20/3293 (2013.01)

(72) 발명자
카마코티 프리티
미국 뉴저지주 07901 서미트 서미트 애비뉴 18 아파트 2
라비코비치 피터
미국 뉴저지주 08540 프린스턴 엑세터 코트 15
바론 조슈아
미국 뉴저지주 08831 먼로 타운쉽 크레센트 웨이 105
보이텔 틸만 더블유
미국 뉴저지주 08831 네샤닉 스테이션 마서스 레인 405
스트로마이어 칼 지
미국 뉴저지주 07865 포트 머레이 락포트 로드 47
존슨 아이비 디
미국 뉴저지주 08648 로렌스빌 윈트롭 로드 4
데크맨 해리 더블유
미국 뉴저지주 08809 클린턴 우즈 엣지 코트 2
왕 프랭크 췽-유
미국 뉴저지주 08801 어낸데일 캠브릿지 드라이브 9
파우르 샤란지트
미국 뉴저지주 08865 필립스버그 헤이즈 웨이 36

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 고체 코어 및 상기 코어 상의 하나 이상의 코팅을 포함하는 흡착제 물질로서,

상기 코어는 상기 흡착제 물질의 부피의 35% 미만의 부피 흡착 용량(volume adsorptive capacity)을 가지며,

상기 하나 이상의 코팅은, 10 초과의, CH_4 대비 CO_2에 대한 동역학적 선택성(kinetic selectivity)을 갖는, 흡착제 물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 제올라이트를 포함하는 것인, 흡착제 물질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제올라이트가 차바사이트(CHA)를 포함하는 것인, 흡착제 물질.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

CHA가 Si-CHA, SAPO-34, AlPO-34, SSZ-13 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 흡착제 물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 코팅이 제올라이트를 포함하는 것인, 흡착제 물질.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제올라이트가 DDR을 포함하는 것인, 흡착제 물질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

DDR이 시그마(Sigma)-1, ZSM-58 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 흡착제 물질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 Si-CHA를 포함하고 상기 하나 이상의 코팅이 시그마-1을 포함하는, 흡착제 물질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 코팅 및 상기 코어가 코팅 대 코어의 중량비 약 6:1 내지 약 30:1로 존재하는 것인, 흡착제 물질.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 코팅 및 상기 코어가 코팅 대 코어의 중량비 약 1:1로 존재하는 것인, 흡착제 물질.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 흡착제 물질은 평균 입자 크기 약 2 ㎛ 내지 약 20 ㎛를 가진 입자 형태인, 흡착제 물질.

청구항 12

CHA를 포함하는 코어 및

상기 코어 상의, DDR을 포함하는 하나 이상의 코팅

을 포함하는 흡착제 물질.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 코어는 상기 흡착제 물질의 부피의 35% 미만의 부피 흡착 용량을 갖는 것인, 흡착제 물질.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 하나 이상의 코팅은, 50 초과의, CH_4 대비 CO_2 에 대한 동역학적 선택성을 갖는, 흡착제 물질.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

CHA가 Si-CHA이고 DDR이 시그마-1인, 흡착제 물질.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 CHA이고 상기 코팅이 시그마-1인, 흡착제 물질.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 CHA이고 상기 코팅이 SiO_2 실리카인, 흡착제 물질.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 ZSM-58이고 상기 코팅이 시그마-1인, 흡착제 물질.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 CHA이고 상기 코팅이 ZSM 58인, 흡착제 물질.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 ZSM-5이고 상기 코팅이 UZM-19인, 흡착제 물질.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 CHA이고 상기 코팅이 AEI인, 흡착제 물질.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 DDR이고 상기 코팅이 DOH인, 흡착제 물질.

청구항 23

스윙 흡착성 가스 분리 공정 유닛에 사용하기 위한 흡착제 접촉장치(contactor)로서,

a) 가스 유입구 단부; 및 b) 가스 유출구 단부를 포함하고, 이때 상기 가스 유입구 단부와 상기 가스 유출구 단부는 복수의 개방 유동 채널에 의해 유체 연통되며, 상기 개방 유동 채널의 표면은 제 1 항의 흡착제 물질을 포함하는, 흡착제 접촉장치.

청구항 24

하나 이상의 오염 물질을 함유하는 가스 혼합물을 제 1 항의 흡착제 물질과 접촉시키는 것을 포함하는 가스 분리 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 가스 혼합물은 CH_4를 포함하고, 상기 하나 이상의 오염물은 CO_2, N_2, H_2O, H_2S, NO_x 및 SO_x인, 방법.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

상기 가스 혼합물은 올레핀계 및 파라핀계 가스를 포함하고, 상기 하나 이상의 오염 물질은 올레핀계 가스인, 제조 방법.

청구항 27

제 24 항에 있어서,

상기 방법은 PSA, TSA, PPSA, PTSA, RCPSA, RCTSA, RC-PPSA 또는 RC-PTSA를 포함하는, 방법.

청구항 28

공급 가스 혼합물로부터 CO_2 를 선택적으로 분리하는 방법으로서,

a) 흡착 조건 하에서 공급 가스 혼합물을 제 1 항의 흡착제 물질과 접촉시키는 단계;

b) 흡착제 내로 또는 흡착제 상에 CO_2 를 흡착시키는 단계;

c) 흡착제를, 흡착된 CO_2의 적어도 일부가 탈착되는 탈착 조건으로 처리하는 단계; 및

d) 공급 가스 혼합물보다 높은 몰%의 CO_2를 갖는 CO_2-풍부 생성물 스트림을 회수하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

상기 공급 가스 혼합물이 CH_4를 포함하는, 방법.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

상기 하나 이상의 코팅은 주변 조건 하에서 1.0 e-13 초과의 CO_2에 대한 확산 계수를 갖는 것인, 흡착제 물질.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 하나 이상의 코팅은 주변 조건 하에서 1.0 e-11 초과의 CO_2에 대한 확산 계수를 갖는 것인, 흡착제 물질.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 코어 및 하나 이상의 코팅을 포함하는 흡착제 물질에 관한 것이다. 상기 코어는, 상기 코팅보다 큰, CO_2 와 같은 가스 오염물에 대한 흡착 용량을 갖고, 상기 하나 이상의 코팅은, 상기 코어보다 큰, CO_2 와 같은 가스 오염 물질에 대한 선택성을 갖는다.

배 경 기 술

[0002] 많은 산업에서 가스 스트림으로부터 바람직하지 않은 오염물을 제거하고 목적하는 가스 조성물을 얻기 위해 가스 분리가 중요하다. 예를 들어, 많은 가스 분야의 천연 가스는, 가스가 시장으로 운송되기 전에 다양한 정도로 제거되어야 하는 상당한 수준의 H_2O, SO_2, H_2S, CO_2, N_2, 머캅탄 및/또는 중질 탄화수소를 포함할 수 있다. 메탄을 회수된 성분으로 남기기 위해 가능한 한 산 가스 H_2 및 CO_2 의 대부분을 천연 가스로부터 제거하는 것이 바람직하다. 메탄 회수가 소폭 증가하면 공정 경제성이 크게 향상되고 원치않는 자원 손실을 방지할 수 있다. 유해한 불순물이 제거될 때 메탄의 80 부피% 이상, 특히 90 부피% 이상을 회수하는 것이 요망된다.

[0003] 또한, 합성 가스(씬(syn) 가스)는 전형적으로 연료, 화학 및 전력 분야에 사용될 수 있기 전에 다양한 성분의 제거 및 분리를 필요로 하는데, 그 이유는 이러한 분야는 모두 공정에 필요한 합성 가스의 정확한 조성의 사양을 갖기 때문이다. 생성된 합성 가스는 적어도 CO와 H_2를 포함할 수 있다. 합성 가스의 다른 분자 성분은 CH_4, CO_2, H_2S, H_2O, N_2 및 이들의 조합물일 수 있다. 가스 내의 소량(또는 미량) 성분은 탄화수소, NH_3, NO_x 등, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 거의 모든 용도에서 H_2S의 대부분은 일반적으로 합성 가스에서 제거되어야 합성 가스가 사용 가능하며, 많은 응용 분야에서 CO_2 의 대부분을 제거하는 것이 요망될 수 있다.

[0004] 흡착성 가스 분리 기술은, 활성탄 또는 다공성 고체 산화물, 예컨대 알루미나, 실리카-알루미나, 실리카 또는 결정성 제올라이트와 같은 고체 흡착제 물질을 사용하는 다양한 산업에서 일반적이다. 흡착 분리는 평형 또는 동역학 메커니즘에 의해 달성될 수 있다. 대부분의 공정은, 흡착 선택성이 흡착제의 공극 크기와 같은 매개변수에 기초한 하나 이상의 화학 종의 미분 평형 흡수에 기초하는 가스 혼합물의 평형 흡착을 통해 작동한다. 동역학 기반 분리는 가스 혼합물의 상이한 성분의 확산 속도의 차이를 수반하고, 유사한 평형 흡착 매개변수에 관계없이 상이한 종을 분리시킬 수 있게 한다.

[0005] 동역학 기반 분리 공정은, 압력 스윙 흡착(PSA), 온도 스윙 흡착(TSA), 분압 스윙 또는 변위 퍼지 흡착(PPSA) 또는 이들 공정 중 몇 가지 구성요소로 구성된 하이브리드 공정으로서 작동될 수 있다. 이러한 스윙 흡착 공정은 빠른 사이클로 수행될 수 있으며, 이 경우, 이들은 급속 사이클 열 스윙 흡착(RCTSA), 급속 사이클 압력 스윙 흡착(RCPSA) 및 급속 사이클 분압 스윙 또는 변위 퍼지 흡착(RCPPSA)으로 지칭되며, 용어 "스윙 흡착"은 이러한 모든 공정과 이들의 조합을 포함하는 것으로 사용된다.

[0006] 통상적으로, 이러한 가스 분리 방법에 사용되는 제올라이트 흡착제는 오염 물질에 대한 우수한 동역학적 분리 선택성을 갖거나 또는 오염 물질에 대한 높은 용량을 갖지만, 둘 모두는 아니다. 예를 들어, 천연 가스 스트림에서 이산화탄소를 제거하는 데 사용할 수 있는 DDR 제올라이트, ZSM-58은 높은 CO_2 /CH_4 동역학적 분리 선택성을 갖지만 CO_2 용량은 더 낮다. 따라서, ZSM-58은 CH_4로부터 CO_2 를 선택적으로 분리하는데 바람직하지만, 얼

마나 많은 CO_2 가 흡착될 수 있는지에 관해서는 제한적이다. 반대로, 차바사이트(chabasite)(CHA)는 높은 CO_2 용량과 불량한 CO_2 /CH_4 동역학적 분리 선택성을 갖는다. 따라서, CHA는 다량의 CO_2 를 흡착할 수 있지만, CHA는 CH_4의 존재 하에서 CO_2 에 대해 선택적이지 않으며 CH_4를 또한 흡착할 것이다.

[0007] 미국 특허 제 7,435,699 호는, 코어 및 하나 이상의 연속 외층을 갖는 비균질 흡착제를 보고하는데, 여기서 상기 코어는 흡착제 부피의 35% 이상의 부피 흡착 용량을 갖고, 상기 외층은 5 초과의 확산 선택성을 갖는다.

[0008] 미국 특허 공보 제 2012/0222555 호는, 단일체를 모의 실험하도록 배열된 방식으로 베드 내에 놓인 흡착제-코팅된 입자들의 구조화된 미립자 베드를 사용하는 가스 분리 방법을 보고한다.

[0009] 그러나, 다양한 가스 분리 방법에 사용될 수 있는, CO_2 와 같은 가스 오염물에 대한 개선된 흡착 용량 및 선택성을 갖는 추가의 흡착제 물질을 제공할 필요가 있다.

발명의 내용

[0010] CO_2 와 같은 가스 오염물에 대한 높은 흡착 용량 및 증가된 선택성을 가진 흡착제 물질은, 코어 및 상기 코어 상에 성장된 하나 이상의 코팅을 포함하는 흡착제 물질로서, 이때 상기 코어는, 상기 코팅보다 큰, CO_2 와 같은 가스 오염물에 대한 흡착 용량을 갖고, 상기 하나 이상의 코팅은, 상기 코어보다 큰, CO_2 와 같은 가스 오염물에 대한 선택성을 갖는, 흡착제 물질을 제공함으로써 달성될 수 있음이 밝혀졌다.

[0011] 따라서, 일 양태에서, 본 발명의 실시양태는 다공성 고체 코어 및 상기 코어 상의 하나 이상의 코팅을 포함하는 흡착제 물질로서, 이때 상기 코어는 흡착제 물질 부피의 35% 미만의 부피 흡착 용량을 가지며, 상기 하나 이상의 코팅은 CH_4 대비 CO_2 에 대한 선택성이 100 초과인, 흡착제 물질을 제공한다.

[0012] 또 다른 양태에서, 본 발명의 실시양태는, CHA를 포함하는 코어 및 상기 코어 상의 하나 이상의 코팅을 포함하고, 이때 상기 코팅은 DDR을 포함하는, 흡착제를 제공한다.

[0013] 또 다른 양태에서, 본 발명의 실시양태는, 스윙 흡착성 가스 분리 방법 유닛(unit)에 사용하기 위한 흡착제 접촉장치(contactor)를 제공하며, 상기 흡착제 접촉장치는 a) 가스 유입구 단부; 및 b) 가스 유출구 단부를 포함하고, 이때 상기 가스 유입구 단부와 가스 유출구 단부는 복수의 개방 유동 채널에 의해 유체 연통(fluid communication)되며, 상기 개방 유동 채널의 표면은 본원에 기술된 흡착제 물질을 포함한다.

[0014] 또 다른 양태에서, 본 발명의 실시양태는, 하나 이상의 오염 물질을 함유하는 가스 혼합물을 본원에 기재된 흡착제 물질과 접촉시키는 것을 포함하는 가스 분리 방법을 제공한다.

[0015] 또 다른 양태에서, 본 발명의 실시양태는, 공급 가스 혼합물로부터 CO_2 를 선택적으로 분리하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 a) 흡착 조건 하에서 상기 공급 가스 혼합물을 본원에 기재된 흡착제 물질과 접촉시키는 단계; b) 흡착제 내로 또는 흡착제 상에 CO_2 를 흡착시키는 단계; c) 흡착제를, 상기 흡착된 CO_2 의 적어도 일부가 탈착되는 탈착 조건으로 처리하는 단계; 및 d) 상기 공급 가스 혼합물보다 높은 몰%의 CO_2 를 갖는 CO_2-풍부 생성물 스트림을 회수하는 단계를 포함한다.

[0016] 상기 요약된 실시양태의 특정 양태를 포함하는 다른 실시양태는 하기 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 교반 반응기에서 500 RPM으로 제조된 코어/쉘 결정(물질 1A(i))을 예시한다.

도 2는 실시예 1A로부터의 코어/쉘 결정(물질 1A)의 분말 X 선 회절(PXRD) 스펙트럼을 도시하며, 이는 Si-CHA 및 DDR 상들의 존재를 나타낸다.

도 3은 실시예 1D에서 제조된 물질 1A의 SEM으로서, DDR 고체의 회전타원체(oblate) 구 형태로 코팅된 Si-CHA 코어의 사방 육면체 형태를 도시한다. 또한 과잉의 시그마-1이 코어/쉘 고체와 혼합된 것을 볼 수 있다.

도 4는 실시예 1D에서 제조된 코어/쉘 Si-CHA 결정의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 도시한다.

도 5는 실시예 1B에서 제조된 물질 1B에 대한 PXRD 스펙트럼을 도시한다.

도 6은 실시예 1C에서 제조된 물질 1C에 대한 SEM 이미지를 도시한다.

도 7은 시그마-1 코팅/쉘이 SiCHA 결정을 구성하는 실시예 1D의 물질 1D의 집속된 이온 빔-주사 전자 현미경

(FIB SEM) 이미지를 도시한다.

도 8은 실시예 1D로부터의 물질 1D의 코어에서 취해진 에너지 분산 분광분석법(EDS) 스펙트럼 2 및 물질 1D의 코팅 또는 쉘의 에지에서 취해진 스펙트럼 3을 도시한다.

도 9는 실시예 2의 물질 2의 SEM 이미지를 도시한다.

도 10은 물질 3의 PXRD 스펙트럼을 도시하며, 이는 실시예 3의 ZSM-58, 시그마-1 및 ZSM-58/시그마-1의 코어/쉘에 대한 DDR 골격 구조를 나타낸다.

도 11은 "하키-퍽(hockey-puck)" 형태를 갖는 실시예 3의 ZSM-58 비-코팅 제올라이트 결정(상단 도면) 및 시그마-1 코팅 ZSM-58 결정을 갖는 물질 3(하단 도면)의 SEM 이미지를 도시한다.

도 12는 실시예 4의 물질 4에서의 MFI 및 CDO의 존재를 나타내는 PXRD 스펙트럼을 도시한다. 몇몇 작은 피크는 미확인 상(phase)을 나타낸다.

도 13은 실시예 4에서 합성된 MFI 결정의 SEM 이미지(상단 도면) 및 상기 결정 위에 고체 코팅을 갖는 MFI 코어 결정을 나타내는 물질 4의 SEM 이미지를 도시한다.

도 14는 실시예 5에서 제조된 존재하는 CHA 및 SSZ-39 상을 갖는 물질 5의 PXRD 스펙트럼을 도시한다.

도 15는 판상(plate-like) 고체로 코팅된 사방 육면체 Si-CHA 결정을 갖는 물질 5의 SEM 이미지를 도시한다.

도 16은 실시예 6에서 제조된 물질 6A의 DDR 및 DOH 상을 나타내는 PXRD 스펙트럼을 도시한다.

도 17은 시그마-1로 코팅된 실시예 6 ZSM-58 결정의 SEM 이미지를 도시한다.

도 18은 실시예 7에서 시험된 물질 1D 및 순수한 실리카 CHA 결정에 대한 30℃에서의 CO_2 흡착 등온선을 도시한다.

도 19는 실시예 7에서 시험된 물질 1D 및 순수한 실리카 CHA 결정에 대한 50℃에서의 CO_2 흡착 등온선을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 다양한 양태에서, 흡착제 물질, 흡착제 접촉장치, 및 상기 흡착제 물질을 사용하는 가스 분리 공정이 제공된다.

[0019] I. 정의

[0020] 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위해, 복수의 용어 및 어구가 이하에서 정의된다.

[0021] 본원 및 청구의 범위에서 사용된 단수 형태는 문맥에 명백하게 달리 지시되어 있지 않는 한 복수 형태를 포함한다.

[0022] 실시양태가 본원에서 "포함한다"라는 문구로 설명되는 경우, "이루어진" 및/또는 "본질적으로 이루어진"과 관련하여 설명되는 다른 유사한 실시양태도 또한 제공된다.

[0023] 본원에서 "A 및/또는 B"와 같은 문구에서 사용된 "및/또는"이라는 용어는 "A 및 B", "A 또는 B", "A" 및 "B"를 포함하는 것으로 의도된다.

[0024] 본원에서 사용된 용어 "흡착"은 고체 지지체 상에의 물리적 흡착, 화학적 흡착 및 응축, 고체 지지된 액체 상으로의 흡착, 고체 지지체 상으로의 화학적 흡착 및 이들의 조합을 포함한다.

[0025] 본원에 사용된 용어 "평균 입자 크기"는 입자의 평균 직경, 예를 들어, 주축(major axis) 및 부축(minor axis)의 수 평균을 나타낸다.

[0026] 본원에서 사용된 용어 "파과(breakthrough)"는, 흡착제 베드를 떠나는 생성물 가스가 오염물 성분의 타겟 사양을 초과하는 지점을 지칭한다. 파과 시점에서, 흡착제 베드는 "소비"된 것으로 간주될 수 있으므로, 소비된 흡착 베드만을 통한 임의의 유의적인 추가의 실시는 사양에서 벗어난 생성물 가스를 야기할 것이다. 본원에서 사용된 "파과"는 일반적으로, "흡착 프론트(front)"(즉, 파과가 흡착제 베드의 유출구에서 검출되는 시점)와 일치할 수 있으며, 흡착 프론트는 일반적으로 흡착 베드의 단부에 위치한다.

[0027] 본원에서 사용된 용어 "선택성"은, 공급물 스트림 중의 성분들의 몰 농도와, 특정 시스템 작동 조건 및 공급물

스트림 조성 하에서 공정 사이클의 흡착 단계 동안 특정 흡착제에 의해 흡착된 이들 성분의 총 몰수를, 이진(쌍으로) 비교하는 것을 의미한다. 성분 A, 성분 B 및 추가의 성분을 함유하는 공급물의 경우, 성분 B보다 성분 A에 대해 더 큰 "선택성"을 갖는 흡착제는 스윙 흡착 공정 사이클의 흡착 단계의 말기에 다음과 같이 정의되는 U_B보다 더 큰 U_A를 가질 것이다:

[0028] U_A = (흡착제 중의 A의 총 몰)/(공급물 내의 A의 몰 농도),

[0029] U_B = (흡착제 중의 B의 총 몰)/(공급물 내의 B의 몰 농도)

[0030] 여기서 U_A는 "성분 A의 흡착율(adsorption uptake)"이고 U_B는 "성분 B의 흡착율"이다.

[0031] 따라서 성분 B에 대한 성분 A의 선택성이 1 초과인 흡착제의 경우, 선택성은 다음과 같다:

[0032] 선택성 = U_A/U_B(여기서 $U_A > U_B$).

[0033] 본원에서 사용된 용어 "동역학적 선택성(kinetic selectivity)"은 2 종의 상이한 종에 대한 단일 성분 확산 계수 D(m^2/sec 단위)의 비율을 나타낸다. 이러한 단일 성분 확산 계수는, 주어진 순수 가스 성분에 대해 주어진 흡착제에 대해 측정되는 스테판-맥스웰(Stefan-Maxwell) 수송 확산 계수로도 알려져 있다. 따라서, 예를 들어, 성분 B에 대비되는 성분 A에 대한 특정 흡착제의 동역학적 선택성은 DA/DB일 것이다. 물질에 대한 단일 성분 확산 계수는 흡착제 물질 분야에서 잘 알려진 시험에 의해 결정될 수 있다. 동역학적 확산 계수를 측정하는 바람직한 방법은 문헌[Reyes et al., "Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids", J. Phys. Chem. B. 101, pages 614-622, 1997]에 기술된 주파수 응답 기법을 이용하는 것이다. 동역학적 제어 분리에서, 제 2 성분(예를 들어, 성분 B)에 대비되는 제 1 성분(예를 들어, 성분 A)에 대한 선택된 흡착제의 동역학적 선택성(즉, DA/DB)은 5 초과, 20 초과, 특히 50 초과인 것이 바람직하다.

[0034] 본원에서 사용된 용어 "평형 선택성"은, 주어진 순수 성분에 대해 주어진 흡착제에 대한 흡착 등온선의 선형 부분 또는 "헨리 체계(Henry 's regime)"에서 단일 성분의 흡착제로의 흡착율(μmole/g) 대 압력(torr)의 기울기로 정의된다. 이 선의 기울기를 본원에서 헨리 상수 또는 "평형 흡착율 기울기" 또는 "H"라고 칭한다. "평형 선택성"은, 특정 흡착제에 대한 공급물 내 다른 성분의 헨리 상수들을 이진(또는 쌍으로) 비교하여 정의된다. 따라서, 예를 들어, 성분 B에 대한 성분 A의 특정 흡착제에 대한 평형 선택성은 HA/HB이다. 평형 제어 분리에서, 제 2 성분(예: 성분 B)에 대비되는 제 1 성분(예: 성분 A)에 대한 선택된 흡착제의 평형 선택성(즉, HA/HB)은 5 초과, 20 초과, 특히 50 초과인 것이 바람직하다.

[0035] 본원에 사용된 용어 "부피 흡착 용량"은, 흡착될 수 있는 분자에 접근가능한 흡착제 물질의 부피의 백분율을 지칭한다.

[0036] 본원에서 사용되는 용어 "Si/Al 비"는 제올라이트 구조의 실리카 대 알루미나의 몰비로 정의된다.

[0037] II. 흡착제 물질

[0038] 제 1 실시양태에서, 다공성 고체 코어 및 상기 코어 상의 하나 이상의 코팅을 포함할 수 있는 흡착제 물질이 제공된다. 상기 하나 이상의 코팅은 상기 코어 상에 연속 층으로 화학적으로 결합되거나 성장될 수 있다. 본원에 기술된 흡착제 물질은 코어와 코팅 사이의 물리적 혼합물이 아니다.

[0039] 다양한 양태에서, 상기 코어 및 코팅은, 개별적으로 또는 조합으로, 흡착제 부피의 약 50% 이하, 약 45% 이하, 약 40% 이하, 약 35% 이하, 약 30% 이하, 약 25% 이하, 약 20% 이하, 약 15% 이하, 약 10% 이하 또는 약 5% 이하의 부피 흡착 용량(volume adsorptive capacity)을 가질 수 있다. 특히, 코어의 부피 흡착 용량은 약 35% 미만일 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코어 및 코팅은, 개별적으로 또는 조합으로, 흡착제 부피의 약 50% 이상, 약 45% 이상, 약 40% 이상, 약 35% 이상, 약 30% 이상, 약 25% 이상, 약 20% 이상, 약 15% 이상, 약 10% 이상 또는 약 5% 이상의 부피 흡착 용량을 가질 수 있다. 명시적으로 기술된 범위는 상기 열거된 상한 및 하한의 임의의 조합, 예를 들어 5% 내지 35%, 10% 내지 35%, 15% 내지 35%, 20% 내지 35%, 25% 내지 35%, 30% 내지 35%, 5% 내지 50%, 15% 내지 40%, 25% 내지 35% 등을 포함한다.

[0040] 코어 상에 성장된 하나 이상의 코팅의 동역학적 선택성 및 확산성은, 흡착제 물질의 코어 내로 제 2 성분(예를 들어, 성분 B)보다 제 1 성분(예를 들어, 성분 A)이 더 수송되게 할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 코팅은 CH_4의 수송을 늦추면서 CO_2의 보다 더 빠른 수송을 허용하여, 코어가 CH_4보다 CO_2를 더 많이 흡착할 수 있게 한

다.

[0041] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코어 및 코팅은 각각 독립적으로 약 5, 약 10 이상, 약 20 이상, 약 30 이상, 약 40 이상, 약 50 이상, 약 60 이상, 약 70 이상, 약 80 이상, 약 90 이상, 약 100 이상, 약 150 이상, 약 200 이상, 약 250 이상, 약 300 이상, 약 350 이상, 약 400 이상, 약 450 이상, 약 500 이상, 약 550 이상 또는 약 600 이상의, 제 2 성분 대비 제 1 성분에 대한 동역학적 선택성을 가질 수 있다. 예시적인 성분은 비제한적으로 N_2, H_2S, CO_2 및 CH_4를 포함한다. 특히, 상기 코팅은, 약 100, 약 200 및 약 500 초과의, CH_4 대비 CO_2에 대한 동역학적 선택성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅은, 약 100 내지 약 200, 약 100 내지 약 300, 약 100 내지 약 400, 또는 약 100 내지 약 500의, CH_4 대비 CO_2에 대한 동역학적 선택성을 가질 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코팅은, 약 100, 약 200 및 약 500 초과의, CH_4 대비 N_2에 대한 동역학적 선택성을 가질 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코팅은, 약 100, 약 200 및 약 500 초과의, CH_4 대비 H_2S에 대한 동역학적 선택성을 가질 수 있다.

[0042] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코어 및 코팅은 각각 독립적으로 다공성 물질을 포함한다. 상기 다공성 물질은 공극 직경이 0.1 nm 내지 2 nm인 미세다공성 고체일 수 있다. 부가적으로 또는 다르게는, 상기 다공성 물질은 2 nm 내지 50 nm의 공극 직경을 갖는 중간다공성(mesoporous) 고체일 수 있다.

[0043] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코어는 제올라이트를 포함한다. 상기 제올라이트는 1 이상의 Si/Al 비를 가질 수 있다. 적합한 제올라이트의 예는 CHA, MFI 및 이들의 조합의 제올라이트 골격을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 특히, 상기 코어는 CHA를 포함한다. CHA 제올라이트의 예는 비제한적으로 실리카-CHA(Si-CHA), SAPO-34, AlPO-34, SSZ-13, CoAPO-44, CoAPO-47, DAF-5, GaPO-34, LZ-218, MeAPO-47, MeAPSO-47, Phi, SAPO-47, SSZ-62, UiO-21, ZK-14, ZYT-6, [Al-As-O]-CHA, [Al-Co-P-O]-CHA, [Co-Al-P-O]-CHA, [Mg-Al-P-O]-CHA, [Si-O]-CHA, [Zn-Al-P-O]-CHA, [Zn-As-P-O]-CHA, |Co| [Be-P-O]-CHA, $|Co_3(C_6N_4H_{24})_3(H_2O)_9|$ $[Be_{18}P_{18}O_{72}]$-CHA, |Li-Na| [Al-Si-O]-CHA, 탈수 Na-차바자이트(Chabazite), K-차바자이트, 린데(Linde) D 및 린데 R을 포함한다. 당업자는 전술한 제올라이트의 제조 방법을 알고 있다. 예를 들어, www.iza-structure.org/databases에 있는 제올라이트 구조에 대한 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association)의 데이터베이스에 제공된 참고 자료를 참조할 수 있다. 특히, CHA 제올라이트는 Si-CHA이다. 다양한 ZSM 물질의 합성이 미국 특허 3,702,886; 3,709,979; 3,832,449; 4,016,245; 4,046,859; 및 4,375,458에 개시되어 있으며, 이들 모두를 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

[0044] 부가적으로 또는 대안적으로, 하나 이상의 코팅이 상기 코어 상에 존재한다. 예를 들어, 적어도 2 개의 코팅, 적어도 3 개의 코팅, 적어도 4 개의 코팅, 적어도 5 개의 코팅, 적어도 6 개의 코팅, 적어도 7 개의 코팅, 적어도 8 개의 코팅, 적어도 9 개의 코팅 또는 적어도 10 개의 코팅이 코어 상에 존재할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 2 개 미만의 코팅, 3 개 미만의 코팅, 4 개 미만의 코팅, 5 미만의 코팅, 6 미만의 코팅, 7 미만의 코팅, 8 미만의 코팅, 9 미만의 코팅 또는 10 미만의 코팅이 코어 상에 존재할 수 있다. 명시적으로 개시된 범위는 상기 열거된 상한 및 하한의 임의의 조합, 예를 들어, 1 내지 10 개의 코팅, 2 내지 8 개의 코팅, 3 내지 7 개의 코팅 등을 포함한다.

[0045] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코팅은 제올라이트, 중합체, 비정질 실리카, 티타노실리케이트, 페로실리케이트, 스태노실리케이트, 알루미노포스페이트, 실리카알루미노포스페이트, 탄소 분자체 및/또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 적합한 중합체의 예는 폴리이미드, 폴리설폰, 작용성화된 중합체 및 이들의 조합물을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 특히, 상기 하나 이상의 코팅은 제올라이트를 포함할 수 있다. 적합한 제올라이트의 예는 CDO, MFI, DOH, DDR 및 이들의 조합물의 제올라이트 골격을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. 특히, 상기 하나 이상의 코팅은 DDR을 포함할 수 있다. DDR 제올라이트의 예는 시그마(Sigma)-1 및 ZSM-58을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 당해 기술 분야의 숙련가는 전술한 제올라이트를 제조하는 방법을 알고 있다. 예를 들어, www.iza-structure.org/databases에 있는 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association)의 제올라이트 구조에 대한 데이터베이스에서 제공된 참고 자료를 참조할 수 있다. 특히, DDR 제올라이트는 시그마-1이다.

[0046] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코어는 Si-CHA를 포함하고, 상기 하나 이상의 코팅은 시그마-1을 포함한다. 다른 예시적인 코어/코팅 조합은, 비제한적으로, 상기 열거된 CHA 제올라이트와 DDR 제올라이트의 임의의 조합, 예를 들면 Si-CHA/ZSM-58, SAPO-34/시그마-1, SAPO-34/ZSM- 58, AlPO-34/시그마-1, AlPO34/ZSM-58, SSZ-13/시그마-1 및 SSZ-13/ZSM-58 등을 포함한다.

[0047] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코어는 약 2 ㎛, 약 4 ㎛, 약 6 ㎛, 약 8 ㎛, 약 10 ㎛, 약 12 ㎛, 약 14 ㎛, 약 16 ㎛, 18 ㎛, 20 ㎛, 22 ㎛, 24 ㎛, 26 ㎛, 28 ㎛, 30 ㎛, 32 ㎛, 34 ㎛, 36 ㎛, 38 ㎛ 또는 40 ㎛ 이상의 평균 결정 크기를 가질 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 코어는 약 2㎛, 약 4㎛, 약 6㎛, 약 8 ㎛, 약 10㎛, 약 12㎛, 약 14㎛, 약 16㎛, 약 18 ㎛, 약 20 ㎛, 약 22 ㎛, 약 24 ㎛, 약 26 ㎛, 약 28 ㎛, 약 30 ㎛, 약 32 ㎛, 약 34 ㎛, 약 36 ㎛, 약 38 ㎛ 또는 약 40 ㎛ 이하의 평균 결정 크기를 가질 수 있다. 명시적으로 개시된 범위는 상기 열거된 상한 및 하한의 조합, 예를 들어 2 ㎛ 내지 40 ㎛, 6 ㎛ 내지 36 ㎛, 10 ㎛ 내지 20 ㎛ 등을 포함한다.

[0048] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 하나 이상의 코팅은 상기 코어 상에 약 0.1 ㎛, 약 0.2 ㎛, 약 0.3 ㎛, 약 0.4 ㎛, 약 0.5 ㎛, 약 0.6 ㎛, 약 0.7 ㎛, 약 0.8㎛, 약 0.8㎛, 약 1.0㎛, 약 1.1㎛, 약 1.2㎛, 약 1.3㎛, 약 1.4㎛, 약 1.5㎛, 약 1.6㎛, 약 1.7㎛, 약 1.8㎛, 약 1.9㎛ 또는 약 2.0 ㎛ 이상의 두께로 존재할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 하나 이상의 코팅은 상기 코어 상에 0.1㎛ 이하, 0.2㎛ 이하, 0.3㎛ 이하, 0.4 ㎛ 이하, 0.5㎛ 이하, 0.6㎛ 이하, 약 0.7㎛ 이하, 약 0.8㎛ 이하, 약 1.0㎛ 이하, 약 1.1㎛ 이하, 약 1.2㎛ 이하, 약 1.3㎛ 이하, 약 1.4㎛ 이하, 약 1.5㎛ 이하, 약 1.6㎛ 이하, 약 1.7㎛ 이하, 약 1.8㎛ 이하, 약 1.9 ㎛ 이하 또는 약 2.0㎛ 이하의 두께로 존재할 수 있다. 명시적으로 기술된 범위는 상기 열거된 값의 조합, 예를 들어 0.1 ㎛ 내지 2.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 1.5 ㎛, 1.0 ㎛ 내지 1.8 ㎛ 등을 포함한다.

[0049] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 하나 이상의 코팅 및 상기 코어는 코어 대 코팅의 중량비 약 1:1, 약 2:1, 약 3:1, 약 4:1, 약 5:1, 약 6:1, 약 7:1, 약 8:1, 약 9:1, 약 10:1, 약 12:1, 약 14:1, 약 16:1, 약 18:1, 약 22:1, 약 24:1, 약 26:1, 약 28:1, 약 30:1, 약 32:1, 약 34:1, 약 36:1, 약 38:1 또는 약 40:1로 존재할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 하나 이상의 코팅 및 상기 코어는 코팅 대 코어의 중량비 약 1:2, 약 1:3, 약 1:4, 약 1:5, 약 1:6, 약 1:7, 약 1:8, 약 1:9, 약 1:10, 약 1:12, 약 1:14, 약 1:16, 약 1:18, 약 1:20, 약 1:22, 약 1:24, 약 1:26, 약 1:28, 약 1:30, 약 1:32, 약 1:34, 약 1:36, 약 1:38 또는 약 1:40로 존재할 수 있다. 명백히 개시된 범위는 상기 열거된 비율의 임의의 조합, 예컨대 1:1 내지 40:1, 4:1 내지 32:1, 1:2 내지 1:38, 1:10 내지 1:28 등을 포함한다. 특히, 상기 하나 이상의 코팅 및 상기 코어는 코팅 대 코어의 중량비 약 6:1 내지 약 30:1, 예를 들어 약 6:1 내지 약 30:1, 약 7:1 내지 약 30 1, 약 8:1 내지 약 30:1, 약 9:1 내지 약 30:1, 약 10:1 내지 약 30:1, 약 15:1 내지 약 30:1, 약 20:1 내지 약 30:1, 약 25:1 내지 약 30:1 등으로 존재할 수 있다.

[0050] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 흡착제 물질은 평균 입자 크기가 약 2 ㎛ 내지 약 40 ㎛, 예를 들어 약 2 ㎛ 내지 약 20 ㎛, 약 5 ㎛ 내지 약 20 ㎛, 약 10㎛ 내지 20㎛, 5㎛ 내지 15㎛, 10㎛ 내지 15㎛, 15㎛ 내지 20㎛ 등인 입자 형태일 수 있다. 상기 흡착제 물질 입자의 적합한 형태의 예는 구형, 타원형, 원통형, 입방체형, 각주 형(prismatic), 다엽형(polylobar) 및 불규칙한 형태가 있으나 이에 국한하는 것은 아니다.

[0051] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 흡착제 입자는 분리막, 고체 지지체 및/또는 충전 베드(packed bed)에 사용될 수 있다.

[0052] III. 가스 분리 방법 및 흡착제 접촉장치

[0053] 또 다른 실시양태에서, 가스 분리 방법이 본원에서 제공된다. 상기 가스 분리 방법은 하나 이상의 오염 물질을 함유하는 가스 혼합물을 본원에 기재된 흡착제 물질과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0054] 다양한 양태에서, 가스 분리 방법은 압력 스윙 흡착(PSA) 및 온도 스윙 흡착(TSA)과 같은 스윙 흡착 공정에 의해 달성될 수 있다. 모든 스윙 흡착 공정은 흡착 단계를 갖는데, 상기 흡착 단계는 공급물 혼합물(일반적으로 기상)을, 덜 용이하게 흡착되는 성분에 비해 더 용이하게 흡착되는 성분을 우선적으로 흡착하는 흡착제 위로 유동시키는 것이다. 흡착제 물질의 동역학 또는 평형 특성 때문에 성분은 보다 쉽게 흡착될 수 있다.

[0055] PSA 공정은, 압력 하에서 가스가 흡착제 물질의 공극 구조 내에 흡착되는 경향이 있다는 사실에 의존한다. 전형적으로, 압력이 높을수록, 흡착된 타겟 가스 성분의 양이 많아진다. 압력이 감소되면, 흡착된 타겟 성분은 전형적으로 방출되거나 탈착된다. PSA 공정은 가스 혼합물의 가스를 분리하는데 사용될 수 있는데, 그 이유는, 상이한 가스는 흡착제의 평형 또는 동역학 특성 때문에 흡착제의 공극 또는 자유 부피를 다른 정도로 채우는 경향이 있기 때문이다. 많은 중요한 응용 분야에서 "평형-제어" 공정으로서 설명되는 흡착 선택성은 주로 첫 번째 및 두 번째 구성 요소의 평형 흡수능(equilibrium uptake) 차이에 기초한다. "동역학적-제어" 공정으로 설명되는 또 다른 중요한 종류의 응용에서, 흡착 선택성은 주로 첫 번째와 두 번째 구성 요소의 흡수 속도 차이에 기초한다.

[0056] TSA 공정 또한, 압력 하에 가스가 흡착제 물질의 공극 구조 내에 흡착되는 경향이 있다는 사실에 의존한다. 흡착제의 온도가 증가하면, 흡착된 가스는 전형적으로 방출되거나 탈착된다. 흡착제 베드의 온도를 주기적으로 스윙시킴으로써, 가스 혼합물 중의 하나 이상의 성분에 대해 선택적인 흡착제와 함께 사용되는 경우, TSA 공정을 사용하여 상기 혼합물 중의 가스를 분리할 수 있다. 부분 압력 퍼지 변위(PPSA) 스윙 흡착 공정은 퍼지에 의해 흡착제를 재생시킨다. 급속 사이클(RC) 스윙 흡착 공정은 짧은 시간 내에 스윙 흡착 공정의 흡착 단계를 완료한다. 동역학적으로 선택성인 흡착제의 경우, 급속 사이클 스윙 흡착 공정을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 사이클 시간이 너무 길면 동역학적 선택성이 손실될 수 있다. 이러한 스윙 흡착 프로토콜은 개별적으로 또는 조합하여 수행될 수 있다. 본원에서 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있는 공정의 예는 PSA, TSA, PTSA, PPSA, PPTSA, RCPSA, RCTSA, RCPPSA 및 RCPTSA이다.

[0057] 부가적으로 또는 대안적으로, 본 발명의 방법은 흡착 단계를 포함할 수 있으며, 이 단계에서는 공급 혼합물의 우선적으로 흡착된 성분(타겟 종)이, 흡착제 접촉장치(예컨대 흡착제 베드)에 함유된 본원에 기재된 흡착제 물질에 의해 흡착되고, 이 동안에, 공정 압력에서 흡착제 베드의 생성물 단부(product end)에서 덜 우선적으로 흡착된 성분이 회수될 수 있다. 공정 압력은 접촉장치의 유출구 단부에서의 압력을 나타내며, 바람직하게는 공급물 압력(흡착제 베드의 유입구, 즉 접촉장치의 유입구 단부에서 측정됨)보다 8 bara 이하 낮게, 예를 들어, 4 bara 이하 낮게 또는 1 bara 이하 낮게 관리될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 본 발명의 흡착 단계는 -195℃ 내지 300℃, 특히 20℃ 내지 150℃ 또는 30℃ 내지 120℃의 제 1 온도에서 수행될 수 있다. 흡착 단계 동안 총 공급물 압력은 1 bara 내지 600 bara, 예를 들어, 2 bara 내지 200 bara 또는 10 bara 내지 150 bara 범위일 수 있다. 흡착 단계에서 흡착열로부터 인한 온도 상승을 관리하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 본 발명 시스템은, 흡착열이, 흡착된 분자의 몰당 5 내지 150 kJ/몰의 범위 내에 있도록 설계될 수 있다. 흡착열을 관리하는 한 가지 방법은, 흡착 단계 중에 발생하는 온도 상승을 완화하기 위해 열 매스(mass)를 흡착 베드에 혼입시키는 것이다. 흡착열로부터의 온도 상승은, 부가적으로 또는 대안적으로, 흡착제 베드 외부의 통로(즉, 접촉장치를 가열 및 냉각시키는데 사용되는 통로)를 통해 냉각 유체를 유동시키는 것과 같은 다양한 방법으로 관리될 수 있다.

[0058] 부가적으로 또는 대안적으로, 흡착제 베드 외부의 통로는 흡착 공정 중에 유동하지 않는 유체로 채워질 수 있다. 이 경우, 유체의 열 용량은 흡착제 베드의 온도 상승을 완화시키는 역할을 할 수 있다. 이러한 열 관리 전략의 일부 또는 전부를 조합하여 사용할 수 있다. 이러한 열 관리 전략을 사용하더라도 이 단계 중에, 베드의 최종 온도는 일반적으로 공급물 유입구 온도보다 약간 높을 수 있다. 특히 흡착 및 냉각 정도를 관리하여, 접촉장치 내의 모든 지점에서 최대 온도 상승이 40℃ 미만, 예를 들어 20℃ 미만, 10℃ 미만 또는 5℃ 미만이 되도록 할 수 있다. 흡착 중에, 가장 강한 흡착 성분은 흡착제에 가장 강하게 부착되는 경향이 있으며, 따라서 최소의 이동성을 가질 수 있다. 따라서, 그러한 가장 강한 흡착 성분은 유입구에 가장 가까운 흡착제 영역을 점유하는 경향이 있으며, 일반적으로 이들 영역으로부터 약하게 흡착된 성분을 대체할 수 있다.

[0059] 흡착 기간에 걸쳐, 흡착물은 접촉장치의 흡착 채널의 유입구에서 유출구로 이동하면서 가장 강한 것에서 가장 약한 것의 순서대로 정렬될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 공급물 가스 속도는, 비교적 예리한 농도의 프론트가 접촉장치를 통해 이동하도록, 즉 절대적인 구배 폭을 고려할 때 흡착물(들)의 농도 구배가 비교적 짧은 거리에 걸쳐 연장되도록, 선택될 수 있다.

[0060] 흡착 단계는, 흡착 프론트가 흡착제 베드의 생성물 유출구 단부를 파과하기 전에 소정의 지점에서 정지될 수 있다. 흡착 프론트는, 흡착 단계가 정지되기 전에, 상기 베드의 하방으로 적어도 30%, 예를 들어, 적어도 50% 또는 적어도 80% 이동될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 흡착 단계는, 공급물 유속 및 흡착제 용량에 의해 설정된 고정된 시간 동안 수행될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 흡착 단계는 600 초 미만, 특히 120 초 미만, 예를 들어 40 초 미만 또는 10 초 미만의 시간 동안 수행될 수 있다. 일부 경우, 흡착 프론트는 단지 단기간 동안(예: 최대 몇 초간)만 유출구 단부를 파과하도록 허용될 수 있지만, 일반적으로 흡착 프론트는 파과를 허용하지 않으며, 이는 베드의 활용을 극대화할 수 있다.

[0061] 흡착 단계 후에, 접촉장치 내의 공급물 가스 채널은, 선택적으로, 접촉장치에 흡착된 분자의 40% 미만(예를 들어, 20% 미만 또는 10% 미만)이 탈착되도록 하는 압력으로 감압될 수 있다. 이 압력은 전형적으로 공급물 내의 선택적으로 흡착된 종의 유효압력(fugacity)의 합보다 클 수 있다.

[0062] 흡착제 베드의 공급물 유입구 단부는 가스의 통과에 대해 밀봉될 수 있고, 열은 흡착제 베드에 외부적으로 적용될 수 있다. "외부적 가열"은, 공급 가스 혼합물이 흐르고 타겟 가스 성분이 탈착되는 유동 채널을 통해 열이 흡착제 베드에 직접적으로 가해지지 않는다는 것을 의미한다. 열은, 흡착제의 공급물 가스 유동 채널과 유체 연

통되지 않고 열 소통되는 복수의 가열/냉각 채널을 통해 흡착제 베드로 전달될 수 있다. 흡착제 베드는, 공급 가스 혼합물의 유동에 대해 그 길이를 따라 병류(co-current) 식 또는 역류(counter-current) 식으로 또는 병류 식과 역류 식 가열 단계의 조합으로 외부적으로 가열될 수 있다. 가열 및 냉각 유체를 운반하는 유동 채널은 열 전달을 향상시키기 위해 흡착제 베드와 물리적으로 접촉할 수 있다. 흡착제 베드는 흡착 단계 동안 사용된 제 1 온도보다 높은 제 2 온도로 가열될 수 있으며, 제 2 온도는 제 1 온도보다 적어도 10℃ 높고, 예를 들어 20℃ 이상 높고, 40℃ 이상, 또는 90℃ 이상 높고; 부가적으로 또는 대안적으로, 제 2 온도는 10℃ 내지 300℃, 예를 들어 20℃ 내지 200℃ 또는 40℃ 내지 120℃일 수 있다.

[0063] 가열 단계 동안, 채널 내의 가스 압력은 상승하는 경향이 있다. 베드의 생성물 단부에서의 재생을 향상시키기 위해, 가열 단계 중에, 상기 베드는 흡착제 베드의 청정(clean) 단부(생성물 단부)로부터 생성물 회수 지점까지 청정 가스로 천천히 퍼지되는 것이 유리할 수 있다. "청정 가스"란, 가스가 실질적으로 타겟 가스 성분을 함유하지 않음을 의미한다. 예를 들어, 타겟 가스가 산 가스인 경우, 청정 가스는 H_2S 및/또는 CO_2 와 같은 산 가스가 실질적으로 없는 스트림이 될 것이다. 일 실시양태에서, 청정 가스는 5 mol% 미만의 H_2S 및/또는 CO_2, 특히 1 mol% 미만의 H_2S 및/또는 CO_2 를 함유할 것이다. 적절한 청정 가스의 예는 생성물 가스 자체일 것이다. 본 발명이 천연 가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는데 이용되는 경우, 일 실시양태에서, "청정 가스"는 탄화수소 생성물 스트림 중 하나 이상를 포함하고, 다른 실시양태에서는 C_3-탄화수소, 다른 실시양태에서는 메탄을 포함한다. 다른 실시양태에서, 별도의 "청정 가스"가 사용될 수 있다. 이들 실시양태 중 하나에서, "청정 가스"는 질소를 포함한다.

[0064] 퍼지는 흡착제 베드의 압력보다 높은 압력에서 도입될 수 있다. 도입된 퍼지 가스의 총 몰수가 접촉장치에서 흡착된 분자의 몰수보다 적은 것, 예를 들어 흡착된 몰 수보다 25% 적거나 10% 적은 것이 바람직할 수 있다. 흡착 프론트가 파과되는 것을 방지함으로써, 베드의 생성물 단부는 강하게 흡착된 종이 실질적으로 없게 유지될 수 있고, 유리하게 주로 생성물 종을 함유할 수 있다. 흡착된 타겟 성분의 등온선은, 평형 상태에서 우선적으로 흡착된 성분의 분압을 결정할 수 있다(더 고온에서는 새로운 부하 적용). 이 분압은, 일부 경우, 공급물 압력보다 40% 초과로 높을 수 있거나 또는 70% 이상 높을 수도 있다. 회수된 현열(sensible heat)에 부가적으로 또는 대안적으로, 사전결정된 최종 온도로 베드를 가열하기 위해 소량의 여분의 열이 필요할 수 있다. 등온선은 화학 흡착 및 물리적 흡착 공정 모두에서 부하의 양(흡착제 1g 당 흡착된 종의 mmol)을 기술할 수 있다.

[0065] 외부 가열을 수행하여, 흡착 단계에서 재생 단계로 전이할 때, 재생 단계에서 흡착 단계로 전이할 때, 재생 단계의 적어도 일부에서 및/또는 흡착 단계의 적어도 일부에서, 열파(thermal wave)가 접촉장치를 통해 열을 전달하도록 할 수 있다. 유사하게, 냉각 단계에서 열파를 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 열파는, 열 스윙 흡착/탈착 사이클에서 하나 이상의 단계 동안, 선형적으로(즉, 접촉장치 내에서 대략 단일 방향으로) 이동할 수 있는 비교적 급격한 온도 구배 또는 프론트이다. 열적 프론트(즉, 급격한 온도 구배를 갖는 영역)가 이동할 수 있는 속도는 열파 속도(thermal wave velocity)라고 지칭된다. 흡착 및 재생 단계 모두에서, 열파 속도는 일정할 필요가 없으며, 열파 방향은 동일할 필요가 없다. 예를 들어, 상기 파는 흡착 및/또는 재생 단계에서 병류, 역류 또는 교차류로 이동할 수 있다. 흡착 단계에서는 유의적인 열파가 존재하지 않고 재생 단계에서는 상당한 열파가 존재하는 공정을 설계하는 것도 가능하다. 열적 스윙 흡착/재생 사이클의 적어도 일부에서 열파가 존재하는 것은, 전체 시스템으로 하여금 흡착제 베드를 온도-스윙하는데 필요한 열을 실질적으로 회복시키고 회수한다는 목표를 달성할 수 있게 한다. 이는, 공정 효율을 향상시킬 수 있고/있거나 TSA 운전에 대해 일반적으로 고려되지 않는 높은 탈착 온도를 사용할 수 있게 한다.

[0066] 부가적으로 또는 대안적으로, 상기 접촉장치는 열파를 생성할 수 있는 방식으로 흡착제 물질과 결합되어 열교환 구조체가 된다. 열파 흡착(Thermal Wave Adsorption, TWA)에서, 흡착제는 한 세트의 열교환기 채널에 배치될 수 있으며, 다른 세트의 채널은 열을 흡착제 장치로 가져오거나 흡착 장치에서 열을 빼내는 데 사용할 수 있다. 흡착제 및 가열/냉각 채널에서 유동되는 유체 및/또는 가스는 일반적으로 서로 접촉하지 않는다. 열 부가/제거 채널은, 사이클의 가열 및 냉각 단계 동안 흡착제 및 가열 및 냉각 유체 모두에서 비교적 예리한 온도 파를 초래하는 방식으로 설계되고 작동될 수 있다. 비교적 예리한 열파를 생성할 수 있는 접촉장치의 예는 본원에 설명된 바와 같은 접촉장치이다.

[0067] 본원에서 사용되는 "비교적 예리한 열파"는 장치 내의 물질/열 전달 스트림의 길이에 대한 거리에 걸친 표준 온도차로 표현될 수 있다. 물질/열 전달과 관련하여, 최대 온도 T_{max} 및 최소 온도 T_{min} 뿐 아니라 T_{min}보다 약 10% 높은 온도(T10), T_{max}보다 약 10% 낮은 온도(T90)와 같은 편리한 온도를 정의할 수 있다. 열파는 적어도 (T90-

T10)의 온도 차가 물질/열 전달에 참여하는 장치의 길이의 최대 50% (예: 최대 40%, 최대 30% 또는 최대 25%)에 걸쳐 발생할 때 비교적 예리하다고 지칭될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 비교적 예리한 열파는, 최대 피클렛 수(Peclet number) Pe로 표현될 수 있으며, 이는, 가열/냉각 유체의 축 방향 속도를 유체 스트림의 방향에 대략 직각인 확산 열 수송과 비교하기 위해 정의된 것이다. Pe는 (U * L)/α로 정의될 수 있는데, 여기서 U는 가열/냉각 유체의 속도(m/s)를 나타내며, L은 열이 (흡착제를 가온/냉각시키기 위해) 유체 스트림에 대략 수직인 방향으로 전달되는 특성 거리를 나타내고, α는 거리 L에 걸친 접촉장치의 유효 열 확산율(m^2/s 단위)을 나타낸다. 길이에 걸친 열 차이에 부가적으로 또는 대안적으로, 열파는, Pe가 10 미만, 예를 들어 1 미만 또는 0.1 미만일 때 비교적 예리한 것으로 말할 수 있다. 유동 채널에 거의 또는 전혀 손상을 주지 않으면서 접촉장치의 가열/냉각 시간을 최소화하기 위해서는, U가 약 0.01 m/s 내지 약 100 m/s, 예를 들어 약 0.1 m/s 내지 약 50 m/s 또는 약 1 m/s 내지 약 40 m/s의 범위인 것이 바람직할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 크기 및 에너지 요건을 최소화하기 위해서는, L이 0.1 미터 미만, 예를 들어 0.01 미터 미만 또는 0.001 미터 미만인 것이 바람직할 수 있다.

[0068] 이러한 접촉장치에서의 열파는, 가열 및 냉각 유체가 흡착 단계에서의 공급물 유동의 방향에 대해 병류 식 또는 역류 식으로 흐를 때 생성될 수 있다. 많은 경우, 흡착 단계 동안 가열 또는 냉각 유체의 유의적인 스트림을 갖지 않는 것이 바람직할 수 있다. 열파 흡착(TWA) 및 다른 적절한 접촉장치 구조에 대한 보다 포괄적인 설명이 예를 들어 미국 특허 제 7,938,886 호에 기재되어 있으며, 이를 본원에 참고로 인용한다. 이 참고 문헌은, 열파의 예리함 및 속성을 제어하기 위해 접촉장치를 설계하고 작동하는 방법을 보여준다. 주요 작동 매개변수는 접촉장치의 유체 속도를 포함할 수 있다. 주요 설계 매개변수에는 접촉장치의 질량, 및 접촉장치 및 열전달 유체를 형성하는 데 사용된 물질의 열용량 및 열전도도가 포함될 수 있다. 접촉장치에 대한 추가의 핵심 설계 목적은, 열이 전달되어야 하는 거리를 줄이거나 최소화하기 위한 하나 이상의 방법을 찾아내는 것일 수 있으며, 이것이 비교적 예리한 열파가 바람직할 수 있는 이유이다.

[0069] 부가적으로 또는 대안적으로, 가열 단계 중에, 유체가 생성되는 접촉장치의 단부보다 10℃ 이하 높은 온도에서 유체의 부피는 가열을 위해 접촉장치 내로 도입된 유체의 부피의 적어도 25%(예를 들어, 적어도 50% 또는 적어도 75%)를 나타낼 수 있다. 유사하게, 본 발명이 열파를 얻기 위해 작동될 때, 냉각 단계 동안, 냉각된 유체(예를 들어 가압된 물)가 접촉장치 내로 유동될 수 있고, 회수 단계 말기의 접촉장치의 온도 근처의 고온 유체가 접촉장치 밖으로 흘러나갈 수 있는 것이 바람직할 수 있다. 회수 단계의 대부분은 일반적으로 접촉장치가 가열된 후에 발생할 수 있다. 따라서, 냉각 단계 중에 부가적으로 또는 대안적으로, 유체가 생성되는 접촉장치의 단부보다 10℃ 이하 낮은 온도에서 유체의 부피는, 냉각을 위해 접촉장치 내로 도입된 유체 부피의 적어도 25%(예를 들어, 적어도 50% 또는 적어도 75%)를 나타낼 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 장치에서 열파를 효율적으로 이용하는 한 방법은 열회수 용일 수 있다. 회수된 에너지는, 접촉장치의 가열 및 냉각, 연속 공정에 필요한 복수의 접촉장치 및/또는 다른 목적을 위한 에너지 요건을 줄이는데 사용될 수 있다. 보다 상세하게는, 냉각 단계 동안 접촉장치를 빠져 나가는 고온 스트림에 함유된 에너지는 가열 단계 동안 공급되어야 하는 에너지를 감소시키는데 이용될 수 있다. 유사하게, 가열 단계 동안 접촉장치를 나가는 저온 스트림은, 냉각 단계 동안 접촉장치에 공급되는 냉각 유체에 공급되어야 하는 에너지를 감소시키는데 이용될 수 있다. 에너지를 회수하는 많은 방법이 있다. 예를 들어, 하나의 접촉장치에서 나오는 고온의 열은 개재되는(in between) 트림 가열(trim heating)과 함께 다른 것에 보내질 수 있고/있거나, 하나의 접촉장치에서 나오는 냉각된 유체는 개재되는 트림 냉각과 함께 다른 것에 보내질 수 있다. 접촉장치 사이의 열 유체 유동 경로는, 전체적인 스윙 흡착 사이클의 적절한 지점에서 접촉장치 사이에 열 유체 경로를 정하는 밸브에 의해 결정될 수 있다. 열 유체가 접촉장치들 사이에서 유동되는 실시양태에서, 이는, 유동하는 열 유체로부터의 열을 가감하는 열교환기를 통과하고/있거나 이를 가압하는 압축기, 펌프 및/또는 송풍기와 같은 장치를 통과하여 접촉장치를 통해 원하는 속도로 유동될 수 있다. 하나의 접촉장치를 통해 이동하는 열파로부터 에너지가 저장될 수 있도록 열 저장 매체가 구성될 수 있다. 비 한정적인 예는, 고온 및 저온 유체를 개별적으로 저장하는 탱크 시스템이며, 이는 각각, 이를 생성한 접촉장치 및/또는 또 다른 접촉장치로 다시 공급될 수 있다. 많은 실시양태에서, 접촉장치를 통과하는 열 유체의 유동은, 접촉장치를 통한 유체의 일반적인 유동 방향으로의 유체의 혼합을 최소화하고 온도 파의 예리함에 대한 유체의 열 전도도의 영향을 최소화하도록 배열될 수 있다.

[0071] 에너지가 회수되는 경우, 회수된 에너지는, 접촉장치를 가열 및 냉각시키기 위해 공급되어야 하는 현열의 양을 감소시키는데 사용될 수 있다. 현열은, 접촉장치의 열용량 및 온도 상승(또는 하강)에 의해 결정된다. 일부 실시양태에서, 접촉장치를 가열하는데 필요한 현열의 적어도 60%(예를 들어, 적어도 80% 또는 적어도 95%)가 회수되고/되거나 접촉장치를 냉각시키는데 필요한 현열의 적어도 60%(예를 들어, 적어도 80% 또는 적어도 95%)가 회

수된다.

[0072] 부분적으로 밀봉된 흡착제 베드의 이러한 외부적 가열은, 흡착제 베드로부터 타겟 종의 적어도 일부를 탈착되게 할 것이다. 또한, 생성 타겟 종 성분 스트림의 압력의 증가를 초래할 수 있다. 탈착된 타겟 종 성분의 적어도 일부는, 가열 단계의 개시시보다 높은 압력에서 회수된다. 즉, 흡착제 베드를 최소한으로 감압시키거나 전혀 감압시키지 않고 가열 단계의 단부 쪽으로 타겟 가스의 회수가 일어날 것이다. 가열 단계의 개시시의 압력보다 적어도 2 bar, 특히 적어도 5 bar 높은 압력이 바람직하다.

[0073] 이어서, 흡착제 베드 내의 압력은, 특히 병류 식 또는 역류 식으로 일련의 블로우-다운(blow-down) 단계에서 감소되고, 최종 타겟 가스 회수 압력에 대한 퍼지 가스 스트림의 유무에 관계없이 수행될 수 있다. 압력 감소는 8 단계 미만, 특히 4 단계 미만으로 발생할 수 있으며, 타겟 종은 각 단계에서 회수된다. 일 실시양태에서, 압력은 각 단계에서 약 3 배만큼 감소된다. 또한 감압을 역류로 수행하고 감압 단계 중에 퍼지 가스가 흡착제 베드를 통해 (생성물 단부에서 공급물 단부로) 역류를 통과하는 것이 바람직하다. 퍼지 가스는 전술한 바와 같이 소위 청정 가스인 것이 또한 바람직하다.

[0074] 또 다른 실시양태에서, 흡착 단계 이외의 임의의 단계에서, 청정 가스는 흡착제 베드를 통해 역류로 전달되어 베드의 단부가 실질적으로 타겟 종을 함유하지 않도록 한다. 또 다른 실시양태에서, 탈착 단계의 적어도 일부에서 흡착제 베드를 통해 청정 가스가 역류으로 전달된다. 베드의 생성물 단부가 실질적으로 타겟 종이 없게 유지되도록, 이들 단계 동안 물질 확산을 극복하기에 효과적인 속도로 청정 가스를 역류로 유동시키는 것이 바람직하다.

[0075] 타겟 가스가 회수된 후에, 흡착제 베드는 냉각 및 재가압될 수 있다. 재가압 전에 상기 베드를 냉각시킬 수 있다. 상기 흡착제 베드는, 특히 공급 가스 혼합물의 온도보다 40℃ 이하 높은 온도, 예를 들어 20℃ 이하 높거나 10℃ 이하 높은 온도로 냉각될 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, 흡착제 베드는, 열파가 베드를 통과할 수 있도록 병류 식 또는 역류 식으로 외부 냉각시킴으로써 냉각될 수 있다. 일부 이러한 실시양태에서, 흡착제 베드의 제 1 부분이 냉각된 다음 재가압될 수 있다. 이들 실시양태의 특정 예에서, 흡착 베드의 길이의 90% 미만, 예를 들어 50% 미만이 냉각될 수 있다. 흡착제 베드는 부가적으로 또는 대안적으로 냉각 중에 청정 가스로 퍼지될 수 있다.

[0076] 그 다음, 흡착제 베드는 냉각 단계 동안 및/또는 이후에 예를 들어 청정 생성물 가스를 사용하여 재가압될 수 있거나, 제1 재가압 단계 후에 다른 베드로부터의 블로우-다운 가스와 역류로 재가압될 수 있다. 재가압 단계의 최종 압력은 유입되는 공급 가스 혼합물의 압력과 실질적으로 동일할 수 있다.

[0077] 부가적으로 또는 대안적으로, 스윙 흡착 공정에서 공급 가스 혼합물로부터 CO_2 가 제거될 수 있다. 따라서, 일 실시양태에서, 공급 가스 혼합물로부터 CO_2 를 선택적으로 분리시키는 방법이 제공된다. 상기 방법은 a) 흡착 조건 하에서 공급 가스 혼합물을 본원에 기재된 흡착제 물질과 접촉시키는 단계; b) 흡착제 내로 또는 흡착제 상에 CO_2 를 흡착시키는 단계; c) 흡착제를 탈착 조건으로 처리하여 흡착된 CO_2 의 적어도 일부를 탈착시키는 단계; 및 d) 공급 가스 혼합물보다 높은 몰%의 CO_2 를 갖는 CO_2 -풍부 생성물 스트림을 회수하는 단계를 포함한다. 상기 가스 혼합물은, CH_4, 예를 들어 비제한적으로 천연 가스 또는 오일 생산과 관련된 가스를 포함할 수 있다. CH_4를 포함하는 가스 혼합물은 H_2O, H_2S, CO_2, N_2, 머캅탄 및/또는 중질 탄화수소와 같은 오염 물질을 상당한 수준으로 함유할 수 있다.

[0078] 흡착제 물질의 코팅의 동역학적 선택성 및 확산성은, CO_2는 코어로 신속하게 전달되면서 CH_4의 수송은 방해할 수 있게 하여, CO_2 와 CH_4의 혼합물로부터 CO_2 를 선택적으로 분리하는 것을 가능하게 한다. 또한, 코팅과 비교되는 코어의 높은 흡착 용량은 증가된 CO_2 흡착을 허용할 수 있다.

[0079] 부가적으로 또는 대안적으로, 질소 함유 가스로부터의 정제된 메탄 생성물의 높은 회수율을 얻기 위해 바람직하게는 천연 가스 또는 오일 생산-관련 가스로부터 질소가 제거될 수 있다.

[0080] 부가적으로 또는 대안적으로, 질소 함유 가스로부터의 정제된 메탄 생성물의 높은 회수율을 얻기 위해 바람직하게는 천연 가스 또는 오일 생산-관련 가스로부터 H_2S가 제거될 수 있다.

[0081] 부가적으로 또는 대안적으로, 바람직하게는, 올레핀계 및 파라핀계 가스를 함유하는 탄화수소 가스 스트림으로부터 올레핀계 가스가 우선적으로 제거될 수 있다.

[0082] 부가적으로 또는 대안적으로, 가스 혼합물은, 폐기물 가스 스트림, 연도 가스 스트림 및 습윤 가스 스트림과 같

이, 오염물로서 NO_x 및/또는 SO_x 종을 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "NO_x" 및 "NO_x"종은, 연소 공정에서 발생하는 폐가스와 같은 폐가스에 존재할 수 있는 다양한 질소 산화물을 지칭한다. 이 용어는, 비제한적으로 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 과산화질소(N_2O), 오산화질소(N_2O_5) 및 이들의 혼합물을 비롯한 다양한 질소 산화물을 모두 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "SO_x"및 "SO_x 종"은 연소 과정에서 발생하는 폐가스와 같이 폐가스에 존재할 수 있는 다양한 황 산화물을 지칭한다. 상기 용어는, 비제한적으로 SO, SO_2, SO_3, SO_4, S_7O_2 및 S_6O_2를 비롯한 모든 다양한 황 산화물을 지칭한다. 따라서, NO_x 및/또는 SO_x 종을 제거하는 것이 바람직할 수 있다.

[0083] 따라서, 오염물의 예는 비제한적으로 H_2O, H_xS, CO_2, N_x, 머캅탄, 중질 탄화수소, 올레핀, NO_x 및/또는 SO_x 종을 포함한다.

[0084] 부가적으로 또는 대안적으로, 본원에 기재된 스윙 흡착성 가스 분리 공정에 사용하기 위한 흡착제 접촉장치가 제공된다. 상기 흡착제 접촉장치는 a) 가스 유입구 단부; 및 b) 가스 유출구 단부를 포함하며, 상기 가스 유입구 단부와 가스 유출구 단부는 복수의 개방 유동 채널에 의해 유체-연통되며, 개방 유동 채널의 표면은 본원에 기술된 흡착제 물질을 포함한다.

[0085] 흡착제 접촉장치는 개방 유동 채널의 형태, 예를 들어, 평행 채널 커넥터의 형태일 수 있으며, 이때 개방 공극 부피의 대부분은 미세다공성 공극 직경에 기인하며, 예를 들어, 개방 공극 부피의 40% 미만, 특히 20% 미만, 예를 들어 15% 미만, 또는 10% 미만이 20 옹스트롬 초과의 공극 직경(및 약 1 마이크론 미만, 즉 중간 공극성 및 거대 공극성 공극 직경)으로부터 유래할 수 있다.

[0086] 본원에서 유동 채널은, 공급물 스트림이 접촉장치에 들어가는 지점/장소와 생성물 스트림이 접촉장치를 나가는 지점/장소 사이에 정상 상태 압력 차가 인가되는 경우에 가스가 유동하는 접촉장치 부분으로서 기술된다. 본원에서 "개방 공극 부피"란, 흡착제 물질에 의해 둘러싸인 부피에 점유되지 않는 모든 개방 공극 공간을 의미한다. 개방 공극 부피는, 흡착제 물질에 의해 둘러싸인 부피 내의 모든 개방 공간, 예를 들어 비제한적으로, 흡착제 물질 자체 내의 모든 부피, 예를 들어 구조화된 또는 비정질 물질의 공극 부피뿐 아니라, 흡착제 물질을 함유하는 베드 부분의 구조 내의 임의의 간극 개방 부피를 포함한다. 본원에서 사용된 "개방 공극 부피"는, 흡착제 물질이 수반되지 않는 공간, 예를 들어 가스의 유입, 유출 또는 분배를 위한 용기내 개방 부피(예: 노즐 또는 분배기 영역), 개방 유동 채널, 및/또는 충전제 물질 및/또는 고체 열 흡착제 물질에 의해 점유된 부피는 포함하지 않는다. "평행 채널 접촉장치"는, 본원에서, 구조화된(엔지니어링된) 흡착제를 포함하는 흡착제 접촉장치의 서브세트로서 정의되며, 구조화된(엔지니어링된) 흡착제에서는, 실질적으로 평행한 유동 채널이 흡착제 구조 내로 혼입된다(전형적으로 흡착제는 이러한 유동 채널의 벽 상에/내로 혼입될 수 있다). 평행 채널 접촉장치의 기하학적 형태의 비제한적 예는, 모노리스(monolith)의 일 단부로부터 다른 단부까지 연장되는 복수의 실질적으로 평행한 채널을 갖는 다양한 형상의 모노리스; 복수의 튜브형 부재, 각 시트 사이에 스페이서가 있거나 없는 흡착제 시트의 적층된 층; 다층 나선형 롤; 나선형으로 감긴 흡착제 시트; 중공 섬유 다발; 뿐 아니라 실질적으로 평행한 고체 섬유의 다발; 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 평행 유동 채널은 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제 2008/0282892 호 및 제 2008/0282886 호에 상세히 기술되어 있으며, 이들 모두를 본원에 참고로 인용한다. 이러한 유동 채널은 다양한 방식으로 형성될 수 있으며, 흡착제 물질 이외에, 흡착제 접촉장치 구조는 비제한적으로 지지 물질, 열 싱크(sink) 물질, 기공 감소 성분, 및 가열/냉각 통로를 함유할 수 있다.

[0087] 복수의 접촉장치 유닛으로 작동시키는 것이 바람직할 수 있으며, 몇몇은 가열/냉각 실시 시에 커플링되고 다른 것은 흡착(및/또는 탈착)과 연루된다. 이러한 실시에서, 접촉장치는, 흡착을 위해 가동상태로 전환되기 전에, 순환하는 열 전달 매체에 의해 실질적으로 냉각될 수 있다. 이러한 실시의 한 가지 이점은, 베드를 전환시키는데 사용되는 열 에너지가 열 전달 매체에 유지될 수 있다는 것이다. 흡착이 냉각과 동시에 진행된다면, 베드 내의 열의 상당 부분이 흡착물-비함유 공급물로 손실될 수 있고, 열 전달 매체의 고온을 복원하기 위해 더 높은 열 부하가 필요할 수 있다.

[0088] 상술한 흡착성 동역학적 분리 공정, 장치 및 시스템은 가스 및 오일 가공과 같은 탄화수소의 개발 및 생산에 유용하다. 특히, 제공된 공정, 장치 및 시스템은 가스 혼합물로부터 다양한 타겟 가스를 신속하고 대규모로 효율적으로 분리하는데 유용할 수 있다.

[0089] 제공된 공정, 장치 및 시스템은 오염물을 제거함으로써 천연 가스 생성물을 제조하는데 사용될 수 있다. 제공된

공정, 장치 및 시스템은, 이슬점 제어, 스위트닝(sweetening)/해독, 부식 방지/제어, 탈수, 발열량(heating value), 컨디셔닝 및 정제와 같은 분리 응용을 포함하여, 유틸리티에서 사용하기 위한 가스 공급물 스트림을 제조하는데 유용할 수 있다. 하나 이상의 분리 응용을 이용하는 유틸리티의 예는 연료 가스, 밀봉 가스, 비-음료수, 블랑켓 가스, 기기 및 제어 가스, 냉매, 불활성 가스 및 탄화수소 회수를 포함할 수 있다. 예시적인 "초과하지 않는" 생성물 (또는 "타겟") 산 가스 제거 사양은 다음을 포함할 수 있다: (a) 2 부피% CO_2 , 4 ppm H_2S; (b) 50 ppm CO_2 , 4 ppm H_2S; 또는 (c) 1.5 부피% CO_2 , 2 ppm H_2S.

[0090] 제공된 공정, 장치 및 시스템은 탄화수소 스트림으로부터 산 가스를 제거하는데 사용될 수 있다. 잔류 가스 매장지에서 산 (사우어(sour)) 가스 자원의 농도가 높아짐에 따라 산 가스 제거 기술이 점점 중요해지고 있다. 탄화수소 공급물 스트림은, 산 가스의 양이 예를 들어 수백 ppm 내지 90 부피%와 같이 광범위하게 변할 수 있다. 예시적인 가스 매장지로부터의 산 가스 농도의 비-제한적인 예는 적어도 (a) 1 부피% H_2S, 5 부피% CO_2 ; (b) 1 부피% H_2S, 15 부피% CO_2 ; (c) 1 부피% H_2S, 60 부피% CO_2 ; (d) 15 부피% H_2S, 15 부피% CO_2 ; 또는 (e) 15 부피% H_2S, 30 부피% CO_2 의 농도를 포함할 수 있다.

[0091] 비교적 높은 탄화수소 회수율을 유지하면서 바람직한 생성물 스트림을 제조하기 위해, 본원에 제공된 공정, 장치 및 시스템과 함께 다음 중 하나 이상을 이용할 수 있다:

[0092] (a) 압력 스윙 흡착(PSA), 열 스윙 흡착(TSA) 및 부분 압력 스윙 또는 변위 퍼지 흡착(PPSA) 및 이들 공정의 조합과 같은 하나 이상의 동역학 흡착 공정 (각각의 스윙 흡착 공정은 급속 사이클로, 예컨대 하나 이상의 급속 사이클 압력 스윙 흡착(RC-PDS) 유닛, 하나 이상의 급속 사이클 온도 스윙 흡착(RC-TSA) 유닛, 또는 하나 이상의 급속 사이클 분압 스윙 흡착(RC-PPSA) 유닛을 사용하여 이용될 수 있으며, 예시적인 동역학 스윙 흡착 공정은 미국 특허 출원 공개 제 2008/0282892 호, 제 2008/0282887 호, 제 2008/0282886 호, 제 2008/0282885 호 및 제 2008/0282884 호에 기재되어 있으며, 이들 각각은 그 전체가 본원에 참고 문헌으로인용된다);

[0093] (b) 2011 년 3 월 1일에 출원된 미국 가출원 제 61/447,858 호 및 이를 우선권 주장하는 2011EM060-US2의 미국 특허 출원(이들을 모두 그 전체를 본원에 참고로 인용한다)에 기재된 바와 같이, 진보된 사이클 및 퍼지를 사용하여 RC-TSA로 산 가스를 제거하는 공정;

[0094] (c) 미국 특허 출원 공개 제 2008/0282892 호, 제 2008/0282885 호 및 제 2008/028286 호(이들 각각을 그 전체를 본원에 참고로 인용한다)에 기술된 바와 같이, 흡착제 중의 포획된 메탄의 양을 감소시키고 전체 탄화수소 회수율을 증가시키기 위해 중간공극 충전제를 사용하는 공정;

[0095] (d) 하나 이상의 RC-TSA 유닛을 다단계로 중간 압력으로 감압하여 산 가스 배출물을 보다 높은 평균 압력으로 포집하여, 산 가스 주입에 필요한 압축력을 감소시키는 공정 (중간 감압 단계에 대한 압력 수준은 전체 압축 시스템을 최적화하기 위해 산 가스 압축기의 단계간 압력에 맞추어질 수 있다);

[0096] (e) 가공 및 탄화수소 손실을 최소화하기 위해 배출 또는 재순환 스트림을 사용하는 공정, 예컨대 재주입 또는 배기 대신에 연료 가스로서 하나 이상의 RC-TSA 유닛으로부터의 배출 스트림을 사용하는 공정;

[0097] (f) 단일 베드에서 다중 흡착제 물질을 사용하여 H_2S와 같은 미량의 제 1 오염 물질을 제거한 다음 CO_2 와 같은 제 2 오염 물질을 제거하는 공정 (그러한 분할된 베드는 최소 퍼지 유량으로 RC-TSA 유닛에 의해 ppm 수준까지 감소된 엄격한 산 가스 제거를 제공할 수 있다).

[0098] (g) 하나 이상의 RC-TSA 유닛 전에 공급물 압축을 사용하여 원하는 생성물 순도를 달성하는 공정;

[0099] (h) 머캅탄, COS 및 BTEX와 같은 비-산 가스 오염물의 동시 제거; 이를 달성하기 위한 선택 공정 및 물질;

[0100] (i) 기체-고체 접촉장치에 구조화된 흡착제를 사용하여 종래의 충전식 베드에 비해 압력 강하를 최소화하는 공정;

[0101] (j) 흡착제 물질 동역학에 기초하여 사이클 시간 및 사이클 단계를 선택하는 공정; 및

[0102] (k) 특히, 제 1 RC-TSA 유닛은 공급물 스트림을 원하는 생성물 순도까지 세정하고, 제 2 RC-TSA 유닛은 제 1 유닛으로부터의 배출물을 세정하여 메탄을 포획하고 높은 탄화수소 회수율을 유지하는, 직렬로 된 2 개의 RC-TSA 유닛을 사용하는, 공정 및 장치 (이 시리즈의 설계의 사용은 중간공극 필터의 필요성을 감소시킬 수 있다).

[0103] 본원에서 제공된 공정, 장치 및 시스템은, 대형 가스 처리 설비, 예를 들어, 천연 가스 5 백만 표준 입방 피트/

일(MSCFD) 초과, 15 MSCFD 초과, 25 MSCFD 초과, 50 MSCFD 초과, 100 MSCFD 초과, 500 MSCFD 초과, 10억 표준 입방 피트/일(BSCFD) 초과, 또는 2 BSCFD 초과를 처리하는 설비에 유용할 수 있다. 명시적으로 개시된 범위는 상기 열거된 비율의 임의의 조합, 예컨대 15 내지 500 MSCFD, 50 내지 100 MSCFD, 또는 25 내지 50 MSCFD 등을 포함한다.

[0104] IV. 추가의 실시양태들

[0105] 본 발명은 부가적으로 또는 대안적으로 하기 실시양태 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0106] 실시양태 1. 다공성 고체 코어 및 상기 코어 상의 하나 이상의 코팅을 포함하는 흡착제 물질로서, 상기 코어는 흡착제 물질의 부피의 35% 미만의 부피 흡착 용량 가지며, 하나 이상의 코팅은, 100 초과의, CH_4에 대비되는 CO_2 에 대한 동역학적 선택성을 갖는, 흡착제 물질.

[0107] 실시양태 2. 코어 및/또는 하나 이상의 코팅이 제올라이트를 포함하는, 실시양태 1의 흡착제 물질.

[0108] 실시양태 3. 제올라이트가 CHA (예: Si-CHA, SAPO-34, AlPO-34, SSZ-13 및 이들의 조합)를 포함하는, 실시양태 2의 흡착제 물질.

[0109] 실시양태 4. 제올라이트가 DDR (예를 들어, 시그마-1, ZSM-58 및 이들의 조합물)을 포함하는, 실시양태 2의 흡착제 물질.

[0110] 실시양태 5. 코어가 Si-CHA를 포함하고 하나 이상의 코팅이 시그마-1을 포함하는, 이전의 실시양태 중 어느 하나의 흡착제 물질.

[0111] 실시양태 6. 하나 이상의 코팅 및 코어가, 코팅:코어의 중량비 약 6:1 내지 약 30:1 및/또는 약 1:1로 존재하는, 이전의 실시양태 중 어느 하나의 흡착제 물질.

[0112] 실시양태 7. 흡착제 물질이 약 2 ㎛ 내지 약 20 ㎛의 평균 입자 크기를 갖는 입자의 형태인, 이전의 실시양태 중 어느 하나의 흡착제 물질.

[0113] 실시양태 8. 코어/코팅 조합물이 (CHA/시그마-1), (CHA/SiO_2 실리카),(ZSM-58/시그마-1),(CHA/ZSM-58),(ZSM-5/UZM-19),(CHA/AEI) 및(DDR/DOH)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 이전의 실시양태 중 어느 하나의 흡착제 물질.

[0114] 실시양태 9. CHA (예: Si-CHA)를 포함하는 코어 및 상기 코어 상의 하나 이상의 코팅을 포함하는 흡착제 물질로서, 상기 코팅이 DDR (예: Sigma-1)을 포함하는 흡착제 물질.

[0115] 실시양태 10. 코어가 흡착제 물질의 부피의 35% 미만의 부피 흡착 용량을 갖고/갖거나 하나 이상의 코팅이 CH_4 대비 CO_2에 대한 동역학적 선택성이 100 초과인, 실시양태 9의 흡착제 물질.

[0116] 실시양태 11. 스윙 흡착성 가스 분리 공정 유닛에 사용하기 위한 흡착제 접촉장치로서, a) 가스 유입구 단부; 및 b) 가스 유출구 단부를 포함하고; 이때 상기 가스 유입구 단부와 상기 가스 유출구 단부는 복수의 개방 유동 채널에 의해 유체 연통되며, 상기 개방 유동 채널의 표면은 이전 실시양태 중 임의의 하나의 흡착제 물질을 포함하는, 흡착제 접촉장치.

[0117] 실시양태 12. 하나 이상의 오염물을 함유하는 가스 혼합물을 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나의 흡착제 물질과 접촉시키는 것을 포함하는 가스 분리 방법.

[0118] 실시양태 13. 가스 혼합물이 CH_4를 포함하고 하나 이상의 오염물이 CO_2, H_2O, H_2S, N_2, NO_x 및 SO_x인, 실시양태 12의 방법.

[0119] 실시양태 14. 가스 혼합물이 올레핀계 및 파라핀계 가스를 포함하고 하나 이상의 오염물이 올레핀계 가스인, 실시양태 12의 방법.

[0120] 실시양태 15. 상기 방법이 PSA, TSA, PPSA, PTSA, RCPSA, RCTSA, RC-PPSA 또는 RC-PTSA를 포함하는, 실시양태 12 및 13 중 어느 하나의 방법.

[0121] 실시양태 16. 공급 가스 혼합물로부터 CO_2 를 선택적으로 분리하는 방법으로서, a) 흡착 조건 하에서 공급 가스 혼합물을 실시양태 1 내지 9 중 어느 하나의 흡착제 물질과 접촉시키는 단계; b) 흡착제 내로 또는 흡착제 상에 CO_2 를 흡착시키는 단계; c) 흡착제를, 흡착된 CO_2 의 적어도 일부가 탈착되는 탈착 조건으로 처리하는 단계;

및 d) 공급 가스 혼합물보다 높은 몰%의 CO_2 를 갖는 CO_2-풍부 생성물 스트림을 회수하는 단계를 포함하는 방법.

[0122] 실시양태 17. 공급 가스 혼합물이 CH_4를 포함하는, 실시양태 15의 방법.

[0123] 실시양태 18. 하나 이상의 코팅이 주위 조건 하에서 1.0 e-13 초과 또는 1.0 e-11 초과의 CO_2 에 대한 확산 계수를 갖는, 실시양태 1 내지 10 중 어느 하나의 흡착제 물질.

[0124] **실시예**

[0125] 다음의 실시예는 단지 예시적인 것이며 어떠한 방식으로든 본원을 제한하지 않는다.

[0126] **합성 실시예**

[0127] **실시예 1 - Si-CHA/시그마-1(CHA/DDR)**

[0128] 실시예 1A

[0129] 구조 유도제(SDA)로서 루독스(Ludox)(HS-40), 수산화 나트륨, 알루민산 나트륨 및 1-아미노아다만탄을 하기 몰 비율로 사용하여 시그마-1 합성 겔을 제조하였다: 약 58-60 SiO_2: 약 1 Al_2O_3: 약 3.3 Na_2O: 약 20 AN: 약 1457-2360 H_2O. 구체적으로, 비이커에 238.83g의 증류수를 첨가한 다음, NaOH 펠렛 1.7895g, 알루민산 나트륨(Al_2O_3: 50-56%, Na_2O: 40-45%) 2.0913g, 1-아미노아다만탄 35.04g 및 루독스(HS 40) 102.27g을 가하였다. 각 시약 첨가 후 혼합물을 교반하여 겔을 제조하였다.

[0130] 코어 물질로서 Si-CHA 결정을 사용하였다. Si-CHA 결정 형성시, 깨끗한 플라스틱 비이커에 약 163.3 g의 약 25 중량% SDAOH 및 약 25g의 침강 실리카(에보닉-시퍼나트(Evonik-Sipernat) 340)를 넣고 약 90 분 동안 교반함으로써 약 0.1 HCl: 약 0.5 HF: 약 0.5 SDAOH:SiO_2: 약 3 H_2O(이때 SDA는 N,N,N-트라이메틸-1-아다만트 암모늄임)을 제조하였다. 약 13.8g의 약 10% HCl 용액을 상기 플라스틱 비이커에 천천히 첨가하고 약 10 분 동안 교반했다. 생성된 혼합물을 깨끗한 칭량된 스테인레스스틸 트레이에 넣고 약 68.3 g의 중량으로 동결 건조시켰다. 건조된 겔을 막자 사발로 갈아서 분말로 만들고 이어서 약 14g의 탈이온수를 첨가하고 주걱으로 혼합했다. 총 약 7.9g의 약 49 wt% HF를 4 개의 동일한 분량으로 조심스럽게 첨가하면서 각각의 첨가 후 수 분 동안 주걱으로 혼합하였다. 그 후 혼합물을 플랙텍 고속 믹서(FlackTek SpeedMixer)로 완전 균질화하고 125 mL의 테플론(TEFLON)-라이닝된 오토클레이브로 옮긴 다음 정치 상태에서 약 150℃에서 약 3일 동안 결정화시켰다. 생성물을 회수하고 진공 여과에 의해 탈이온수로 세척한 후 약 115℃ 오븐에서 건조시켜 약 6-22㎛ 크기의 Si-CHA 결정을 얻었다. 겔을 4 개의 125mL 오토클레이브 컵으로 나누고, Si-CHA 코어 결정을 하기 양으로 첨가하였다:

[0131] 컵 1: 90.00 g 겔 | 3.4027 g Si-CHA

[0132] 컵 2: 90.03 g 겔 | 3.4056 g Si-CHA

[0133] 컵 3: 90.04 g 겔 | 3.4082 g Si-CHA

[0134] 컵 4: 90.23 g 겔 | 3.4032 g Si-CHA

[0135] 오토클레이브를 밀봉하고 자생 조건 하에서 180℃에서 28 시간 동안 40 RPM하의 텀블링 오븐에 넣었다. 반응기를 냉각시킨 후, 고체를 여과하고, 세척수의 pH가 증류수의 pH와 같아질 때까지 증류수로 세척하였다. 이어서 고체를 105-120℃에서 건조시켜 **물질 1A**를 형성하였다.

[0136] 달리, 이들 물질 중 일부(**물질 1A(i)**)는 텀블링 오븐 대신 교반 오토클레이브(도 1)에서 성장시켰다.

[0137] 분말 X 선 회절(XRD)(도 2) 분석을 물질 1A에 대해 수행하였고, 이는 Si-CHA 및 시그마-1 상 모두의 존재를 나타내었다. PXRD 패턴은 브루커 D4 인디버(Bruker D4 Endeavour)에서 취하였으며, 제이드(Jade) 프로그램을 결정상의 확인에 사용되었다. 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지(도 3)를 물질 1A에 대해 취하였고, 이는, 다중 편평 타원체(oblate spheroid)로 코팅된 사방 육면체 결정 뿐만 아니라 시그마-1의 독립적인 회전타원체(spheroid) 결정을 보여준다. SEM 이미지는 히다치(Hitachi) S-4500 및 히다치 S-4700에서 촬영되었다.

[0138] 물질 1A를 약 115℃에서 약 1 시간 동안 하소한 후 약 540℃까지 약 4 시간 램프로 하소시켰다. 물질 1A는 약 540℃에서 약 4 시간 동안 유지된 다음 약 2 시간 내에 실온(약 20-25℃)으로 냉각되었다.

[0139] 실시예 1B

[0140] 약 60.35 SiO_2: 약 1 Al_2O_3: 약 3.33 Na_2O: 약 20.54 AN: 약 1478.71 H_2O을 사용하여 실시예 1A와 동일한 방식으로 합성 겔을 제조하고 약 3.78 중량%의 코어 결정을 상기 겔에 가하였다. 코어 결정의 크기는 약 15㎛였다. 상기 반응은 약 28 시간 동안 텀블링 오븐에서 약 180℃ 및 약 40 RPM에서 자생 조건 하에서 수행되었고 **물질 1B**가 수득되었다. 도 5에 도시된 바와 같이, 물질 1B의 분말 XRD 패턴은 Si-CHA 및 시그마-1 상 모두의 존재를 나타냈다. 샘플의 후 처리, 하소 및 특성분석은 실시예 1A에서와 동일하였다.

[0141] 실시예 1C

[0142] 약 59.88 SiO_2: 약 1 Al_2O_3: 약 3.31 Na_2O: 약 20.38 AN: 약 1466.25 H_2O을 사용하여 실시예 1A와 동일한 방식으로 합성 겔을 제조하고 약 9.73 중량%의 코어 결정을 상기 겔에 가하였다. 코어 결정의 크기는 약 7㎛였다. 상기 반응은 약 28 시간 동안 텀블링 오븐에서 약 180℃ 및 약 40 RPM에서 자생 조건 하에서 수행되었고 **물질 1C**가 수득되었다. 도 6에 도시된 바와 같이, 물질 1C의 SEM 이미지는, 코어 결정 상의 새로운 성장을 설명하는, 다중 편평 회전타원체로 코팅된 입방 결정을 나타내었다. 샘플의 후 처리, 하소 및 특성분석은 실시예 1A에서와 동일하였다.

[0143] 실시예 1D

[0144] 약 59.54 SiO_2: 약 1 Al_2O_3: 약 3.35 Na_2O: 약 20.25 AN: 약 1457.24 H_2O을 사용하여 실시예 1A와 동일한 방식으로 합성 겔을 제조하고 약 4.20 중량%의 코어 결정을 상기 겔에 가하였다. 코어 결정의 크기는 약 18 ㎛였다. 상기 반응은 약 28 시간 동안 텀블링 오븐에서 약 180℃ 및 약 40 RPM에서 자생 조건 하에서 수행되었고 **물질 1D**가 수득되었다. 도 7에 도시된 바와 같이, 물질 1D의 FIB-SEM 이미지는 Si-CHA 결정 코어를 구성하는 시그마-1 코팅/쉘을 보여준다. 도 8에서 볼 수 있듯이 물질 1D에 대해 EDS를 수행한 후, Si-CHA 코어에서 취해진 스펙트럼 2는 알루미늄을 포함하지 않고, 코팅에서 취해진 스펙트럼 3은 알루미늄이 존재함을 보여주며, 이는 하나의 결정 내에 두 개의 별개의 결정상이 존재함을 나타낸다. 샘플의 후 처리, 하소 및 특성분석은 실시예 1A에서와 동일하였다.

[0145] **실시예 2: Si-CHA/비정질 SiO_2**

[0146] Si-CHA를 하기와 같이 비정질 SiO_2로 코팅하였다: 289.1 mg의 루독스(AS-40)를 비이커에 첨가하였다. 혼합하면서 루독스에 증류수(779.5 mg)를 첨가하였다. Si-CHA(1.0007g)를 루독스/물 혼합물에 첨가하고 완전히 교반하였다. 이 혼합물을 실온에서 공기 중에서 밤새 건조시켰다. 혼합물을, 115℃까지 1 시간 램프(ramp)로, 이후 115℃에서 1 시간 동안 유지하여 하소시켰다. 그 후 온도를 4 시간 동안에 걸쳐 540℃까지 올리고 540℃에서 4 시간 동안 유지하였다. 샘플을 2 시간에 걸쳐 25℃로 냉각시켰고, **물질 2**가 수득되었다. 도 9는 물질 2의 SEM 이미지를 보여준다.

[0147] **실시예 3: ZSM-58/시그마-1(DDR/DDR)**

[0148] 300 mL 교반식 오토클레이브에 120.37g의 증류수, 510mg의 NaOH, 600mg의 $NaAlO_2$, 9.93g의 1-아미노아다만탄, 28.58g의 루독스(HS-40), 및 10.0g의 ZSM-58을 첨가하여 시그마-1 합성 겔을 제조하였다. ZSM-58 결정은 매끄러운 표면을 가지며, 미국 공개 번호 2015/0182947에 개시된 제형과 유사하게 제조되었으며, 이의 교시내용을 본원에 참고로 인용한다. 상기 반응은 자생 조건 하에서 500 RPM에서 28 시간 동안 180℃에서 실시되었고 **물질 3**이 수득되었다. 세척, 여과 및 건조 절차는 상기 실시예 1A에서와 동일하였다. 도 10의 물질 3의 PXRD 패턴은 하단 부분에 ZSM-58/시그마-1 패턴, 중간 부분에 ZSM-58 패턴, 상단 부분에 시그마 1 패턴을 보여준다. 모든 패턴은 DDR 골격 구조를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0149] 이 경우, SEM 이미지는 2 상을 식별하는데 중요하다. 물질 3의 도 11의 SEM 이미지(하단)는 거친 표면 코팅을 가진 큰 하키퍽 모양의 결정 및 작은 편평 회전타원체를 가진 영역을 보여준다. 상기 작은 편평 회전타원체는, SDA로서 1-아미노아다만탄을 사용하는 합성에서 생성된 과잉 시그마-1 결정이다.

[0150] **실시예 4: ZSM-5/UZM-19(MFI/CDO)**

[0151] 시약을 하기 순서로 비이커에 첨가하였다: 1.13 부의 탈이온수; 1.0 부의 실리카(루독스 ™ AS-40); 0.360 부의 테트라프로필암모늄 Br (50 중량% 용액); 0.0021 부의 MFI 시드 결정; 0.0300 부의 수산화 나트륨(약 50 중량% 용액); 0.00472 중량 부의 나트륨 알루미네이트(써던 아이오닉스(Southern Ionics)로부터 입수 가능함, 43 중량

%). 반응물 겔을 교반식 오토클레이브에서 150℃에서 24 시간 동안 결정화시켜 ZSM-5 결정을 얻었다.

[0152] 1 SiO_2: 0.15 NaCl: 0.26 부타메토늄 $(OH)_2$: 126.81 H_2O의 몰비를 갖는 UZM-19 겔에 ZSM-5를 첨가한 경우, 생성 결정은 코어 쉘 구조를 갖는 것임을 나타내었다. 상기 반응은 정적 조건 하에서 165℃에서 10일 동안 수행되었고 **물질 4**가 수득되었다. 물질 4는 PXRD 패턴(도 12)과 SEM 이미지(도 13)로 도시되어 있다. PXRD 패턴과 SEM 이미지 모두 MFI 및 CDO 상의 존재를 보여준다. 코어 ZSM-5 결정 위의 코팅을 볼 수 있다.

[0153] **실시예 5: Si-CHA/SSZ-39(CHA/AEI)**

[0154] N,N-다이에틸-시스-2,6-다이메틸피페리듐 수산화물 4.3714g을 테플론 컵에 첨가함으로써 SSZ-39의 겔을 제조하였다. 상기 테플론 컵에 증류수(5.213g), NaOH 247mg, 규산 나트륨 용액(28.2% SiO_2, 9.26% Na_2O, 62.54% H_2O) 5.2627g, EZ-190 (FAU, 초안정성(Ultra Stable) Y: 60.2% SiO_2, 17.2% Al_2O_3, 0.06% Na, 22.54% H_2O) 160.5mg 및 Si-CHA 코어 고체 1.0559g을 첨가하였다. 상기 컵 및 그 내용물을 오토클레이브에 넣고 텀블링 오븐에서 40 RPM 및 135℃에서 5일 동안 반응시켰다. 생성된 고체를 상기 실시예 1A에서 이전에 기재된 바와 같이 세척 및 여과시키고 **물질 5**를 수득하였다. 물질 5의 PXRD 패턴(도 14)과 SEM 이미지(도 15)는 모두 CHA와 AEI 상이 둘다 존재함을 보여준다. SEM 이미지는, 표면 SSZ-39 코팅을 가진 CHA의 사방 육면체 형태를 보여준다.

[0155] **실시예 6: ZSM-58/도데카실 1H(DDR/DOH)**

[0156] 81.82g의 증류수, 850mg의 50% NaOH, 2.34g의 메틸트로피늄 클로라이드 및 11.50g의 루독스(HS-40)를 첨가하여 5 가지 DOH 겔을 제조하였다. 겔을 밤새 교반하였다. 5 개의 테프론 컵 각각에서, 하소되지 않은 겔에 ZSM-58(10 g)을 첨가했다. 이어서 컵을 125 mL의 오토클레이브에 넣고 160℃에서 각각 14, 28, 42, 56 및 70 시간 동안 반응시키고 물질 6A, 6B, 6C, 6D 및 6E를 각각 수득하였다. 모든 5 가지 반응의 PXRD는 ZSM-58 및 DOH 상 둘다를 보였다. 물질 6A에 대한 PXRD 패턴을 도 16에 나타내었다. SEM 이미지는 모두, 도 17에 나타낸 바와 같이, 시그마-1로 코팅된 ZSM-58 결정을 보여주었다. 코팅되지 않은 ZSM-58은 도 11(상단 사진)에서 볼 수 있다.

[0157] **실시예 7: CO_2 용량**

[0158] 순수 CHA 및 코어-쉘 Si-CHA/DDR 물질 1A, 1B, 1C 및 1D의 CO_2 용량을 부피(volumetric) 흡착 장치를 사용하여 측정하였다. 약 30℃와 약 50℃에서 CO_2의 고압 흡착 등온선을 측정하였다. 다음 식을 사용하여 과잉 N_{ex}로부터 절대 N_{abs} 흡착으로 등온선을 보정하였다:

[0159] $$N_{abs} = N_{ex} + \sigma * V_{mi} (1)$$

[0160] 여기서 ρ는 가스 밀도이고, V_{mi}는 물질의 미세공극 부피이다. N_2 흡착 측정치로부터 순수한 Si-CHA 및 순수한 DDR의 공극 부피는 각각 0.3 cm^3/g 및 0.17 cm^3/g으로 결정되었다. 코어-쉘 물질에 대한 미세공극 부피는 SEM 이미지화로부터 얻어진 쉘 및 코어의 두께에 기초하여 계산되었다. 스윙 용량은 약 10 bar와 약 1 bar 사이에서 흡착된 양 간의 차이로 평가되었다. 30℃에서 물질 1D 및 순수 Si-CHA 결정에 대한 CO_2 등온선이 도 18에 도시되어 있다. 약 50℃에서 물질 1D 및 순수 Si-CHA 결정에 대한 CO_2 등온선이 도 19에 도시되어 있다. 예측된 실리카 CHA 등온선도 또한 도시되어 있다.

[0161] 순수한 실리카 CHA 및 DDR에 대한 흡착 등온선은 그랜드 캐너니컬 몬테 카를로(Grand Canonical Monte Carlo)(GCMC) 시뮬레이션을 사용하여 예측되었다. CO_2 분자의 분자 모델은 문헌[J.J. Potoff, J.I. Siemann, AIChE Journal, 47(2001), 1676]에서 취하였다. 제올라이트 골격과의 상호 작용은, 로렌츠-버텔로트(Lorentz Berthelot) 결합 규칙을 사용하여, 문헌[O. Talu, A.L. Myers, Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. 187-88(2001) 83]에 기술된 바와 같이 사용하였다. 제올라이트 골격 상의 부하는 Si(+2) 및 O(-1)이었다. 예측된 실리카 CHA 등온선은 탁월한 것과 잘 일치한다. 도 18 및 19에 도시된 바와 같이, 물질 1D는, 실리카 CHA와 비교하여 DDR 쉘의 흡착 용량이 더 낮기 때문에, 순수한 Si-CHA보다 흡착 용량이 낮지만, 순수 실리카 DDR보다는 흡착 용량이 현저히 높다. 이것은, 합성된 코어-쉘 물질이 순수한 실리카 DDR에 비해 현저하게 향상된 흡착 용량을 갖는다는 것을 의미한다.

[0162] **실시예 8: 확산성**

[0163] 모체 및 코어-쉘 물질에서의 CH_4 및 CO_2 수송 확산 계수를 결정하기 위해 확산성 측정이 수행되었다. CH_4 확산은 제로 길이 크로마토 그래피(ZLC), 주파수 응답(FR) 및 작은 컬럼을 사용한 파과 측정에 의해 얻어졌다. 확산

성을 측정하는 기술은 예를 들면 문헌[J. Karger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, "Diffusion in Nanoporous Materials", Wiley-WCH, 2012]에 기술되어 있다. ZLC 측정을 위해, 약 7 내지 30 mg의 샘플을 샘플 셀과 기준 셀에 부하했다. 샘플은 약 200℃에서 약 2 시간 동안 약 100% 헬륨 유동에서 약 10 mL/min의 유속으로 탈기시켜, 샘플에서 물리-흡착된 물을 제거하였다. 이어서 샘플을 약 30℃에서 약 1-2 시간 동안 약 10 mL/min의 헬륨 중 약 10% 메탄의 스트림에 노출시켰다. 이 기간 동안 소르베이트 메탄이 샘플에 흡착되었다. 샘플 라인의 전체 압력은 약 1.70 bar(약 10 psig)에서 안정화되었으며 샘플과 기준 라인 사이의 압력 차는 약 1 mbar로 감소되었다. ZLC 실험 중 메탄 농도는 질량 분광분석법(m/e 대략 16)에 의해 검출되었다. 샘플 라인에서 헬륨 유동으로 전환되면, 샘플 라인 및 샘플 셀에서 메탄이 제거되어, 질량 분광분석계에 의해 검출된 메탄 신호가 감소하게 된다. 메탄 신호는 첫 번째 밸브 전환 후 약 5 분 만에 기준선에 도달했다. 하기 식 (2)는 파라미터 L, β, D 및 R의 함수로서 c(t)/c(0) 사이의 관계를 기술한다:

[0164] $$\ln\left(\frac{c(t)}{c0}\right)=\ln\left(2L\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\exp\left(-\beta_n^2 Dt/R^2\right)}{\left[\beta_n^2+L(L-1)\right]}\right) \qquad (2)$$

[0165] 여기서, c(t)는 시간 t에서의 소르베이트의 농도를 나타내고; c(0)은 소르베이트의 초기 농도를 나타내고; D는 소르베이트 확산 계수를 나타내고; R은 결정 반경을 나타내고; β_n은

[0166] $$\beta_n\cot\beta_n+L-1=0 \qquad (3)$$

[0167] 의 루트(root)값으로 주어지며; 파라미터 L은 하기와 같이 정의된다:

[0168] $$L=\frac{FR^2}{3KVD} \qquad (4)$$

[0169] 여기서, F는 소르베이트 가스의 유속을 나타내고; K는 헨리 상수를 나타내고, V는 샘플 부피를 나타내고; D 및 R은 식 (2)에서와 동일하다.

[0170] 상기 식 (2) 및 식 (3)은 MATLAB을 사용하여 수치적으로 풀고, L 및 D/R^2의 값은 실험 곡선의 최소 제곱 피트(fit)로부터 얻어졌다.

[0171] 샘플의 포화에 허용된 시간이 확산 시간보다 짧거나 그와 유사한 ZLC 기법의 변형에서는, 상이한 수학적 모델이 사용되어야 한다. 확장된 식은 예를 들면 문헌[S. Brandani and D.M. Ruthven, "Analysis of ZLC Desorption Curves for Gaseous Systems", Adsorption 2, 133-43(1996)]에 기술되어 있다.

[0172] ZLC 기법의 다른 변형에서, 탈착 곡선보다는 흡수 곡선이 분석될 수 있다. 이 경우, 흡수 c/c0 곡선은 하기 (5)의 물질-수지(mas-balance) 식을 사용하여 샘플에 의해 흡착된 양 q/q_0로 변환된다:

[0173] $$\frac{q}{q_0}=\frac{\int_0^t(1-c/c_0)dt}{\int_0^\infty(1-c/c_0)dt} \qquad (5)$$

.

[0174] 흡수 곡선은, 예를 들어, 문헌 [J. J. Karger, D.M. Ruthven, D. N. Theodorou, "Diffusion in Nanoporous Materials", Wiley-WCH, 2012]에 기술된 흡착율을 분석하는 공지의 방법을 사용하여 분석될 수 있다. 특히, 미세공극 확산 공정의 경우, 흡수는 √t(루트 t)에 비례한다.

[0175] 빠른 CO_2 확산성 측정을 위해, 본 발명자들은 크로마토그래피 파과 기법의 변형을 사용했다. 이 측정은 주위 조건, 즉 25-40℃ 및 저농도, 즉, 25% 미만의 포화 용량 또는 50% 미만의 포화 용량에서 수행되었다. 이러한 측정에서는, 소량의 샘플을 약 1cm 길이의 흡착 베드에 넣었다. 빠른 데이터 수집이 가능한 질량 분광분석계를 사용하여 유출물 농도를 수집했다. 파과 프로필은, 밀리초 단위의 빠른 평형을 나타낸다. 모멘트의 방법(예를 들어 문헌[J. Karger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, "Diffusion in Nanoporous Materials", Wiley-WCH, 2012] 참조)을 사용하여, 이러한 크로마토그래피 측정으로부터 물질 전달 저항성을 확인할 수 있다. 상기 분석은, 미세공극 저항성이 지배적인 메커니즘이며 축 방향 분산은 그러한 실험 조건에서 무시할 수 있음을 나타낸다. 이러한 조건에서 확산성을 추출해내는 방법 중 하나는 소위 "긴 컬럼(long-column)" 근사법이다.

[0176] $$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{2}erfc\left(\frac{\xi-\tau}{2\sqrt{\xi}}\right) \qquad (6)$$

[0177] $$\xi=\frac{15D}{R^2}\frac{Kz}{v}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right),\ \tau=\frac{15D}{R^2}(t-z/v) \qquad (7)$$

여기서,

[0178] 이때 v는 가스 속도이고, ε는 베드 다공도이며, z는 베드에 걸친 거리이다.

[0179] 동역학적 확산 계수를 측정하기 위한 주파수 응답 기법은 문헌[Reyes et al, "Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids", J. Phys. Chem. B. 101, pages 614-22, 1997]에 기술되어 있다. 이 기법에서는, 샘플 셀을, 샘플 내에서 압력을 변화시키고 흡착/탈착 과정을 일으키는 작은 주기적 변조로 처리한다. 소정 주파수 범위가 스캔되고 시스템의 응답이 응답 함수로 모니터링된다. CH_4 흡착의 동역학은 미세공극 확산 저항 모델을 가정하여 도출되었다.

[0180] 하기 표 1은 순수한 DDR 및 CHA 및 코어/쉘 물질에 대한 확산 및 선택성 데이터를 나타낸다.

표 1. DDR 및 CHA 및 코어/쉘 물질에 대한 확산 및 선택성

물질(코어/쉘)	물질	결정 크기	CO_2 흡착, 10 bar, 30℃ (mmol/g)	CO_2 확산 D CO_2 (m^2/s)	CH_4 확산 D CH_4(m^2/s)	D CO_2 ÷ D CH_4
Si-DDR	모체	17	2.5	4.8e-10	8.9e-13	540
Si-DDR/시그마-1	코어/쉘	17		2.3e-10	1.5e-13	1530
Si/CHA	모체	20	4.85	8.2e-10	1.7e-11	50
시그마-1	순수	8		>1.0e-10	1.0e-13	>1000
시그마-1	순수	4		>1.0e-11	1.8e-13	>200
Si-CHA/ 시그마-1 (물질 1C)	코어/쉘	9	3	1.9e-10	7.4e-13	270
Si-CHA/ 시그마-1 (물질 1C)	코어/쉘	9	3.6	1.4e-10	6.0e-13	230
Si-CHA/ 시그마-1 (물질 1D)	코어/쉘	20	4.0	6.9e-10	1.9e-12	360
Si-CHA/ 시그마-1 (물질 1D)	코어/쉘	20	3.3	3.1e-10	2.0e-12	160

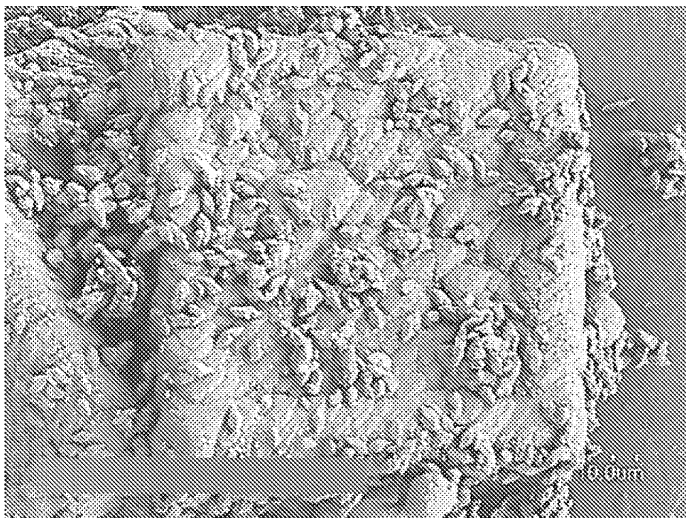
[0181]

[0182] 표 1에서 보듯이, Si-DDR/시그마-1 코어-쉘 물질은 순수 Si-DDR보다 높은 CO_2 /CH_4 동역학적 선택성을 갖는다. 또한 Si-CHA/시그마-1 코어/쉘 물질은 순수 Si-CHA보다 높은 CO_2 /CH_4 동역학적 선택성을 갖는다. 특히, Si-DDR/시그마-1 물질의 동역학적 선택성은 모체 Si-DDR 물질에 비해 약 3 배 증가한다. 코어-쉘 Si CHA/시그마-1 물질의 동역학적 선택성은 모체 Si CHA와 비교하여 약 3-7 배 증가한다.

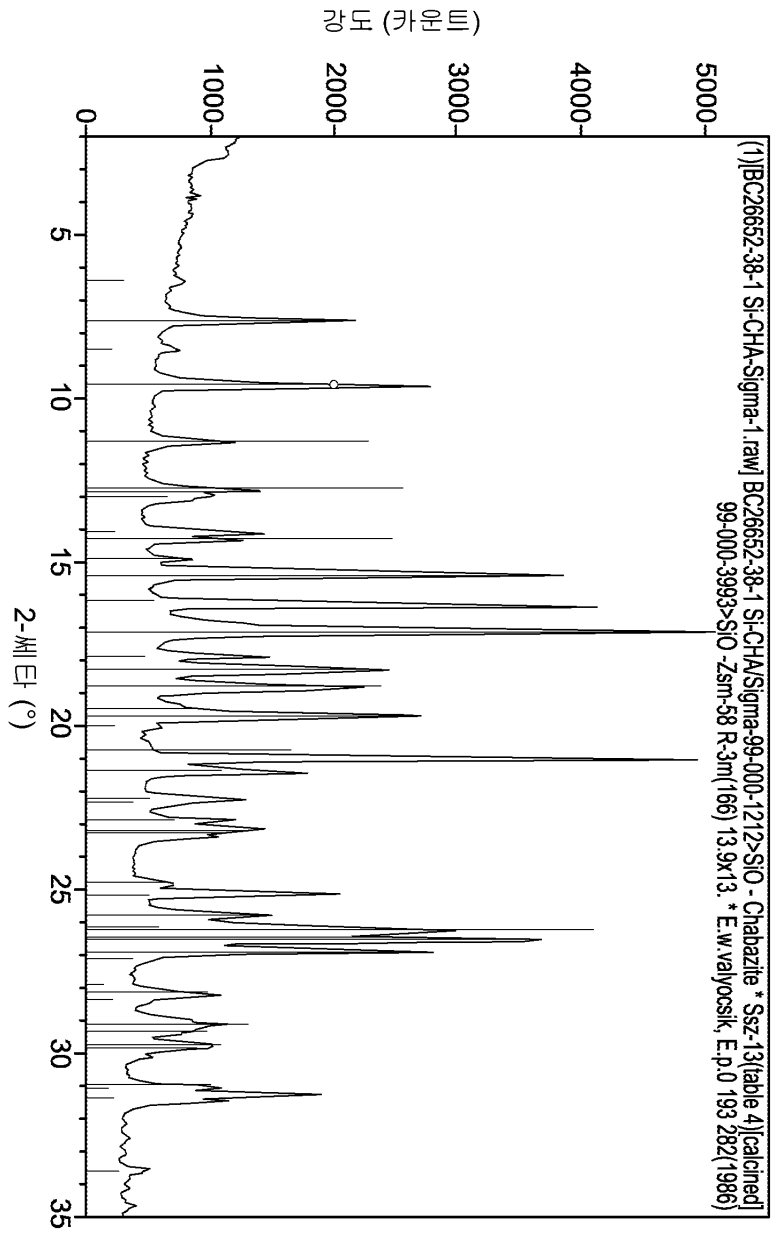
[0183] 실시양태들은 본 개시가 완전하도록 하기 위해 제공되며, 당업자에게 그 범위를 완전히 전달할 것이다. 본 개시의 실시양태의 완전한 이해를 제공하기 위해, 특정 구성 요소, 장치 및 방법의 예와 같이 많은 특정 세부 사항이 제시되어 있다. 특정 실시양태들이 사용될 필요가 없고, 예시적인 실시양태들이 많은 다른 형태로 구현될 수 있고, 어느 것도 이 개시의 범위를 제한하도록 해석되어서는 안된다는 것이 당업자에게 명백할 것이다. 일부 예시적인 실시양태에서, 잘 알려진 공정, 잘 알려진 장치 구조 및 잘 알려진 기술은 상세히 설명되지 않는다

도면

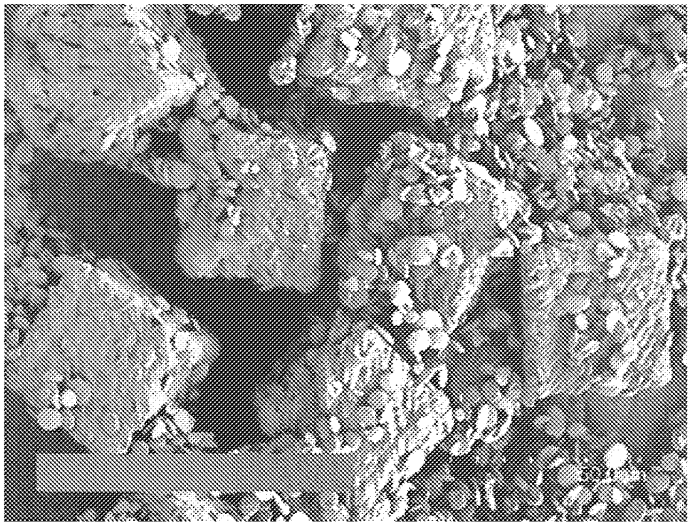
도면1



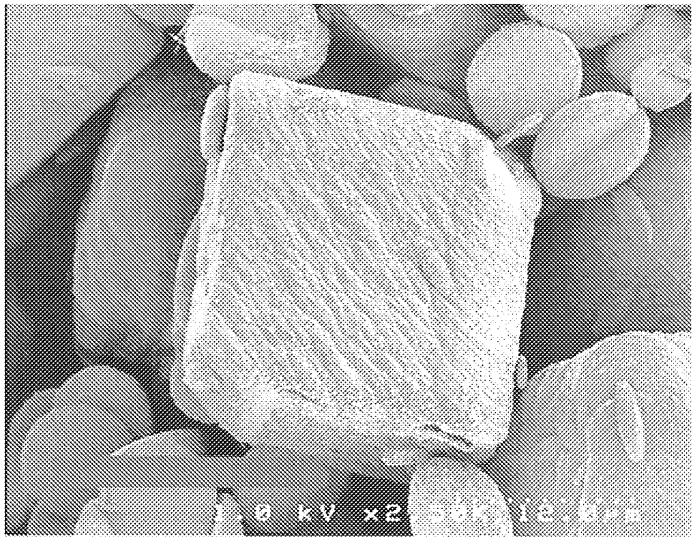
도면2


강도 (카운트)
0
1000
2000
3000
4000
5000
2-세타 (°)
5
10
15
20
25
30
35
(1)]BC26652-38-1 Si-CHA-Sigma-1.raw] BC26652-38-1 Si-CHA/Sigma-99-000-1212>SiO - Chabazite * Ssz-13/[table 4][calcined]
99-000-3993>SiO -Zsm-58 R-3m(166) 13.9x13. * E.w.valyocsik, E.p.0 193 282(1986)

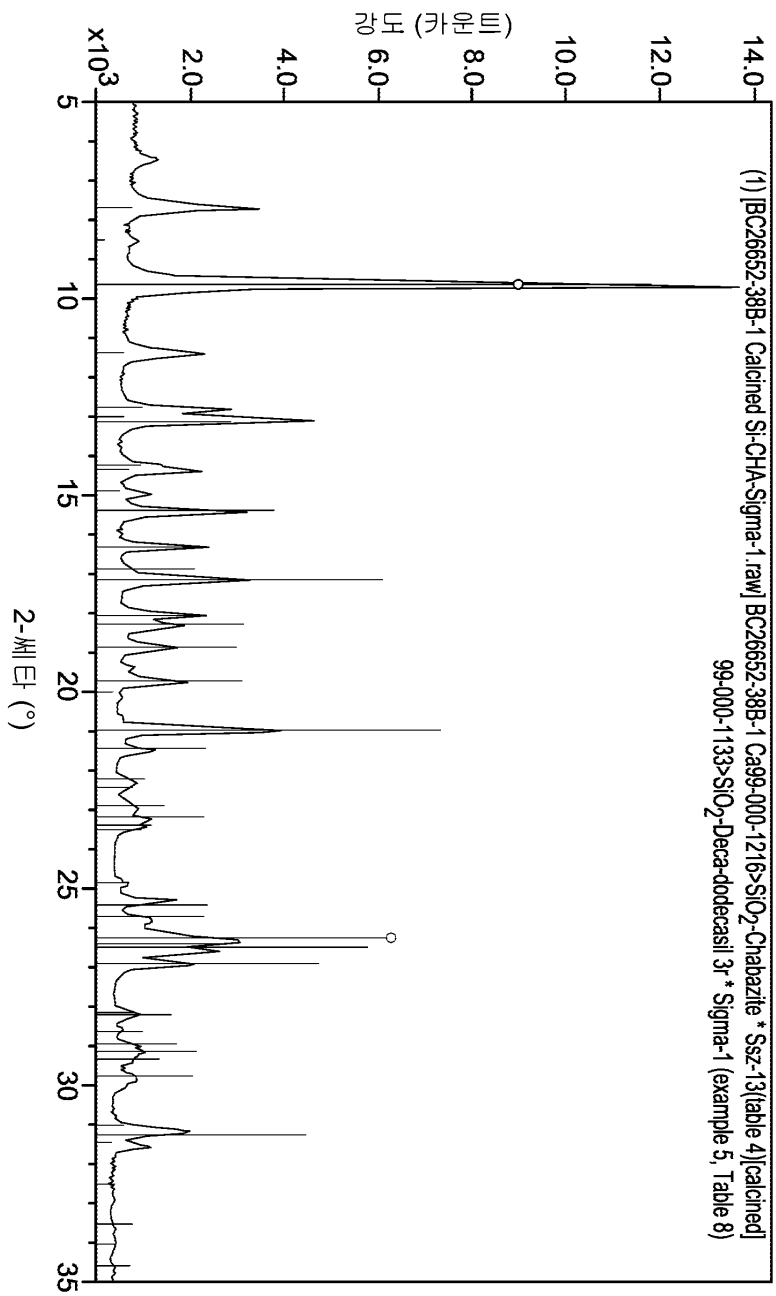
도면3



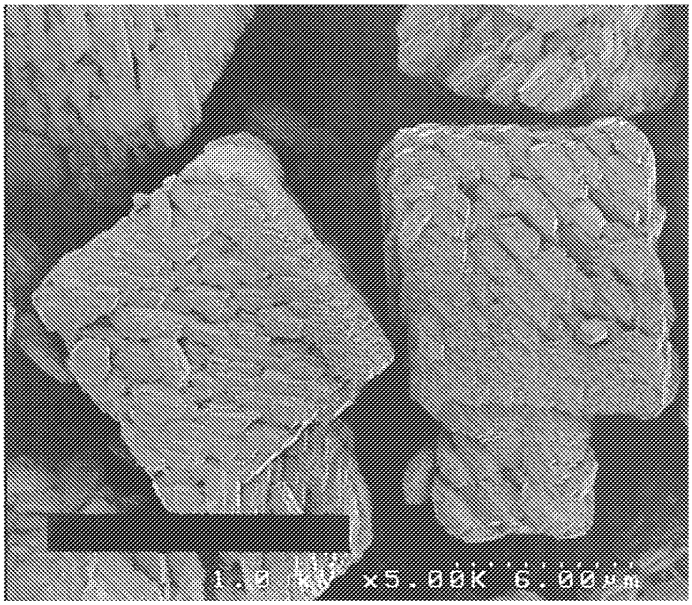
도면4



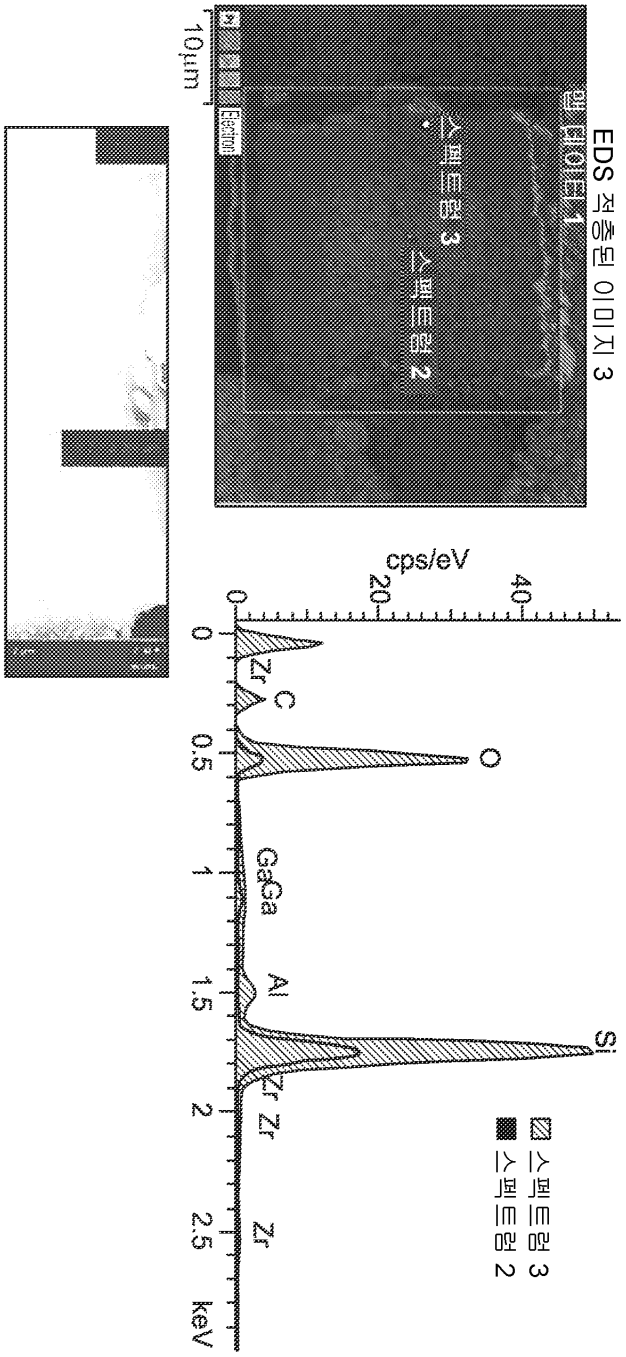
도면5


강도 (카운트)
x10^3
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
5
10
15
20
25
30
35
2-세타 (°)
(1) [BC26652-38B-1 Calcined Si-CHA-Sigma-1.raw] BC26652-38B-1 Ca99-000-1216>SiO2-Chabazite * Ssz-13(table 4)[calcined]
99-000-1133>SiO2-Deca-dodecasil 3r * Sigma-1 (example 5, Table 8)

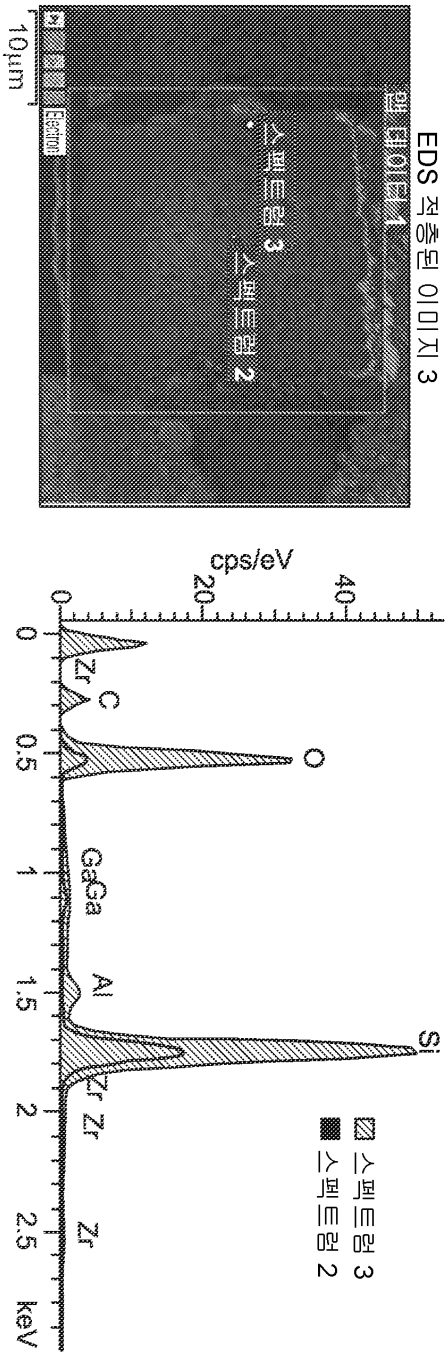
도면6



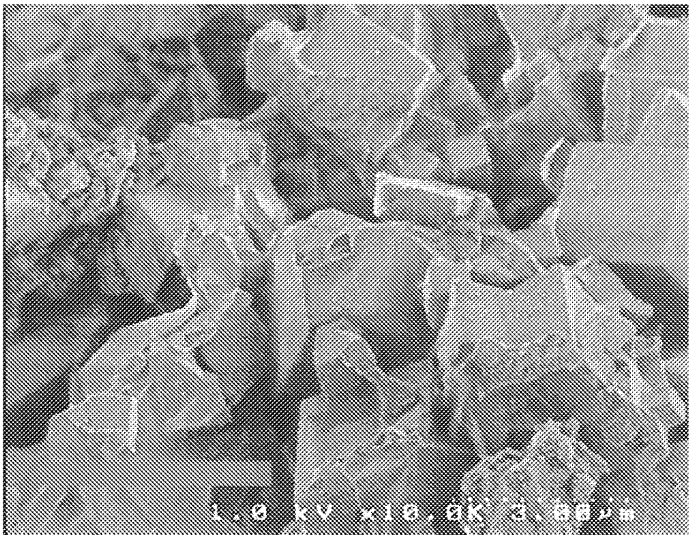
도면7


EDS 적층된 이미지 3
스펙트럼 1
스펙트럼 3
스펙트럼 2
10μm
cps/eV
0
20
40
0
0.5
1
1.5
2
2.5
keV
C
O
Ga
Ca
Al
Si
Zr
Zr
Zr
Zr
스펙트럼 3
스펙트럼 2

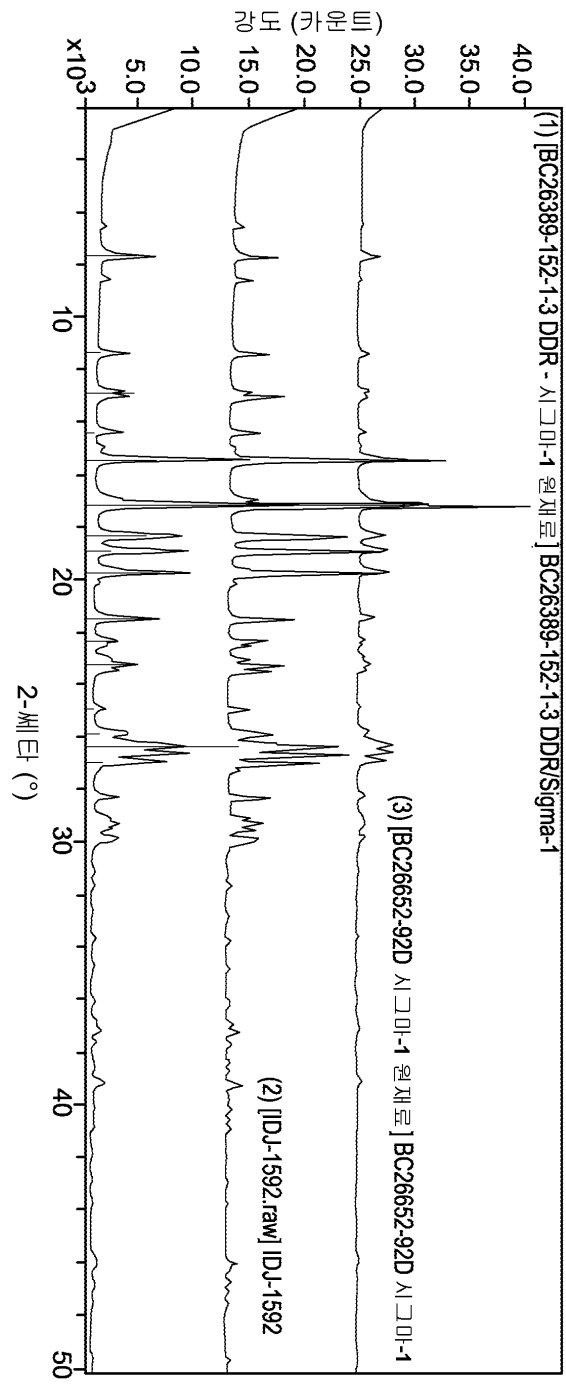
도면8


EDS 적층된 이미지 3
스펙트럼 3
스펙트럼 2
10μm
cps/eV
0
20
40
0
0.5
1
1.5
2
2.5
keV
C
O
Ga
Ga
Al
Si
Zr
Zr
Zr
Zr
스펙트럼 3
스펙트럼 2

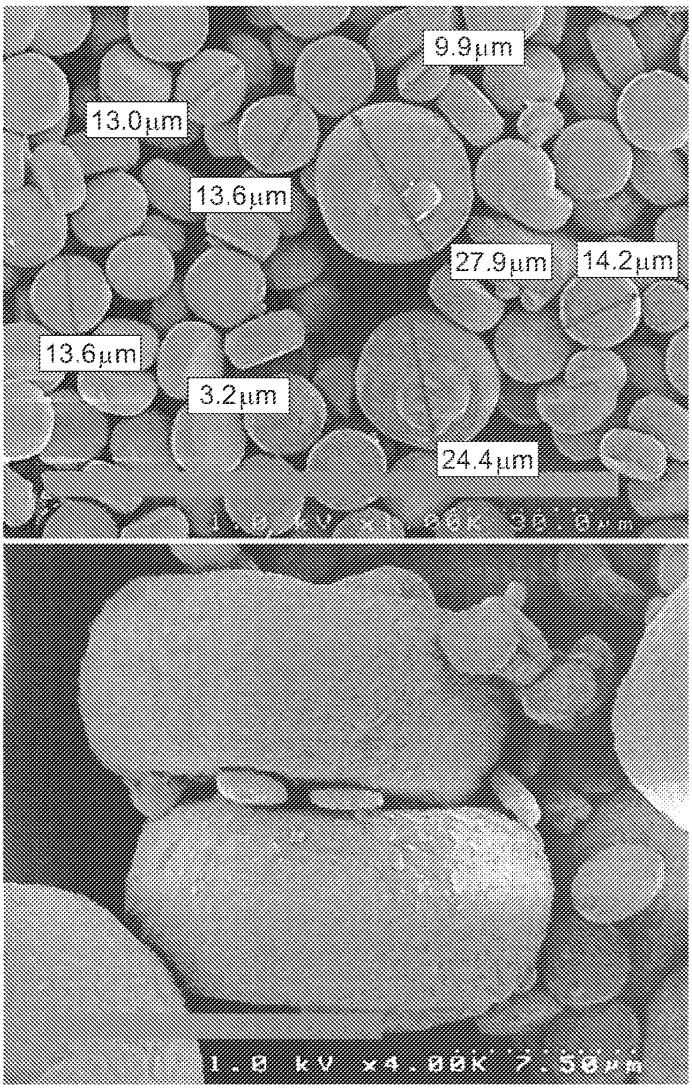
도면9



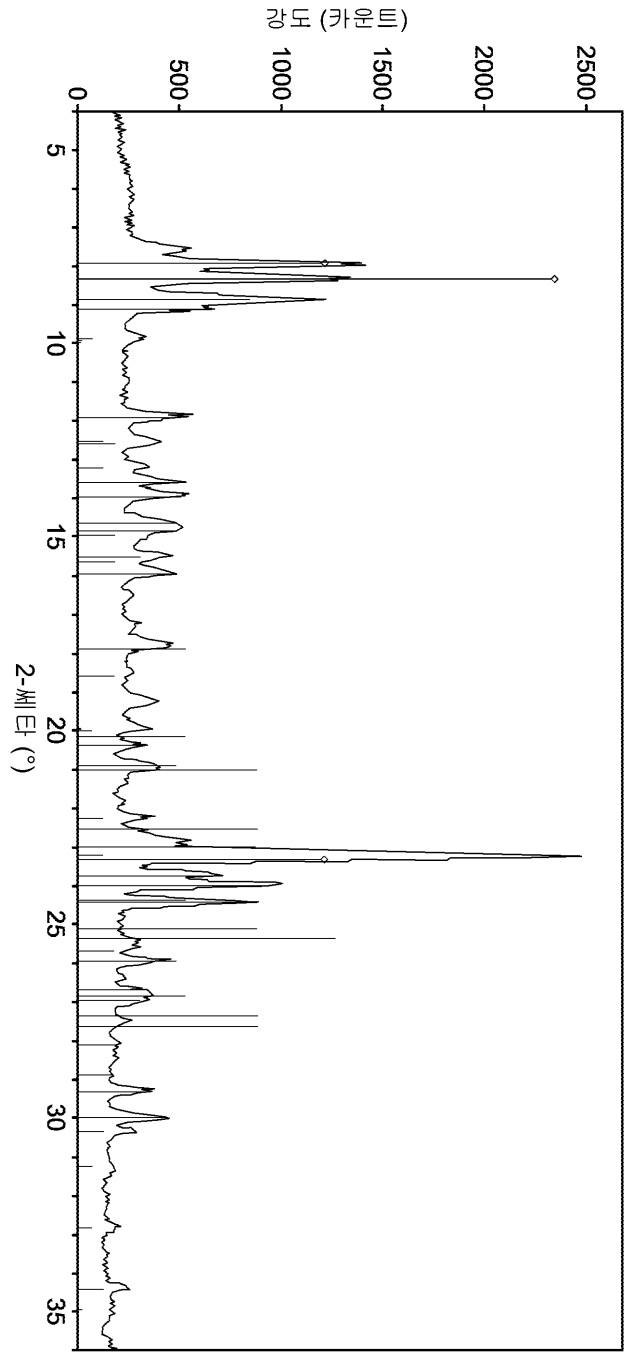
도면10


강도 (카운트)
x10³
40.0
35.0
30.0
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
10
20
30
40
50
2-세타 (°)
(1) [BC26389-152-1-3 DDR - 시그마-1 원재료] BC26389-152-1-3 DDR/Sigma-1
(3) [BC26652-92D 시그마-1 원재료] BC26652-92D 시그마-1
(2) [IDJ-1592.raw] IDJ-1592

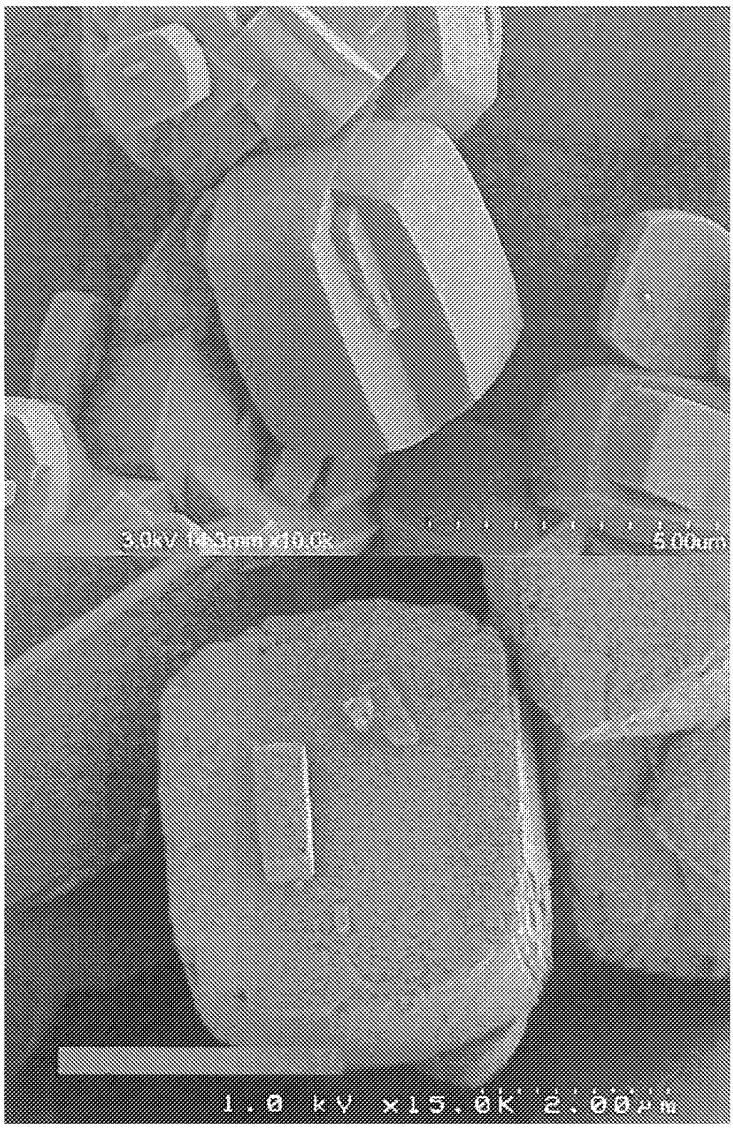
도면11



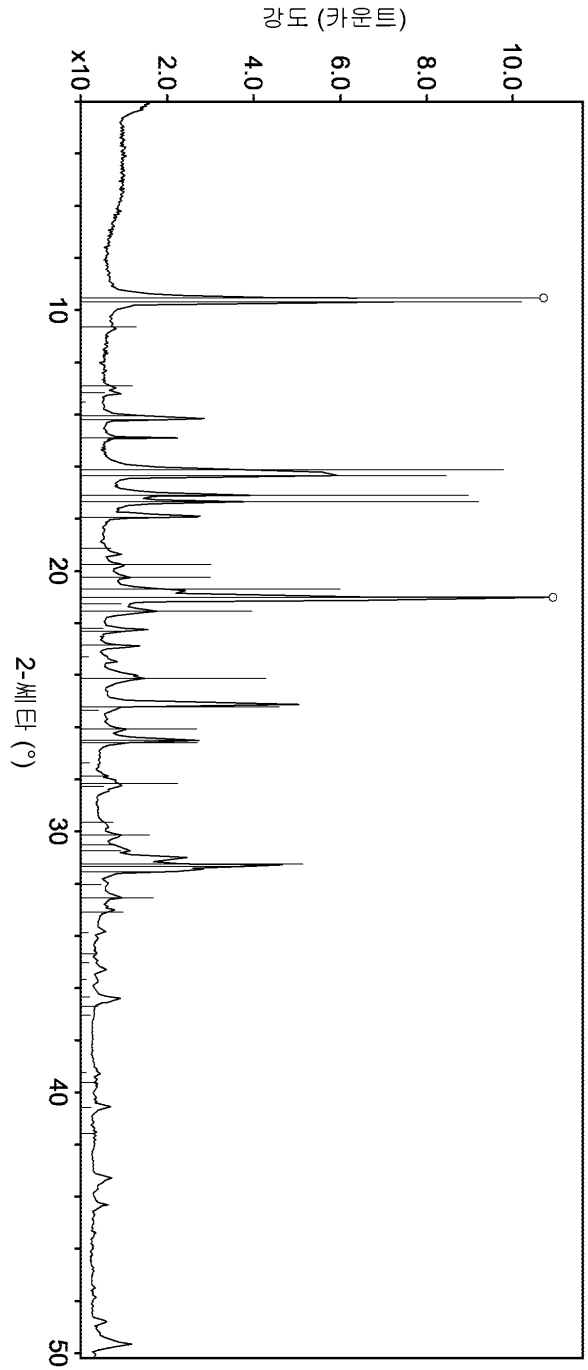
도면12



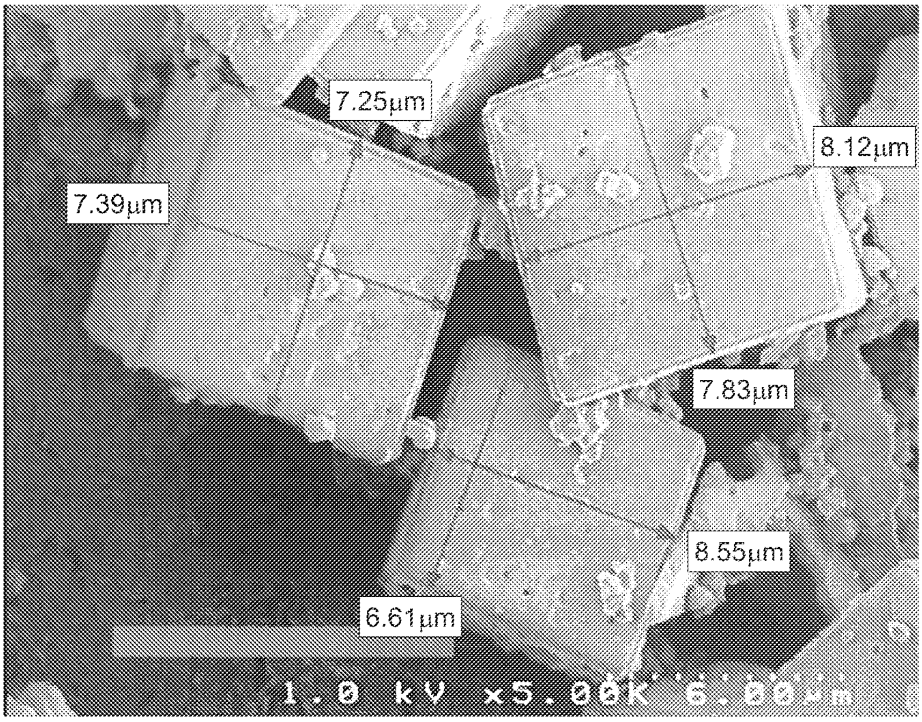
도면13



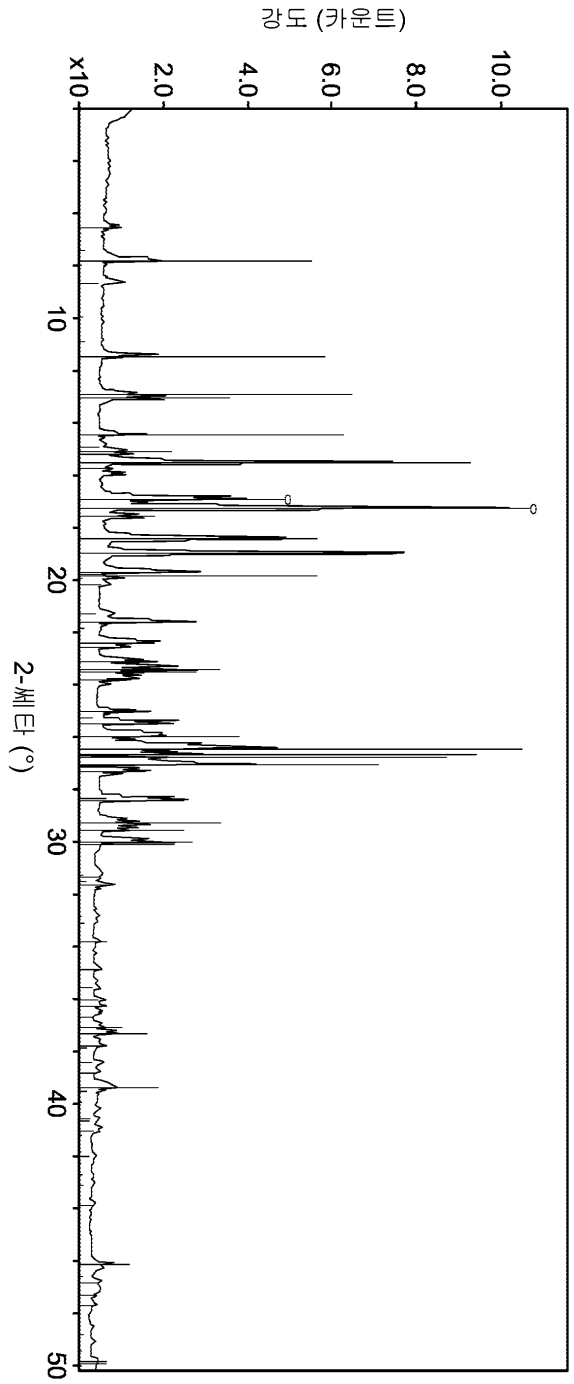
도면14



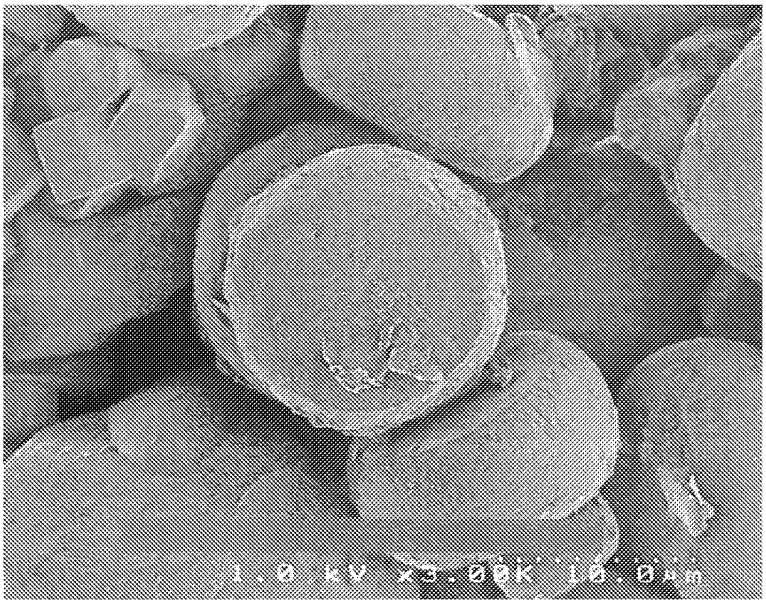
도면15



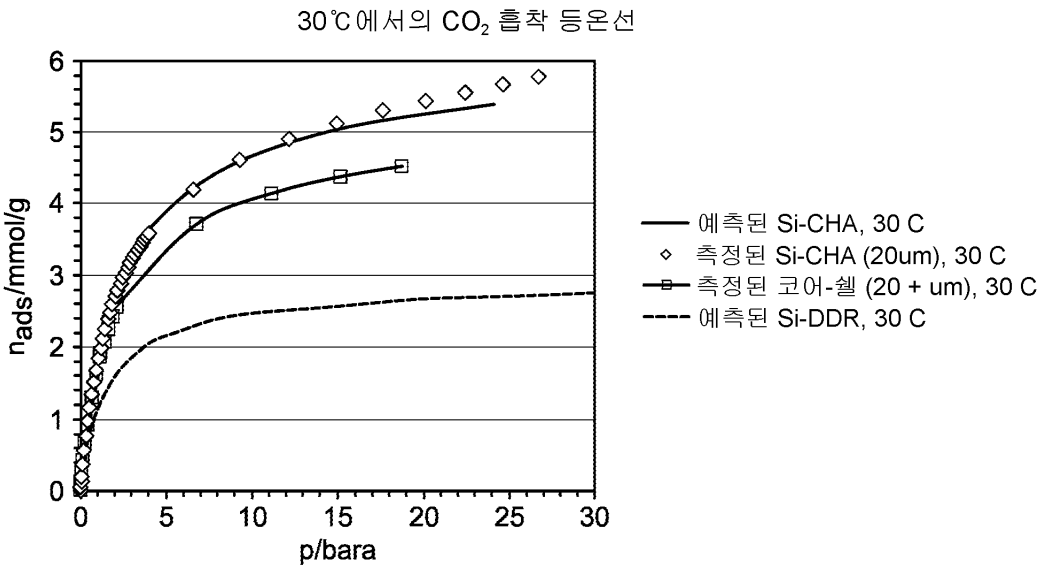
도면16



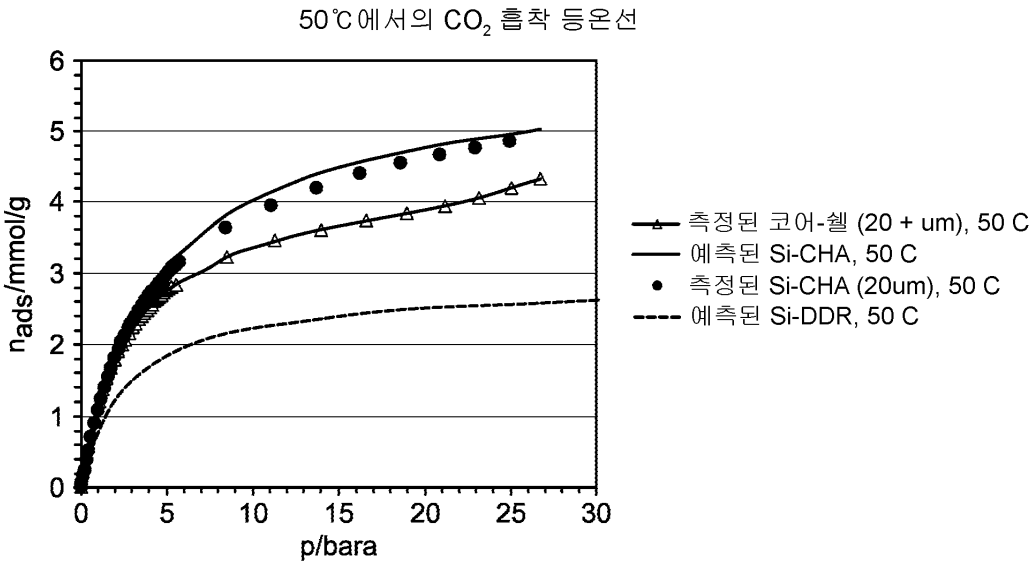
도면17


1.0 kV X5.00K 10.0μm

도면18


30℃에서의 CO_2 흡착 등온선
n_{ads}/mmol/g
p/bara
0
1
2
3
4
5
6
0
5
10
15
20
25
30
예측된 Si-CHA, 30 C
측정된 Si-CHA (20um), 30 C
측정된 코어-쉘 (20 + um), 30 C
예측된 Si-DDR, 30 C

도면19


50℃에서의 CO_2 흡착 등온선
n_{ads}/mmol/g
p/bara
0
1
2
3
4
5
6
0
5
10
15
20
25
30
측정된 코어-쉘 (20 + um), 50 C
예측된 Si-CHA, 50 C
측정된 Si-CHA (20um), 50 C
예측된 Si-DDR, 50 C