



등록특허 10-2044592



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월13일  
(11) 등록번호 10-2044592  
(24) 등록일자 2019년11월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 53/02* (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)  
*B01D 53/047* (2006.01) *B01D 69/14* (2006.01)  
*B01J 20/30* (2006.01) *C01B 37/02* (2006.01)  
*C01B 39/48* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B01D 53/02* (2013.01)  
*B01D 53/04* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7017654
- (22) 출원일자(국제) 2013년11월08일  
심사청구일자 2018년11월07일
- (85) 번역문제출일자 2015년07월01일
- (65) 공개번호 10-2015-0091501
- (43) 공개일자 2015년08월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/069060
- (87) 국제공개번호 WO 2014/088753  
국제공개일자 2014년06월12일
- (30) 우선권주장  
61/734,012 2012년12월06일 미국(US)  
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문현  
KR1020060043514 A  
KR1019970020178 A  
KR1019880010811 A  
KR1019940003596 A

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 김정은

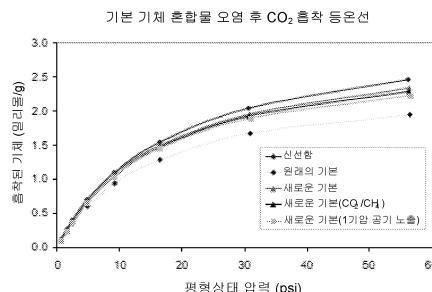
## (54) 발명의 명칭 기체 분리용 흡착제의 선택화 방법

## (57) 요약

8원-고리 제올라이트 흡착제 또는 DDR형 제올라이트 흡착제 같은 흡착제를 사용하여 기상 스트림의 분리를 개선하기 위한 시스템 및 방법이 제공된다. 적합한 기상 스트림은 메탄 또는 하나 이상의 포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 탄화수소 같은 하나 이상의 탄화수소, 및 CO<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 같은 하나 이상의 추가적인 성분을 포함할 수 있다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3



하나 이상의 차단제 화합물로 흡착제를 선택화시킴으로써 흡착제의 선택성을 개선한다. 차단제 화합물의 존재는 잠재적인 흡착물이 흡착제의 공극 내로 침입하고/하거나 공극 내에서 이동하는 상대적인 능력을 변화시키는 것으로 생각된다.

(52) CPC특허분류

*B01D 53/0423* (2013.01)

*B01D 53/0462* (2013.01)

*B01D 53/047* (2013.01)

*B01D 53/0473* (2013.01)

*B01D 69/147* (2013.01)

*B01J 20/16* (2013.01)

*B01J 20/3078* (2013.01)

*C01B 37/02* (2013.01)

*C01B 39/48* (2013.01)

(72) 발명자

**카마코티 프리티**

미국 뉴저지주 07901 서미트 서미트 애비뉴 16 아  
파트 2

**윤 크리스**

미국 뉴저지주 08802 애스버리 패터 코트 15

(30) 우선권주장

61/734,010 2012년12월06일 미국(US)

61/734,007 2012년12월06일 미국(US)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

8원-고리 미세다공성 물질을 포함하는 흡착제 또는 막(membrane)을, 상기 흡착제 또는 막을 선택화(selectivate)시키기에 효과적인 조건하에서 차단제(barrier) 화합물과 접촉시키는 단계로서, 이때

상기 차단제 화합물이, 상기 흡착제의 임의의 방향을 따라 확산할 수 있는 최대 경질 구의 최대 치수보다 0.4 옹스트롬 이상 더 큰 최소 분자 치수 및 25 옹스트롬 이하의 최대 치수를 가지며,

상기 흡착제 또는 막을 차단제 화합물과 접촉시키는 데 효과적인 조건이 50°C 내지 350°C의 온도 및 100 psig(690 kPag) 내지 2000 psig(13.8 MPag)의 총 압력을 포함하고,

상기 차단제 화합물이 액체로서 존재하거나 또는 포화 증기압의 10% 이상인 화합물 분압을 갖는 기체로서 존재하고,

상기 흡착제 또는 막의 선택화가 8원-고리 미세다공성 물질의 공극을 통한 하나 이상의 차단제 화합물 분자의 확산을 포함하는, 단계;

상기 선택화된 흡착제 또는 막을, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜, 상기 유입 기체 스트림에 비해 제 1 성분이 풍부해진 제 1 기체 스트림을 형성하는 단계; 및

상기 유입 기체 스트림에 비해 제 2 성분이 풍부해진 제 2 기체 스트림을 수거하는 단계

를 포함하는,

기체 분리를 수행하는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 8원-고리 미세다공성 물질이 DDR형 제올라이트, 시그마(Sigma)-1, ZSM-58 또는 이들의 조합물인, 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 차단제 화합물이 글라이콜, 아민, 알콜, 알칸, 황 함유 화합물 또는 이들의 조합물이고, 상기 차단제 화합물이 50g/몰 이상의 분자량을 갖는, 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 차단제 화합물이 에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 메틸다이에틸아민, 다이메틸에틸아민, 다이메틸 다이실란, n-헥산, 2-옥탄올 또는 이들의 조합물인, 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 성분이 CH<sub>4</sub>, 또는 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>S의 조합물인, 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 성분이 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 또는 이들의 조합물인, 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 흡착제 또는 막을 차단제 화합물과 접촉시키는 데 효과적인 조건이 150°C 이상의 온도를 포함하는, 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 기체 스트림이 잔류물(retentate) 스트림이고, 상기 제 2 기체 스트림이 투파물(permute) 스트림인, 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 선택화된 흡착제를 유입 기체 스트림과 접촉시키는 단계가, 상기 접촉 동안 상기 선택화된 흡착제에 의해 상기 제 2 성분의 적어도 일부를 흡착시킴을 포함하고,

상기 방법이, 상기 흡착된 제 2 성분의 적어도 일부를 탈착시켜, 탈착된 제 2 성분 부분을 형성하는 단계를 추가로 포함하고,

상기 제 2 기체 스트림이, 상기 탈착된 제 2 성분 부분의 적어도 일부를 포함하는, 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 선택화된 흡착제 또는 막을 상기 유입 기체 스트림과 접촉시키는 동안 상기 차단제 화합물의 적어도 일부를 탈착시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

상기 차단제 화합물의 최소 분자 치수가 4.05 옹스트롬 내지 5.65 옹스트롬인, 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

로딩을 밀리몰/g으로 표시할 때, 상기 미세다공성 물질에 의해 흡착되는 차단제 화합물의 로딩이 포화 로딩( $q_s$ )의 20% 이하인, 방법.

**청구항 13**

변동(swing) 흡착기 유닛에서, 8원-고리 제올라이트를 포함하는 흡착제를, 상기 흡착제를 선택화시키기에 효과적인 조건 하에서 차단제 화합물과 접촉시키는 단계로서, 이때

상기 8원-고리 제올라이트가 DDR형 제올라이트, ZSM-58, 시그마-1, 또는 이들의 조합물이고,

상기 차단제 화합물의 최소 분자 치수가, 상기 흡착제의 임의의 방향을 따라 확산할 수 있는 최대 경질 구의 최대 치수보다 0.4 옹스트롬 이상 더 크고,

상기 흡착제 또는 막을 차단제 화합물과 접촉시키는 데 효과적인 조건이 50°C 내지 350°C의 온도 및 100 psig(690 kPag) 내지 2000 psig(13.8 MPag)의 총 압력을 포함하고,

상기 차단제 화합물이 액체로서 존재하거나 또는 포화 증기압의 10% 이상인 화합물 분압을 갖는 기체로서 존재하고,

상기 흡착제 또는 막의 선택화가 8원-고리 미세다공성 물질의 공극을 통한 차단제 화합물 분자의 확산을 포함하는, 단계;

상기 선택화된 흡착제를, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜, 상기 유입 기체 스트림에 비해 상기 제 1 성분이 풍부해진 유출 기체 스트림을 형성하는 단계로서, 이때 상기 선택화된 흡착제가 상기 접촉 동안 상기 제 2 성분의 적어도 일부를 흡착하는, 단계;

상기 흡착된 제 2 성분의 적어도 일부를 탈착시켜, 탈착된 제 2 성분 부분을 형성하는 단계; 및

상기 탈착된 제 2 성분 부분의 적어도 일부를 포함하는 기체 스트림을 수거하는 단계로서, 이때 상기 기체 스트림이 상기 유입 기체 스트림에 비해 상기 제 2 성분이 풍부해진, 단계

를 포함하는,

변동 흡착기 유닛에서 기체 분리를 수행하는 방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 변동 흡착기 유닛이 압력 변동 흡착기 유닛, 온도 변동 흡착기 유닛, 급속 사이클 압력 변동 흡착기 유닛 또는 급속 사이클 온도 변동 흡착기 유닛인, 방법.

#### 청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 선택화된 흡착제를 접촉시키는 단계, 탈착시키는 단계 및 수거하는 단계를 복수회의 사이클 동안 반복하는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 접촉, 탈착 및 수거를 반복하는 복수회의 사이클 후에 상기 차단제 화합물을 탈착하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제 13 항에 있어서,

메탄 확산도  $D_{CH_4}$ 가 하기 식을 만족하는, 방법:

$$D_{CH_4} < 3 \times 10^{-13} * [t_{흡착} / (4초)]^2 * [d_{결정} / (15미크론)]^2 (\text{m}^2/\text{s} \text{ 단위}).$$

#### 청구항 18

변동 흡착기 유닛에서, 미세다공성 물질을 포함하는 흡착제를, 상기 흡착제를 선택화시키기에 효과적인 조건 하에서 차단제 화합물과 접촉시키는 단계로서, 이때

상기 미세다공성 물질이, 공극 내의 임의의 방향을 따라 확산할 수 있는 최대 경질 구의 제 1 치수를 특징으로 하는 공극을 갖고, 상기 차단제 화합물이 상기 화합물의 최소 치수를 나타내는 제 2 치수를 갖고,

상기 제 2 치수가 상기 제 1 치수보다 10% 내지 60% 더 크고,

상기 흡착제 또는 막을 차단제 화합물과 접촉시키는 데 효과적인 조건이 50°C 내지 350°C의 온도 및 100 psig(690 kPag) 내지 2000 psig(13.8 MPag)의 총 압력을 포함하고,

상기 차단제 화합물이 액체로서 존재하거나 또는 포화 증기압의 10% 이상인 화합물 분압을 갖는 기체로서 존재하고,

상기 흡착제 또는 막의 선택화가 상기 미세다공성 물질의 공극을 통한 차단제 화합물 분자의 확산을 포함하는, 단계;

상기 선택화된 흡착제를, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜, 상기 유입 기체 스트림에 비해 상기 제 1 성분이 풍부해진 유출 기체 스트림을 형성하는 단계로서, 이때 상기 선택화된 흡착제가

상기 접촉 동안 상기 제 2 성분의 적어도 일부를 흡착하는, 단계;

상기 흡착된 제 2 성분의 적어도 일부를 탈착시켜, 탈착된 제 2 성분 부분을 형성하는 단계; 및

상기 탈착된 제 2 성분 부분의 적어도 일부를 포함하는 기체 스트림을 수거하는 단계로서, 이때 상기 기체 스트림이 상기 유입 기체 스트림에 비해 상기 제 2 성분이 풍부해진, 단계

를 포함하는,

변동 흡착기 유닛에서 기체 분리를 수행하는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 흡착제 물질을 사용하여 기체 분리를 수행하기 위한 시스템 및 방법이 기재되어 있다.

#### 배경 기술

[0002] 기상 스트림으로부터의 오염물질 또는 불순물의 제거는 석유 및 천연 가스 가공시 통상적으로 거치게 되는 공정이다. 예를 들면, 다수의 천연 가스 스트림은 목적하는 CH<sub>4</sub> 이외에 적어도 약간의 CO<sub>2</sub>를 함유한다. 또한, 다수의 정련 공정은 표준 온도 및 압력에서 기체인 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub> 같은 다양한 물질을 포함하는 기상 유출물을 생성시킨다. CH<sub>4</sub>를 함유하는 기상 스트림 상에서 분리를 수행하면, 제어된 조건 하에서 CO<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 같은 불순물 및/또는 희석제를 제거할 수 있다. 이어, 이러한 불순물 또는 희석제를, 환경으로의 온실 가스의 손실을 감소시키는 다른 용도로 향하게 하는 것과 같이 다른 공정으로 유도할 수 있다.

[0003] 미국 특허 공보 제 2008/0282885 호는 변동 흡착 공정을 이용하여 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 시스템 및 방법을 기재한다. 변동 흡착 공정에 사용될 수 있는 흡착제의 한 유형은 DDR형 제올라이트 같은 8원-고리 제올라이트이다.

[0004] 미국 특허 제 7,255,725 호는 탄소를 함유하는 다공성 무기 막 및 이러한 막을 사용하는 방법을 기재한다. 다공성 탄소-비함유 무기 막(예컨대, 제올라이트)을, 무기 막 상에서 화학 반응에 의해 탄소를 침착시키는데 적합한 온도 및 시간 조건 하에서 탄화수소-형 공급물로 처리한다. 이어, 막 분리를 수행하기 전에 침착 온도보다 높은 온도에서 소정 기간동안 탄소-함유 막을 유지시킨다. 이 막은 탄화수소 공급물로부터 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 또는 H<sub>2</sub> 같은 비-응축성 기체를 분리하는데 유용한 것으로 기재되어 있다.

[0005] 국제 공개 WO 2006/017557 호는 매우 선택적인 분리를 위한 막을 기재한다. 하소 후, SAPO-34 같은 분자체 막을 암모니아 같은 조절제로 처리한다. 이러한 처리된 막은 CH<sub>4</sub>로부터의 CO<sub>2</sub>의 막 분리를 개선하는데 적합한 것으로 기재되어 있으며, 이 때 막을 통한 투과물중 CH<sub>4</sub>의 양은 감소된다. 제올라이트의 산 부위와 반응하는 실란 및/또는 아민, 및 에탄올 같은 극성 화합물 등의 다른 조절제가 기재되어 있다.

#### 발명의 내용

[0006] 한 양태에서는, 기체 분리를 수행하는 방법이 제공된다. 이 방법은, 흡착제 또는 막을 선택화시키기에 효과적인 조건하에서, 8원-고리 제올라이트 또는 다른 8원-고리 미세다공성 물질을 포함하는 흡착제 또는 막을, 약 4.05Å 이상의 최소 치수 및 약 25Å 이하의 최대 치수를 갖는 차단제 화합물과 접촉시키고; 선택화된 흡착제 또는 막을, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜, 유입 기체 스트림에 비해 제 1 성분이 풍부해진 제 1 기체 스트림을 형성시키고; 유입 기체 스트림에 비해 제 2 성분이 풍부해진 제 2 기체 스트림을 수거함을 포함한다.

[0007] 다른 양태에서는, 변동 흡착기 유닛에서 기체 분리를 수행하는 방법이 제공된다. 이 방법은, 흡착제를 선택화시키기에 효과적인 조건하에서, 변동 흡착기 유닛에서 DDR형 제올라이트, ZSM-58, 시그마(Sigma)-1 또는 이들의 조합인 8원-고리 제올라이트 또는 다른 8원-고리 미세다공성 물질을 포함하는 흡착제를 차단제 화합물과 접촉시

키고; 접촉 동안 제 2 성분의 적어도 일부를 흡착하는 선택화된 흡착제를, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜, 유입 기체 스트림에 비해 제 1 성분이 풍부해진 유출 기체 스트림을 형성시키고; 흡착된 제 2 성분의 적어도 일부를 탈착시켜 탈착된 제 2 성분 부분을 형성시킨 다음; 유입 기체 스트림에 비해 제 2 성분이 풍부해진, 탈착된 제 2 성분 부분의 적어도 일부를 포함하는 기체 스트림을 수거함을 포함한다.

[0008] 또 다른 양태에서는, 변동 흡착기 유닛에서 기체 분리를 수행하는 방법이 제공된다. 이 방법은, 흡착제를 선택화시키기에 효과적인 조건하에서, 변동 흡착기 유닛에서 공극 내에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 제 1 치수를 그 특징으로 하는 공극을 갖는 미세다공성 물질을 포함하는 흡착제를, 화합물의 최소 치수를 나타내는 제 2 치수(이는 제 1 치수보다 10% 내지 60% 더 큼)를 갖는 차단제 화합물과 접촉시키고; 접촉 동안 제 2 성분의 적어도 일부를 흡착하는 선택화된 흡착제를, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜, 유입 기체 스트림에 비해 제 1 성분이 풍부해진 유출 기체 스트림을 형성시키고; 흡착된 제 2 성분의 적어도 일부를 탈착시켜, 탈착된 제 2 성분 부분을 형성시킨 다음; 유입 기체 스트림에 비해 제 2 성분이 풍부해진, 탈착된 제 2 성분 부분의 적어도 일부를 포함하는 기체 스트림을 수거함을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1 및 도 2는 다양한 조건 하에서의 기체 확산의 제로 길이(zero length) 크로마토그래피 결과를 도시한다.

도 3은 다양한 조건 하에서의 CO<sub>2</sub> 흡착 등온선을 도시한다.

도 4 및 도 5는 다양한 조건 하에서의 기체 확산의 제로 길이 크로마토그래피 결과를 도시한다.

도 6은 다양한 조건 하에서의 CO<sub>2</sub> 흡착 등온선을 도시한다.

도 7은 부동태화되지 않은 흡착제의 평형상태 흡착과 비교된, 시간에 따른 선택적으로 부동태화된 흡착제의 작업능을 도시한다.

도 8은 다양한 알칸에 있어서 30°C에서의 확산 계수를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

#### 개요

[0011] 다양한 양태에서, 속도 선택적인 흡착제 같은 흡착제를 사용하여 기상 스트림의 분리를 개선하기 위한 시스템 및 방법이 제공된다. 본원의 논의에서, 속도 선택적인 흡착제는 적어도 제 2 화합물에 비해 적어도 제 1 화합물의 수송 속도와 관련하여 상이한 확산 계수를 갖는 흡착제를 가리킨다. 적합한 흡착제의 예는 DDR형 제올라이트 같은 8원-고리 제올라이트 흡착제이다. 적합한 기상 스트림은 하나 이상의 포화 탄소-탄소 결합을 함유하는 막 또는 (기상) 탄화수소 같은 하나 이상의 탄화수소, 및 CO<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 같은 하나 이상의 추가적인 성분을 포함할 수 있다. 임의의 특정 이론에 얹매이지 않으면서, 흡착제의 선택성은 흡착제 물질의 공극 구조 내로 삽입되는(또는 적어도 차단하는) 차단제 화합물에 의해 개선될 수 있는 것으로 생각된다. 공극 구조에 들어감으로써(차단함으로써), 차단제 화합물은 잠재적인 흡착물이 흡착제 물질 내로 들어가는데 이용될 수 있는 유효 공극 입구 면적 및/또는 공극 부피에 영향을 끼칠 수 있다. 그러므로, 2개의 잠재적인 흡착물이 흡착제의 공극 망상 구조 내로의 흡착에 적합한 크기를 가질 수 있다고 해도, 차단제 화합물의 존재가 흡착제의 공극 내로 들어가고/가거나 흡착제의 공극 내에서 이동하는 상이한 잠재적인 흡착물의 상대적인 능력을 변화시킬 수 있다. 임의적으로, 차단제 화합물은 또한 흡착제 표면 상에서의 층 형성에 기여할 수도 있다. 차단제 화합물의 이러한 임의적인 층도 흡착제 물질의 공극에 들어가는(차단하는) 잠재적인 흡착물의 능력을 변화시킬 수 있다. 상기 기재가 화합물의 흡착물로의 진입 속도를 변화시키는데 관련된 것이지만, 예를 들어 8원-고리 제올라이트 구조에 기초하여 막 내로의 화합물의 진입 속도를 변화시키는데 유사한 방법이 이용될 수 있음에 또한 주목한다.

[0012] 더욱 일반적으로, 기상 스트림의 분리에 적합한 흡착제는 SAPO 물질 또는 제올라이트형 골격 구조에 Si 및 Al 외의 골격 원자를 포함하는 다른 유형의 구조체 같은 미세다공성 물질(제올라이트 포함)을 포함할 수 있다. 또한, 다른 고리 크기를 갖는 골격의 미세다공성 물질(제올라이트 포함)은 제올라이트, 또는 10원-고리 구조체, 12원-고리 구조체, 또는 다른 수의 원자의 고리를 갖는 구조체 같은 다른 미세다공성 물질 등의 적합한 흡착제를 형성할 수 있다.

[0013]

바람직하게는, 차단제 화합물을 다른 표적 분자의 흡착(및/또는 막 수송)에는 감소되거나 최소한의 영향을 가지면서 흡착제(또는 막)의 공극 내로의 분자 진입 속도를 변화시킬 수 있다. 이는 상이한 화합물의 흡착에 대한 선택성을 개선하면서 목적하는 흡착물 화합물의 흡착 속도를 유지할 수 있게 한다. 다른 실시양태에서는, 차단제 화합물에 의해 목적하는 흡착물 및 다른 화합물(또는 화합물들)의 진입 속도를 변화시킬 수 있는데, 목적하는 흡착물의 속도 변화가 다른 화합물(들)의 속도 변화보다 적어서 목적하는 흡착물 화합물을 우선적으로 흡착하기 위한 선택성이 유리하게 개선될 수 있도록 한다. 예를 들면, CH<sub>4</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 특정 차단제 화합물의 존재에 의해 흡착 속도가 영향을 받을 수 있는 화합물의 예이다. N<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>는 특정 차단제 화합물의 존재로 인해 흡착 속도에 대해 감소되고/되거나 최소화된 영향을 겪는 화합물의 예이다. 그러므로, N<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>는 잠재적인 목적하는 흡착물 화합물을 나타낸다.

[0014]

변동 흡착 및 막 분리 공정에서, 차단제 화합물을 사용한 흡착제 물질의 선택화는 제 2 화합물에 비해 제 1 화합물을 우선적으로 흡착하기 위한 흡착제의 선택성을 개선할 수 있다. 예를 들어, 이는 목적하는 탄화수소(예컨대, CH<sub>4</sub> 또는 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)의 생성물 스트림이 더 높은 수율의 목적하는 탄화수소 및 유입 기체 스트림에 비해 증가된 목적하는 탄화수소의 중량 백분율을 포함하도록 할 수 있다. 이는 유입 기체 스트림의 하나 이상의 다른 성분(예컨대, N<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>)의 흡착 속도에 비해 목적하는 탄화수소의 흡착 속도를 우선적으로 감소시킴으로써 획득될 수 있다. 분리를 개선하기 위하여 공극 망상구조 내로 삽입되고(차단하고)/되거나 차단제 층을 형성하는 차단제 화합물을 예컨대 기상 분리를 수행하기 위한 변동 흡착제 장치에 사용할 수 있다. 또한, 목적하는 탄화수소가 흡착제 내로 확산되는 속도를 늦춤으로써, 흡착제 층/물질의 사이를 시간 조건을 이완시킬 수 있다. 이는 큰 규모의 맬브 및 구조화된 흡착제 비드의 작동에 요구되는 시간과 더욱 양립 가능할 수 있는 흡착 및 재생 사이클의 실행을 가능케 할 수 있다. 막 분리 용도에서, 차단제 화합물의 존재는 다른 성분(예컨대, CH<sub>4</sub>)이 막을 통해 진입하여 확산될 가능성에 의해 성분(예컨대, CO<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>)이 막을 통해 진입하여 확산될 상대적인 가능성을 증가시킬 수 있다.

[0015]

바람직하게는, 차단제 층은 흡착제(또는 목적하는 투과물 성분)의 흡착능을 크게 변화시키지 않는다. 바람직한 실시양태에서, 차단제 층의 존재는 흡착제의 흡착능을 40% 이하, 예를 들어 20% 미만, 또는 10% 미만으로만 감소시킨다. 차단제 층에 의해 흡착능이 다소 감소될 수 있다 하더라도, 흡착제의 성능은 속도 선택성에서의 개선으로 인해 개선될 수 있다.

[0016]

바람직하게는, 흡착제의 공극 구조를 통해 서서히 확산되는 화합물을 사용하여 차단제 층을 형성시킬 수 있다. 이는 빈번한 재생 또는 보충을 필요로 하지 않는 비교적 안정한 층을 형성시키게 할 수 있다. 서서히 확산되는 화합물로부터 차단제 층을 형성함으로써, 층은 흡착제의 중심으로부터 먼 공극(즉, 흡착제의 표면에 가까운 공극)에/공극 사이에 놓축될 수 있다. 흡착제의 표면 근처에/표면에 있는 공극에/공극 사이에 형성되는 차단제 층을 갖는 것은, 수송을 즉시 차단 또는 지연시킴으로써, 따라서 물질의 흡착 속도를 감소시켜 흡착제로부터 속도 면에서 배제시킴으로써, 속도 선택성을 개선하는데 도움을 줄 수 있다. 목적하는 분리 공정의 온도에서, 차단제 층을 형성하는데 사용되는 화합물의 확산 계수는 바람직하게는 10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>/s 미만, 예를 들어 10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>/s 미만 또는 10<sup>-23</sup> m<sup>2</sup>/s 미만일 수 있다.

[0017]

일부 바람직한 실시양태에서, 흡착제는 차단제 화합물을 사용하기 전에(또는 차단제 화합물 사용 없이) 제 1 화합물에 비해 제 2 화합물을 우선적으로 흡착할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 차단제 화합물의 사용은 임의적으로 막 또는 변동 흡착 공정에서 흡착제의 선택성을 더욱 향상시킬 수 있다. 다른 실시양태에서, 차단제 화합물은 제 1 화합물에 비해 제 2 화합물의 흡착 선택성이 거의 또는 전혀 없는 흡착제에 사용될 수 있다. 이러한 다른 실시양태에서, 차단제 화합물의 사용은 흡착제 시스템에 선택적인 흡착을 도입할 수 있다.

[0018]

실시양태에 따라, 다양한 시점에 차단제 화합물을 흡착제에 도입하여 차단제 층을 형성할 수 있다. 하나의 옵션은 흡착제 결정의 합성 후, 그러나 접촉기 또는 상 구조 내로의 결정의 혼입 전에, 차단제 화합물을 도입하는 것일 수 있다. 다른 옵션은 결정을 혼입하는 흡착제 상을 형성한 후에 차단제 화합물을 도입하는 것일 수 있다. 또 다른 옵션은 결정을 혼입하는 흡착제 상을 사용하여 변동 흡착 용기 같은 접촉기를 제작한 후 차단제 화합물을 도입하는 것일 수 있다.

[0019]

작은 탄화수소를 함유하는 스트림으로부터의 CO<sub>2</sub>의 제거는 다양한 이유로 유리할 수 있다. 예를 들면, 연소용 연료로서 사용되는 스트림에서, CO<sub>2</sub>는 불활성 희석제로서 작용할 수 있다. 연료 스트림중 너무 많은 CO<sub>2</sub>는 연소

반응을 저해할 수 있다. 연료로서 판매하기 위한 천연 가스는 흔히 존재하는 희석제의 최대량에 대한 규정을 갖는다. 일부 실시양태에서, 천연 가스 스트림에 존재하는 불활성 성분의 양은 바람직하게는 약 2부피% 이하일 수 있다. 또한, 연소 반응에 진입하는 임의의  $\text{CO}_2$ 는 반응에 의해 발생되는 온실 가스를 추가할 수 있다.  $\text{N}_2$ 가 또한 연소 동안 불활성 희석제로서 작용할 수 있기 때문에, 메탄-함유 스트림(또는 작은 탄화수소를 함유하는 다른 스트림)으로부터  $\text{N}_2$ 를 제거하는 것이 또한 유리할 수 있다. 연료 스트림에서 희석제로서 작용하는데 덧부여, 높은 수준의  $\text{CO}_2$  및/또는  $\text{N}_2$ 는 천연 가스 스트림 같은 메탄-함유 스트림의 액화시 난점율을 증가시킬 수 있다.

#### [0020] 분리 공정

본 발명은 막 및 변동 흡착 공정에 적용될 수 있다. 막은 흡착제 물질로부터 제조될 수 있다. 예를 들면, 열수 합성 공정은 제올라이트 막을 생성시킬 수 있다. 제올라이트는 또한 혼합된 매트릭스 막 내로 혼입될 수 있다. 막 분리 공정에서는, 공급 혼합물(전형적으로는 기상)의 유동을 막의 한쪽 면 위로 통과시킬 수 있다. 막은 일부 물질을 막의 반대쪽 면으로 선택적으로 수송할 수 있는데, 이 반대쪽 면은 저압에 있거나 또는 퍼지될 수 있다. 막을 통해 우선적으로 수송되는 물질을 중질 성분이라고 하며, 공급물 면에 우선적으로 보유되는 물질을 경질 성분이라고 일컫는다(이들의 상대적인 물 질량과는 무관하게). 막을 통한 문자의 수송 속도를 동역학 및 평형상태 흡착에 의해 결정할 수 있다. 선택화에 의해 속도 선택성을 향상시키면, 예컨대 경질 성분의 보유, 따라서 회수를 개선시킬 수 있다.

모든 변동 흡착 공정은, 덜 용이하게 흡착되는 성분에 비해 더 용이하게 흡착되는 성분을 우선적으로 흡착하는 흡착제 위로 공급 혼합물(전형적으로는 기상)을 유동시키는 흡착 단계를 갖는다. 성분은 흡착제의 동역학 또는 평형상태 특성 때문에 더 용이하게 흡착될 수 있다. 흡착제는 전형적으로 변동 흡착 유닛의 일부인 접촉기에 함유될 수 있다. 접촉기는 전형적으로 가공된 구조화된 흡착제 상 또는 미립자 흡착제 상을 함유할 수 있다. 상은 흡착제, 및 다른 흡착제, 중공극 충전 물질, 및/또는 흡착 및 탈착 열로부터의 온도 편위를 완화시키는데 사용되는 불활성 물질 같은 다른 물질을 함유할 수 있다. 변동 흡착 유닛의 다른 구성요소는 밸브, 파이프, 탱크 및 다른 접촉기를 포함할 수 있으나, 이들로 반드시 제한되는 것은 아니다.

흡착제 재생 방법이 변동 흡착 공정의 유형을 지정한다. 압력 변동 흡착(PSA) 공정은 가압 하의 기체가 미세다공성 흡착제 물질의 공극 구조 내에 흡착되는 경향이 있다는 사실에 의존한다. 전형적으로, 압력이 높을수록 흡착되는 표적 기체 성분의 양이 더 많아진다. 압력이 감소되는 경우, 흡착된 표적 성분은 전형적으로 방출 또는 탈착된다. PSA 공정을 이용하여 기체 혼합물의 기체를 분리할 수 있는데, 상이한 기체는 흡착제의 평형상태 또는 동역학 특성으로 인해 상이한 한도까지 흡착제의 미세공극 또는 빈 부피를 채우는 경향이 있기 때문이다. 온도 변동 흡착(TSA) 공정도 또한 가압하의 기체가 미세다공성 흡착제 물질의 공극 구조 내에 흡착되는 경향이 있다는 사실에 의존한다. 흡착제의 온도가 증가하면, 흡착된 기체는 전형적으로 방출 또는 탈착된다. 흡착제 상의 온도를 주기적으로 변동시킴으로써, 기체 혼합물 중 하나 이상의 성분에 대해 선택적인 흡착제를 사용하는 경우 TSA 공정을 이용하여 혼합물 중 기체를 분리할 수 있다. 분압 퍼지 변위(PPSA) 변동 흡착 공정은 퍼지로 흡착제를 재생시킨다. 급속 사이클(RC) 변동 흡착 공정은 단시간에 변동 흡착 공정의 흡착 단계를 종결시킨다. 속도 선택적인 흡착제의 경우, 급속 사이클 변동 흡착 공정을 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 사이클 시간이 너무 길어지면, 속도 선택성이 상실될 수 있다. 이를 변동 흡착 프로토콜을 별도로 또는 조합하여 수행할 수 있다. 조합되어 이용될 수 있는 공정의 예는 RCPSA, RCTSA, PTSA 및 PPTSA이다. 선택화를 이용하여 모든 변동 흡착 공정의 성능을 개선할 수 있다.

변동 흡착 공정을 적용시켜 다양한 기체 혼합물로부터 다양한 표적 기체를 제거할 수 있다. 본원에서 이용되는 "경질 성분"은 공정의 흡착 단계에서 흡착제에 의해 우선적으로 취해지지 않는 물질 또는 문자 성분(들)인 것으로 생각된다. 반대로, 본원에 사용되는 "중질 성분"은 공정의 흡착 단계에서 흡착제에 의해 우선적으로 취해지는 물질 또는 문자 성분(들)인 것으로 간주된다.

본원에 기재되는 선택화 방법은 속도 제어되는 변동 흡착 공정에 대해 개선을 제공할 수 있고, 예를 들어 경질 성분의 회수를 증가시킬 수 있다. 속도 제어되는 변동 흡착 공정에서, 선택성의 적어도 일부(바람직하게는 대다수)는, 흡착제의 미세공극 및 빈 부피에서의 경질 물질의 수송 확산 계수가 중질 물질의 계수보다 작기 때문에 부여될 수 있다. 또한, 8원-고리 제올라이트 흡착제 같은 미세다공성 흡착제를 사용하는 속도 제어되는 변동 흡착 공정에서는, 흡착제의 미세공극의 확산 차이로부터 및/또는 흡착제를 구성하는 결정 또는 입자의 선택적인 확산 표면 저항성으로부터 확산 선택성이 야기될 수 있다. 속도 제어되는 변동 흡착 공정은 흡착제의 평

형상태 흡착 특성이 선택성을 제어하는 경향이 있는 평형상태 제어되는 변동 흡착 공정과는 대조적이다. 속도 선택성에서의 개선은 변동 흡착 공정에서 달성되는, 예컨대 공정에 도입되는 경질 성분의 총 회수율이 약 80몰% 보다 크고, 예를 들어 약 85몰%보다 크거나, 약 90몰%보다 크거나, 또는 약 95몰%보다 클 수 있도록 하는 것일 수 있다. 경질 성분의 회수율은 공급 스트림중 경질 성분의 시간 평균 몰 유속으로 나눈, 생성물 스트림중 경질 성분의 시간 평균 몰 유속으로서 정의될 수 있다. 유사하게, 중질 성분의 회수율은 공급 스트림중 중질 성분의 시간 평균 몰 유속으로 나눈, 생성물 스트림중 중질 성분의 시간 평균 몰 유속으로서 정의될 수 있다.

[0026] 둘 이상의 오염물질이 동시에 제거될 수 있으나, 편의상 본원에서는 선택적인 흡착에 의해 제거되는 성분(들)을 전형적으로 오염물질 또는 중질 성분으로서 단수로 일컫는다.

[0027] 본원에 기재되는 선택화 방법은 속도 제어되는 변동 흡착 공정 및/또는 막 분리 공정에서 적절한 디자인을 통해 목적하는 성분 회수의 개선으로 이어질 수 있는 흡착제 물질의 속도 선택성 개선을 제공한다.

#### 흡착제 접촉기 및 상(bed)

[0029] 본원에 사용되는 용어 "흡착제 접촉기"는 구조화된 흡착제 접촉기 및 구조화되지 않은 흡착제 접촉기 둘 다를 포함한다. 흡착제 접촉기는 공급 기체가 흡착제와 접촉하는, 변동 흡착 유닛의 일부이다. TSA 공정에서, 접촉기는 가열 및 냉각 채널 같은, 흡착제를 가열 및 냉각시키는 수단을 함유할 수 있다. 각각의 접촉기는 하나 이상의 흡착제 상을 함유할 수 있다. 상은 흡착제를 함유하는 접촉기의 구역 또는 일부이다. 각각의 상은 단일 흡착제 또는 상이한 흡착제의 혼합물을 함유할 수 있다. 접촉기의 모든 상이 동일한 흡착제를 함유할 필요는 없다.

[0030] 일부 실시양태에서, 접촉기의 상은 흡착제를 함유하는 적어도 고체 불활성 입자 및 펠렛을 함유하는 팩킹(packing)을 포함할 수 있다. 불활성 입자를 상에 혼입시켜, 흡착 및 탈착 열을 관리하는데 도움을 줄 수 있다. 흡착제를 함유하는 펠렛은 전형적으로 흡착제 입자, 공극 및 결합제를 포함할 수 있다. 펠렛은 흔히 분무 건조 또는 압출 공정에서 제조될 수 있다. 불활성 입자는 전형적으로 약 100  $\mu$  내지 약 10cm의 치수를 가질 수 있으나, 디자인에 따라 임의의 적합한 입자 치수를 사용할 수 있다. 흡착제를 함유하는 펠렛은 전형적으로 약 250  $\mu$  내지 약 1cm의 치수를 가질 수 있으나, 다시 디자인에 따라 임의의 적합한 입자 치수를 사용할 수 있다. 더 작은 크기의 펠렛을 사용함으로써 물질 전달을 개선할 수 있으나, 상을 통한 압력 강하가 크기 감소에 따라 증가하는 경향이 있을 수 있다.

[0031] 가공된 흡착제 접촉기의 일례는 다양한 변동 흡착 공정에 사용하기 적합할 수 있는 평행 채널 접촉기이다. 평행 채널 접촉기를 구성하는 흡착제 접촉기의 상 구조는 흡착제 또는 다른 활성 물질이 보유되는 고정 표면을 포함할 수 있다. 평행 채널 접촉기는 흡착제 비드 또는 압출된 흡착제 입자를 함유하는 용기 같은 종래의 기체 분리 방법보다 상당한 이점을 제공할 수 있다. "평행 채널 접촉기"는 본원에서 실질적으로 평행한 유동 채널을 갖는, 상에 구조화된(가공된) 흡착제를 포함하는 흡착제 접촉기의 아군(subset)으로서 정의된다. 이들 유동 채널은 다양한 수단에 의해 제조될 수 있다. 흡착제 물질 이외에, 상 구조체는 지지체 물질, 흡열 물질, 및 공동 감소 성분 같은(이들로 한정되지는 않음) 하나 이상의 물질을 함유할 수 있다.

[0032] 평행 접촉기 채널을 갖는 변동 흡착 장치에서, 상의 채널의 벽은 흡착제, 예를 들어 균일한 크기의 8원-고리 제올라이트 결정을 함유할 수 있다. 접촉기의 상은 임의적으로 압력 변동 흡착 공정의 흡착 및 탈착 단계 동안 접촉기의 흡착제의 가열 및 냉각을 제어하는데 도움이 되는 열 용량(열 전달) 물질을 함유할 수 있다. 흡착 동안의 가열은 흡착제에 들어가는 분자의 흡착 열에 의해 야기될 수 있다. 임의적인 열 용량 물질은 또한 탈착 단계 동안 접촉기의 냉각을 제어하는데 도움을 줄 수 있다. 열 용량은 접촉기의 상의 유동 채널 내로 혼입되고/되거나 흡착제 자체 내로 혼입되고/되거나 유동 채널의 벽의 일부로서 혼입될 수 있다. 흡착제 내로 혼입되는 경우, 이는 흡착제 층 전체에 분포되는 고체 물질일 수 있고/있거나 흡착제 내에 층으로서 포함될 수 있다. 이것이 유동 채널의 벽의 일부로서 혼입되는 경우에는, 흡착제가 벽 상에 침착되거나 형성될 수 있다. 본 발명을 실행함에 있어서 임의의 적합한 물질을 열 용량 물질로서 사용할 수 있다. 이러한 물질의 비한정적인 예는 금속, 세라믹 및 중합체를 포함한다. 바람직한 금속의 비제한적인 예는 강, 구리 및 알루미늄 합금을 포함한다. 바람직한 세라믹의 비한정적인 예는 실리카, 알루미나 및 지르코니아를 포함한다. 본 발명을 실행함에 있어서 사용할 수 있는 바람직한 중합체의 예는 폴리이미드이다.

[0033] 흡착 단계 동안 온도 상승이 한정되어야 하는 정도에 따라, 사용되는 열 용량 물질의 양은 접촉기의 미세다공성 흡착제의 질량의 약 0.1 내지 약 25배, 예를 들어 약 0.25 내지 5배, 약 0.25 내지 2배, 또는 약 0.25 내지 1배 일 수 있다. 바람직한 실시양태에서는, 열 용량의 효과적인 양을 접촉기 내로 혼입시킬 수 있다. 열 용량의

효과적인 양은 흡착 단계 동안 흡착제의 열 상승을 100°C 미만, 예를 들어 약 50°C 미만 또는 약 10°C 미만으로 유지하기에 충분한 양일 수 있다.

[0034] 또한 때때로 "유동 채널" 또는 "기체 유동 채널"로도 불리는 접촉기의 채널은 그를 통한 기체 유동을 허용하는 접촉기의 경로이다. 일반적으로는, 유동 채널은 비교적 높은 표면적과 함께 비교적 낮은 유동 저항성을 제공할 수 있다. 유동 채널 길이는 유리하게는 물질 전달 대역을 제공하기에 충분할 수 있으며, 이 길이는 적어도 유체 속도 및 표면적 대 채널 부피 비의 함수일 수 있다. 채널은 채널의 길이를 따른 압력 강하를 최소화하도록 구성될 수 있다. 많은 실시양태에서, 접촉기의 제 1 말단에서 채널에 들어가는 유체 유동 분획은 제 2 말단에서 나온 후 분획이 재조합될 때까지 제 1 말단의 다른 채널에 들어가는 임의의 다른 유체 분획과 연통되지 않는다. 평행 채널 접촉기에서는, (실질적으로 모든) 채널이 효과적으로 사용되고 물질 전달 대역이 실질적으로 동일하게 함유되도록 보장하기 위해, 상에서 채널 균일성이 중요할 수 있다. 과도한 채널 불균일성이 존재하는 경우에는 생산성 및 기체 순도 모두 어려움을 겪을 수 있다. 하나의 유동 채널이 인접한 유동 채널보다 더 크면, 때이른 생성물 전진이 발생될 수 있으며, 이는 생성물 기체의 순도 감소를 몇몇 경우 허용불가능한 순도 수준까지 야기할 수 있다. 뿐만 아니라, 약 50사이클/분(cpm)보다 큰 사이클 빈도로 작동되는 장치는 분당 더 낮은 사이클로 작동되는 것보다 더 큰 유동 채널 균일성 및 더 작은 압력 강하를 요구할 수 있다. 또한, 상을 가로질러 너무 큰 압력 강하가 발생되면, 3cpm보다 큰 수준 같은 더 높은 사이클 빈도가 용이하게 달성될 수 없다.

[0035] 평행 채널 접촉기에서 상의 치수 및 기하학적 형상은 변동 흡착 공정 설비에서 사용하기 적합한 임의의 것을 포함할 수 있다. 기하학적 형상의 비제한적인 예는 모노리스(monolith)의 한쪽 말단에서 다른쪽 말단으로 연장되는 실질적으로 평행한 복수개의 채널; 복수개의 관상 부재; 각 시트 사이에 스페이서가 있거나 없는 흡착제 시트의 포개진 층; 다층 나선 롤; 중공 섬유 다발; 및 실질적으로 평행한 고체 섬유 다발을 갖는 다양한 형상의 모노리스를 포함한다. 흡착제는 이를 기하학적 형상 위로 코팅될 수 있거나, 또는 많은 경우 이를 형상은 흡착제 물질 및 적합한 결합제로부터 직접 형성될 수 있다. 흡착제/결합제로부터 직접 형성되는 기하학적 형상의 예는 제올라이트/중합체 복합체의 모노리스로의 압출일 수 있다. 흡착제로부터 직접 형성되는 기하학적 형상의 다른 예는 제올라이트/중합체 복합체로부터 제조되는 압출되거나 방사된 중공 섬유일 수 있다. 흡착제로 코팅된 기하학적 형상의 예는 미세다공성, 낮은 중공극, 흡착제 필름(예컨대, 제올라이트 필름)으로 코팅된 얇고 편평한 강 시트일 수 있다. 직접 형성되거나 코팅된 흡착제 층은 그 자체로 다층으로 구조화될 수 있거나, 또는 동일하거나 상이한 물질일 수 있다. 다층 흡착제 시트 구조는 예를 들어 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 공보 제 2006/0169142 호에 기재되어 있다.

[0036] 유동 채널의 치수는 유동 채널을 따른 압력 강하의 고려사항으로부터 산출될 수 있다. 유동 채널이 약 5 μ 내지 약 1mm, 예를 들어 약 50 μ 내지 약 250 μ의 채널 간격을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 본원에 사용되는 유동 채널의 "채널 간격"은 유동 경로에 수직으로 볼 때 유동 채널의 최소 치수를 가로지르는 선의 길이로서 정의된다. 예를 들어, 유동 채널의 단면이 원형인 경우, 채널 간격은 원의 내경이다. 그러나, 채널 간격의 단면이 직사각형인 경우, 유동 간격은 직사각형의 두 긴 변에 수직이고 이 두 변을 연결하는 선의 거리(즉, 직사각형의 가장 짧은 변의 길이)이다. 또한, 유동 채널이 임의의 단면 형태를 가질 수 있음에 주목해야 한다. 몇몇 바람직한 실시양태에서, 유동 채널 단면 형태는 원형, 직사각형, 정사각형 또는 육각형일 수 있다. 그러나, 타원형, 난형, 삼각형, 다양한 다각형 또는 심지어 불규칙한 형상 같은(이들로 국한되지는 않음) 임의의 기하학적 단면 형태를 이용할 수 있다. 다른 바람직한 실시양태에서, 흡착제 접촉기의 흡착제 부피 대 유동 채널 부피의 비는 약 0.5:1 내지 약 100:1, 예를 들어 약 1:1 내지 약 50:1일 수 있다.

[0037] 몇몇 용도에서는, 흡착제 시트를 함께 적층시킴으로써 유동 채널을 형성할 수 있다. 전형적으로, 흡착제 적층체 용도는 약 0.5cm 내지 약 10cm, 예를 들어 약 10cm 내지 약 1m의 유동 채널 길이, 및 약 50 μ 내지 약 450 μ의 채널 간격을 가질 수 있다. 채널은 스페이서 또는 스페이서로서 작용하는 메쉬를 함유할 수 있다. 적층된 흡착제의 경우, 흡착제 적층체 사이에서 분리를 한정하는 구조체 또는 물질일 수 있는 스페이서를 사용할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 스페이서의 유형의 비한정적인 예는 치수 면에서 정확한 것을 포함한다: 플라스틱, 금속, 유리 또는 탄소 메쉬; 플라스틱 필름 또는 금속 호일; 플라스틱, 금속, 유리, 세라믹 또는 탄소 섬유 및 실; 세라믹 기둥; 플라스틱, 유리, 세라믹 또는 금속 구 또는 디스크; 또는 이들의 조합 또는 복합체. 흡착제 적층체는 약 150cpm 이상의 PSA 사이클 빈도에서 작동되는 장치에서 사용되어 왔다. 유동 채널 길이는 사이클 속도와 상관될 수 있다. 약 20cpm 내지 약 40cpm 같은 더 낮은 사이클 속도에서, 유동 채널 길이는 1m 이상, 심지어 약 10m까지 길 수 있다. 약 40cpm보다 더 큰 사이클 속도의 경우, 유동 채널 길이는 전형적으로 감소될 수 있고, 예를 들어 약 10cm 내지 약 1m로 변할 수 있다. 더 낮은 사이클의 PSA 공정에 더 긴 유동 채

널 길이를 이용할 수 있다. RCTSA 공정은 RCPA 공정보다 더 느린 경향이 있고, 이로써 TSA 공정에 더 긴 유동 채널 길이를 이용할 수 있다.

[0038] 한 실시양태에서는, 변동 흡착 단위 장치 내의 접촉기의 하나 이상의 상이 선택화된 흡착제를 함유할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 접촉기의 상 내에 함유된 흡착제중 대다수는 선택화될 수 있다.

#### 기체 공급물 및 흡착제 물질

[0040] 본원에 기재되는 분리 방법을 이용하여 다양한 기상 공급물에 대해 분리를 수행할 수 있다. 기상 공급물의 일례는 석유 생산지에서 생성되는 천연 가스 공급물, 또는 가스전 또는 세일 가스 제조로부터의 천연 가스 공급물 또는 스트림 같은 천연 가스 공급물 또는 스트림을 포함한다. 천연 가스 공급물은 전형적으로 메탄, 임의적으로 몇몇 더 큰 탄화수소(예컨대, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소), CO<sub>2</sub>, 및 임의적으로 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O 및 머캅탄 같은 하나 이상의 추가적인 성분을 함유한다. 천연 가스 공급물은 또한 생산지에서 천연 가스를 추출하기 위한 공정의 일부로서 도입되는 하나 이상의 성분을 함유할 수 있다. 이러한 성분의 비한정적인 예는 에틸렌 글라이콜 같은 글라이콜, 메틸 다이에틸 아민 같은 아민, 다이메틸 디이설파이드 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0041] 흡착제 또는 막의 선택화에 의해 야기되는 경질 성분 회수의 개선은 천연 가스 스트림, 특히 고압 천연 가스 스트림으로부터 불순물을 제거하기 위해 이용되는 공정에 중요할 수 있다. 천연 가스 가공시 작동성에 실용적일 만큼 높은 압력에서 "중질 성분(들)"으로도 불리는 불순물 및 "경질 성분"으로도 일컬어지는 메탄이 풍부한 생성물을 회수하는 것이 바람직할 수 있다. 실시양태에 따라, 천연 가스가 약 50psig(약 350kPag)보다 크고, 예컨대 약 150psig(약 1.0MPag) 이상, 약 450psig(약 3.1MPag) 이상, 약 600psig(약 4.1MPag) 이상, 또는 약 1200psig(약 8.3MPag) 이상인 비교적 고압에서 공급되는 경우에도, 선택화된 흡착제를 사용하는 변동 흡착 공정을 이용하여 약 80몰%보다 크고, 예컨대 약 85몰%보다 크거나, 약 90몰%보다 크거나 또는 약 95몰%보다 큰 메탄 회수율을 수득할 수 있다. 지하로부터의 직접적인 천연 가스 스트림(원료 천연 가스)의 조성은 가스전마다 달라질 수 있다. 주거용 및 상업용 연료 시장으로의 판매를 위한 파이프라인에 도입될 수 있는 기체를 생성시키기 위하여, N<sub>2</sub>, Hg, 머캅탄, 및 산성 가스 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>S 같은 오염물질을 허용가능한 수준까지 제거해야 한다. 수준 및 불순물 유형은 가스전마다 다르고, 몇몇 경우에는 생성된 기체중의 대다수의 분자를 차지할 수 있다. 예를 들어, 일부 천연 가스전이 CO<sub>2</sub> 약 0 내지 약 90몰%, 더욱 전형적으로는 CO<sub>2</sub> 약 10몰% 내지 약 70몰%를 함유하는 것은 통상적이다.

[0042] 적합한 기상 공급물의 다른 예는 연도 기체 및/또는 정련 공정으로부터의 연료 기체를 포함할 수 있다. 다양한 공정이 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 같은 작은 탄화수소를 포함하는 연도 기체 및/또는 연료 기체를 생성시킬 수 있다. 연도/연료 기체의 공급원에 따라, 이는/이들은 또한 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및/또는 표준 조건에서 기상인 다른 성분을 함유할 수 있다. CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 같은 성분은 이러한 연도 기체 및/또는 연료 기체 스트림의 가치를 감소시키는 희석제로서 작용할 수 있다.

[0043] 기상 스트림의 가치를 개선하기 위하여, 분리를 수행하여 둘 이상의 생성물 스트림을 생성시킬 수 있다. 경질 성분에 상응하는 제 1 생성물 스트림은 CH<sub>4</sub> 및/또는 다른 탄화수소(예를 들어, 통상적으로 다른 탄화수소, 4개 이하의 탄소 원자를 함유하는 다른 탄화수소, 또는 3개 이하의 탄소 원자를 함유하는 다른 탄화수소) 같은 목적하는 생성물이 풍부할 수 있다. 바람직하게는, 다른 탄화수소는 하나 이상의 포화 탄소-탄소 결합을 포함할 수 있다. 중질 성분에 상응하는 제 2 생성물 스트림은 CO<sub>2</sub> 및/또는 N<sub>2</sub> 같은 하나 이상의 반류된 성분이 풍부할 수 있다.

[0044] 분리를 수행하는 하나의 방법은 기상 스트림의 하나 이상의 성분을 우선적으로 또는 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제 물질에 유입 스트림을 노출시키는 것일 수 있다. 흡착에서의 차이는 평형상태 또는 속도로 인한 것일 수 있다. 평형상태에서의 차이는 경쟁적인 흡착 등온선에 반영될 수 있고/있거나 단일 성분 등온선으로부터 추정될 수 있다. 속도에서의 차이는 확산 계수에 반영될 수 있다. 상당 부분의 선택성이 속도 차이로부터 야기되는 공정은 전형적으로 속도 분리로 일컬어진다. 속도 분리의 경우, 흡착 단계의 시간은 바람직하게는 흡착제가 공급 스트림과 평형상태를 이루지 않을 정도로 충분히 짧을 수 있다. 예로서, 비교적 큰 공극(>5Å 평균 공극 크기)의 양이온성 제올라이트는 CO<sub>2</sub>가 CH<sub>4</sub>에 우선하여 흡착되도록 하는 평형상태 선택성을 가질 수 있는 반면, 비교적 작은 공극(<3.8Å 평균 공극 크기)의 양이온성 제올라이트는 CO<sub>2</sub>가 CH<sub>4</sub>에 우선하여 흡착되도록 하는 속도 선택성을 가질 수 있다. 제올라이트 흡착제를 사용하여 제조되는 접촉기를 이용하여 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>를 함유

하는 유입 기체 스트림으로부터  $\text{CO}_2$ 를 선택적으로 흡착하여,  $\text{CH}_4$ 가 풍부한 유출 스트림을 생성시킬 수 있다. 속도 흡착제의 경우, 흡착 단계의 시간은 제올라이트 결정 크기 및  $\text{CH}_4$  확산 계수에 의해 설정될 수 있다. 압력 변동, 온도 변동, 퍼지 및/또는 변위를 이용하여 이러한 속도 흡착제의 재생을 수행할 수 있다.  $\text{CO}_2$ 를 약하게 흡착하는(즉, 비교적 편평한 흡착 등온선) 속도 흡착제의 사용은 재생을 용이하게 할 수 있다. 고도의 규산질 제올라이트(Si/Al 비>약 100)가 흔히 이러한 유형의 약한 등온선을 가질 수 있다. 재생 공정은 전형적으로  $\text{CO}_2$ 가 풍부하고  $\text{CH}_4$  같은 탄화수소가 결핍된 스트림을 생성시킬 수 있다.

[0045] 흡착제 제올라이트(또는 다른 흡착제 물질)를 선택함에 있어서의 한 가지 고려사항은 목적하는 분리를 위한 선택성일 수 있다. 달리 표시되지 않는 한, 본원에 사용되는 용어 "변동 흡착 선택성"은 특정 시스템 작동 조건 및 공급 스트림 조성 하에서 공급 스트림 중 성분의 몰 농도와 공정 사이클의 흡착 단계 동안 특정 흡착제에 의해 흡착된 이들 성분의 총 몰수의 2원(쌍) 비교에 기초한다. 이 변동 흡착 선택성 정의는 압력 및/또는 온도 변동 흡착 유형 같은 변동 흡착 공정의 일부인 공정 사이클에 적합할 수 있다. 선택성을 정의하기 위하여, 공급물 중 성분의 흡수 값을 결정할 수 있다. 적어도 성분 A 및 B를 함유하는 공급물에 있어서, 성분 A 및 B의 흡착 흡수 값은 다음과 같이 정의될 수 있다:  $U_A = \{\text{변동 흡착 공정의 흡착 단계 동안 흡착제중 A의 총 몰 변화}\} / \{\text{공급물중 A의 몰 농도}\}$ ;  $U_B = \{\text{변동 흡착 공정의 흡착 단계 동안 흡착제중 B의 총 몰 변화}\} / \{\text{공급물중 B의 몰 농도}\}$ . 상기 식에서,  $U_A$ 는 성분 A의 흡착 흡수를 나타내고,  $U_B$ 는 성분 B의 흡착 흡수를 나타낸다.

[0046] 성분 A, 성분 B 및 임의적으로 하나 이상의 추가적인 성분을 함유하는 공급물에 있어서, 성분 B보다 성분 A에 대해 더 큰 "선택성"을 갖는 흡착제는 통상 변동 흡착 공정 사이클의 흡착 단계 후  $U_B$ 보다  $U_A$ 에 대해 더 큰 값을 가질 수 있다. 그러므로, 선택성은 다음과 같이 정의될 수 있다: 변동 흡착 선택성 =  $U_A/U_B$  ( $U_A > U_B$ 인 경우). 주로 속도 선택성인 흡착제의 경우, 변동 흡착 선택성은 사이클 시간에 따라 달라질 수 있다. 이러한 경우, 긴 흡착, 따라서 전체 사이클 시간이 변동 흡착 선택성을 감소시킬 수 있다.

[0047] 상기에 기초하여, 적합한 변동 흡착 유닛에서 제 2 성분(예컨대, 성분 B)에 비해 제 1 성분(예를 들어, 성분 A)에 대해 1보다 큰 변동 흡착 선택성을 갖도록 하는 사이클 시간으로 적합한 흡착제를 작동시킬 수 있다. 예를 들어,  $\text{CO}_2$ 로부터  $\text{CH}_4$ 를 분리하는데 적합한 흡착제는  $\text{CH}_4$ (성분 B)에 비해  $\text{CO}_2$ (성분 A)의 흡착에 있어서 1보다 큰 변동 흡착 선택성을 가질 수 있다. 선택화 후, 제 2 성분에 대한 제 1 성분의 변동 흡착 선택성은 약 5 이상, 예를 들어 약 10 이상일 수 있다. 몇몇 선택화는 제 2 성분에 대한 제 1 성분의 선택성이 25 이상, 예컨대 100 이상일 수 있다.

[0048] 성분의 예는 분자 질소( $\text{N}_2$ ), 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ), 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ) 및 메탄( $\text{CH}_4$ )을 포함할 수 있다. 상기 정의에 따라, 메탄은 잠재적인 "제 2 성분"에 상응하는 성분을 나타내는 한편, 질소, 이산화탄소 또는 이들의 조합은 "제 1 성분"으로 가능성 있는 선택을 나타낸다. 하나의 옵션은  $\text{CH}_4$ 에 대한  $\text{CO}_2$ 의 변동 흡착 선택성이 5 이상, 예를 들어 10 이상, 25 이상 또는 100 이상이도록 흡착제(및/또는 상응하는 적합한 변동 흡착 유닛)를 선택화시키는 것일 수 있다. 또한 또는 다르게는, 흡착제가  $\text{CH}_4$ 에 비해  $\text{N}_2$ 에 대해 5 이상, 예를 들어 10 이상, 또는 25 이상의 변동 흡착 선택성을 갖도록 흡착제를 선택화시킬 수 있다. 또한 추가적으로 또는 다르게는,  $\text{CH}_4$ 에 비해 상기 성분 중 둘 이상의 조합에 대해 5 이상, 예를 들어 10 이상 또는 25 이상의 변동 흡착 선택성을 갖도록 흡착제를 선택화시킬 수 있다(예를 들어, 이러한 상황에서, 제 1 성분은  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  또는  $\text{H}_2\text{S}$ 로부터 선택될 수 있고, 제 2 성분은  $\text{CH}_4$ 일 수 있음). 모든 경우에, 선택화는 흡착제의 변동 흡착 선택성을 유리하게 증가시킬 수 있다.

[0049] 흡착제를 선택함에 있어서의 인자로서 평형상태 선택성을 또한 이용할 수 있다. 본원에 기재되는 방법은 흡착제의 변동 흡착 선택성을 증가시킬 수 있는 방식으로 평형상태 선택성에 속도 선택성을 부가한다. 평형상태 선택성은 수송의 장기간 측정에 기초하여 또는 저속 사이클 성능에 기초하여 특징화될 수 있다. 예를 들어, 8원-고리 DDR형 제올라이트 흡착제를 사용하여 약 40°C에서  $\text{CO}_2$ 를 흡착하는 경우,  $\text{CO}_2$ 는 약 10  $\mu$  크기의 결정에 있어서 약 0.5초 내지 약 10초의 시간 규모(크기 정도)에서 흡착된 분자의 평형상태 수준에 도달할 수 있다. 이 크기 기재의 수준에서, 흡착의 평형상태 수준에 도달하는 것은 평형상태 흡착 농도의 약 5% 이내, 예를 들어 약 2% 이내에 속하는 것으로서 정의된다.  $\text{CH}_4$ 의 경우, 흡착된 분자의 평형상태 수준은 통상 수십초 수준의 시간 규모로 도달할 수 있다. 달리 말해, 평형상태 흡착 농도는 약 2초 내지 약 200초에 도달될 수 있다. 급속 사이클 압력 및/또는 온도 변동 흡착 공정 같은 비교적 신속한 사이클 시간을 갖는 변동 흡착 공정에서, 흡착 단

계에서의 시간은  $\text{CH}_4$ 가 흡착된 분자의 평형상태 수준에 도달하는 시간 규모에 상당할 수 있다(또는 가능하게는 더 짧을 수 있다). 그 결과, 수십초 이하의 수준의 사이클 시간을 이용하는 변동 흡착 공정에서,  $\text{CO}_2$  및  $\text{CH}_4$ 의 흡착은 예를 들어  $10\ \mu\text{m}$  크기의 DDR 흡착제의 경우 상이한 인자에 의해 영향을 받을 수 있다.  $\text{CO}_2$  흡착은 평형 상태 흡착과 매우 유사한 특징을 가질 수 있는데, 변동 흡착 사이클의 시간 규모가  $\text{CO}_2$  흡착의 평형상태의 시간 규모에 비해 길 수 있기 때문이다. 대조적으로, 속도 흡착 인자는  $\text{CH}_4$  흡착에 더 큰 영향을 가질 수 있는데, 변동 흡착 공정의 시간 규모가  $\text{CH}_4$ 가 평형상태에 도달하는 시간 규모에 대략 상응할 수 있기 때문이다. 그 결과, 선택화를 이용하여  $\text{CH}_4$  흡착을 완화시키고 공정 범위를 개선함으로써(흡착 단계에 소비되는 허용가능한 시간을 증가시킴으로써) 속도 선택성을 증가시킬 수 있다.  $\text{N}_2$ 는  $\text{CH}_4$ 보다 더 빠른 시간 규모로 평형상태 흡착에 도달함에 있어서  $\text{CO}_2$ 와 유사할 수 있다.

[0050] 천연 가스 또는 메탄 및/또는 다른  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$  탄화수소를 함유하는 다른 기체 스트림으로부터  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  및/또는  $\text{H}_2\text{S}$ 를 제거하는 경우, 적합한 흡착제 물질의 예는 공급 스트림으로부터  $\text{CO}_2$  및/또는  $\text{N}_2$ 를 분리하기 위한 선택화로 개선될 수 있는 속도 선택성을 갖는 8원-고리 제올라이트 물질을 포함할 수 있다. 변동 흡착 공정에 사용될 수 있는 물질의 이 부류에 적합한 8원-고리 제올라이트의 예는 제올라이트 DDR이다. 8원-고리 제올라이트의 다른 예는 시그마-1 및 ZSM-58을 포함하며, 이들은 DDR에 대한 동일구조형 골격 구조를 갖는다. 8원-고리 제올라이트 물질은 약 1:1 내지 약 10000:1, 예를 들어 약 10:1 내지 약 5000:1, 또는 약 50:1 내지 약 3000:1의 Si/Al 비를 가질 수 있다.

[0051] DDR 같은 8원-고리 제올라이트는 전형적으로 3 내지  $4\text{\AA}$  수준의 창(공극) 크기를 갖는 공극 채널을 가질 수 있다. 예를 들어, DDR형 제올라이트의 창(공극) 크기는 약  $3.65\text{\AA}$ 이다. 비교적 직선 형태를 갖는  $\text{CO}_2$  및/또는  $\text{N}_2$  같은 분자는 메탄 같은 더 부피가 큰 분자에 비해 이러한 창 크기를 갖는 공극에서 더욱 신속하게 확산될 수 있다. 다른 예로서, 메틸다이에틸아민의 최소 치수는  $5\text{\AA}$ 보다 약간 작다.

[0052] 일부 실시양태에서, 적합한 8원-고리 제올라이트 물질은 메탄의 수송을 억제하면서  $\text{CO}_2$ 가 제올라이트 결정 내로 신속하게 투과되도록 하여,  $\text{CO}_2$ 와 메탄의 혼합물로부터  $\text{CO}_2$ 를 선택적으로 분리할 수 있도록 할 수 있다. 선택화를 통해, 변동 흡착 선택성이 유리하게 개선될 수 있다.

[0053] 본원에 사용하기 적합한 8원-고리 제올라이트는  $\text{CO}_2$ 와 메탄의 유효 단일 성분 확산 계수의 비(즉,  $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$ )가 10보다 크거나, 예를 들어 약 50보다 크거나 또는 약 100보다 더 클 수 있도록 하는 방식으로  $\text{CO}_2$ 가 8원-고리 창을 통해 내부 공극 구조에 접근하게 할 수 있다. 천연 가스 분리에서의 사이클 성능에 대한 다른 고려사항은 이러한 속도 제어되는 분리에서 경질 성분인 메탄의 절대 확산도일 수 있다. 순환 변동 흡착 공정에서의 흡착 단계의 길이와 함께, 메탄 절대 확산도는  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 를 함유하는 기체 혼합물의 속도 제어되는 분리에서 메탄 회수에 큰 영향을 끼칠 수 있다. 이미 언급한 바와 같이, 이 회수를 최대화하는 것이 유리할 수 있다. 공정 모델링은, 약  $15\ \mu\text{m}$  크기의 결정을 사용하여 제조되는 접촉기에서 약 4초 길이의 흡착 단계를 갖는 사이클에 있어서, 너무 많은 메탄을 흡착하지 않도록 하고 회수 표적에 유해하게 영향을 끼치지 않도록 하기 위하여, 공정 조건에서의 결정의 유효 메탄 확산도가 바람직하게는 약  $3 \times 10^{-13}\text{ m}^2/\text{s}$  미만일 수 있음을 보여주었다. 다른 사이클 시간 및/또는 다른 치수를 갖는 결정에 있어서, 메탄 확산도  $D_{\text{CH}_4}$ 는 바람직하게는 하기 식에 의해 정의될 수 있다:

$$D_{\text{CH}_4} < 3 \times 10^{-13} * [t_{\text{흡착}}/(4\text{초})]^2 * [d_{\text{결정}}/(15\ \mu\text{m})]^2 \{ \text{m}^2/\text{s} \}$$

[0055] 상기 식에서,  $t_{\text{흡착}}$ 은 흡착 단계의 시간(초)이고,  $d_{\text{결정}}$ 은 결정을 통한 수송의 특징적인 치수( $\mu\text{m}$ )이다.

[0056] 메탄 확산도의 이들 조건은 합성될 수 있는 8원-고리 제올라이트 결정의 크기, 합성된 상태의 결정의 확산도 및 접촉기에 실제로 혼입될 수 있는 결정의 크기의 조합을 항상 충족시킬 수는 없다. 선택화는,  $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$ 의 비를 보존하고/하거나 증가시키면서, 유효 메탄 확산 계수를 실제 접촉기에 있어서의 표적 범위 내로 낮추는 능력을 제공할 수 있다. 경질 성분의 절대 확산도에 대한 한계의 고려사항은 다른 기체 혼합물의 속도 제어되는 분리의 경우 동일할 수 있다. 시험될 수 있는 성능의 측정을 제공하기 위하여, 흡착제의 흡착 등온선의 헨리의 법

칙 체제에서 순수한 기체에 대해 측정된 수송 확산 계수를 유효 확산 계수(예를 들어, CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>의 유효 확산 계수)로 대체할 수 있다. 선택화되지 않은 흡착제(예컨대, 제올라이트)에서의 분자의 로딩은 헨리의 법칙 체제에서 낮을 수 있으며, 이 체제에서는 픽키안(Fickian) 및 스템페-맥스웰(Stephan-Maxwell) 확산 계수가 거의 동일할 수 있다. 특정 흡착물의 다공성 결정질 물질의 유효 확산도는 그의 확산 시간 상수  $D/r^2$ [여기에서, D는 픽키안 확산 계수( $\text{m}^2/\text{s}$ )이고, 값 "r"은 확산 거리를 특징화하는 소결정의 반경( $\text{m}$ )임]으로 편리하게 측정될 수 있다. 결정이 균일한 크기 및 기하학적 형태를 갖지 않는 상황에서, "r"은 이들의 상응하는 분포를 대표하는 평균 반경을 나타낸다. 시간 상수 및 확산 계수를 측정하는 한 방법은 크랭크(J. Crank)의 문헌[ "The Mathematics of Diffusion", 제2판, Oxford University Press, 영국, 1975]에 기재되어 있는 방법을 이용하는 표준 흡착 동역학(즉, 중량에 의한 흡수)의 분석으로부터일 수 있다. 시간 상수 및 확산 계수를 측정하는 다른 방법은 루트벤(D.M. Ruthven)의 문헌[ "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley, NY (1984)] 및 카거(J. Karger) 및 루트벤의 문헌[ "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", John Wiley, NY (1992)]에 기재되어 있는 방법을 이용하는 제로 길이 크로마토그래피 데이터의 분석으로부터일 수 있다.

[0057]

확산 계수를 수득하는 다른 방법은 순환 단일 성분 압력 변동 흡착 유닛에서의 흡착 및 탈착에 대한 시간 상수를 측정하는 것일 수 있다. 이러한 유닛에서는, 순수한 단일 성분 기체를 사용하여 흡착제를 주기적으로 가압하고 압력을 해제시킨다. 관심있는 각 성분(예를 들어, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 및 He)을 별도로 연구할 수 있다. He를 사용한 측정을 흔히 이용하여 수집된 데이터의 해석을 단순화시킨다. 밸브를 배치하여 가압 탱크를 흡착제를 보유한 셀에 연결한 다음 밸브를 닫음으로써, 가압을 수행할 수 있다. 다른 밸브를 배치하여 저압 탱크를 흡착제를 보유한 셀에 연결한 다음 밸브를 닫음으로써, 압력 해제를 수행할 수 있다. 샘플로부터 흡착된 물 및 탈착된 물을 탱크 및 셀의 압력, 부피 및 온도 측정치로부터 결정할 수 있다. 가압 및 압력 해제 후 탱크 압력을 재설정함으로써 연속적인 순환 공정을 생성시킬 수 있다. 선형 구동력(LDF) 어림을 이용하여 흡착의 시간 상수를 유효 확산 계수로 용이하게 전환시킬 수 있다. 예를 들어, 흡착제를 균일한 직경의 등방성 매질로서 처리하는 경우, LDF 물질 전달 계수( $\text{s}^{-1}$ )는 다음과 같을 수 있다:

$$\tau (\text{LDF}) \approx 16.2 * D_{\text{유효}} * (d_{\text{결정}}/2)^2$$

[0059]

이 어림을 통상적으로 이용하여 변동 흡착 공정의 모델을 만들 수 있다.

[0060]

또한 또는 다르게는, 상기 기재된 8원-고리 제올라이트를 선택화하여 메탄으로부터의 질소 분리, 또는 더욱 일반적으로는 기체 스트림중 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 탄화수소로부터의 질소 분리에 대한 속도 선택성을 증가시킬 수 있다. 적합한 8원-고리 물질의 개선된 속도 선택성을 메탄(또는 다른 작은 탄화수소)의 수송을 억제하면서 N<sub>2</sub>가 제올라이트 결정 내로 신속하게 전송되도록 하여, N<sub>2</sub>와 메탄의 혼합물로부터 N<sub>2</sub>를 선택적으로 분리할 수 있게 할 수 있다. N<sub>2</sub>의 제거를 위해, 선택화된 흡착제에서 N<sub>2</sub>와 메탄의 유효 단일 성분 확산 계수의 비(즉,  $D_{\text{N}_2}/D_{\text{CH}_4}$ )는 5보다 크고, 예를 들어 약 20보다 크거나, 약 50보다 크거나, 또는 약 100보다 클 수 있다. 실시양태에 따라, 메탄 확산도의 절대값에 대한 고려사항은 이미 논의된 것과 유사할 수 있다.

[0061]

#### 흡착제 물질의 선택화

[0062]

흡착제 물질의 상이한 제제는 상당히 상이한 확산 계수를 가질 수 있다. 동일한 제조 기법을 이용해도, 확산 계수는 몇몇 경우에 배치마다 달라질 수 있다. 이는 제올라이트의 경우에 특히 그러하다. 선택화는 경질 성분의 회수에 유해하게 영향을 끼칠 수 있는 상기 경질 성분의 확산도에서의 변화를 경감시키는 방법을 제공할 수 있다.

[0063]

선택화 공정을 다양한 흡착제 물질에 적용할 수 있다. 제올라이트 흡착제를 사용하여 선택화 공정을 예시할 수 있으나, 다른 유형의 골격 원자 및/또는 다른 고리 구조를 갖는 미세다공성 물질도 선택화시킬 수 있음을 알아야 한다. 제올라이트는 흔히 구조 유도제를 사용하는 열수 합성 공정에서 통상적으로 성장하는 결정질 물질이다. 열수 합성 혼합물로부터 제올라이트 결정질 생성물을 회수한 후, 이를 흔히 하소시켜 템플레이트 및 결정질 입자 내부의 공극 구조로의 접근을 차단할 수 있는 다른 물질을 제거한다. 흡착제의 공극 구조를 개방시킨 후 선택화 공정을 적용할 수 있다. 본원에서는, 하소시켜 구조 유도제를 제거한 제올라이트 결정을 "합성된 상태의" 물질이라고 한다.

[0064]

흡착제를 선택화시키기 위해 두 상이한 부류의 기법을 개발하였다. 제 1 기법은 선택화 분자의 더 낮은 퓨개시티(fugacity)로의 장기 노출을 포함하는 반면, 제 2 기법은 더 짧은 기간동안 더 높은 퓨개시티 및 온도에서의 노출을 포함한다. 임의의 특정 이론에 얹매이지 않으면서, 분자가 흡착제에 진입하게 하고 흡착제의 공극 내의 위치를 점유하게 함으로써 흡착제의 선택화를 달성할 수 있는 것으로 생각된다. 선택화 분자는 흡착제의 외표면으로부터 안쪽으로 통과하는 흡착 전면에 농축될 수 있다. 선택화 분자의 농도는 이 전면을 침투한 이후에 급격하게 감소될 수 있다. 선택화 분자는 잠재적인 흡착물이 흡착제에 진입하고 흡착제 내에서 이동하는 능력을 변화시키는 차단제 화합물로서 작용할 수 있다. 이는 흡착제의 속도 선택성을 증가시킬 수 있다. 예를 들면, 차단제 화합물에 의한 선택화는 CH<sub>4</sub> 또는 다른 탄화수소로부터의 CO<sub>2</sub> 및/또는 N<sub>2</sub>의 기체 분리에 있어서 8원-고리 제올라이트의 속도 선택성을 증가시킬 수 있다. 임의적으로, 차단제 화합물은 또한 흡착제의 속도 선택성을 개선시키는, 흡착제 표면에서의 부동태화 층을 형성할 수 있다.

[0065]

바람직하게는, 차단제 화합물은 작동 조건하에서 흡착제의 공극 구조를 통해 서서히 확산될 수 있다( $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  미만의 확산 계수). 매우 서서히 확산하는 분자( $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  미만의 확산 속도)는 흡착제 중심으로부터 멀리 떨어진 공극(즉, 흡착제의 표면 근처에 있는 공극)에 집중될 수 있다. 극히 늦은 확산( $10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$  미만)의 극한에서, 분자는 흡착제의 표면으로부터 안쪽으로 연장되는 별개의 층에 위치될 수 있다. 흡착제의 표면 근처에/표면에 있는 공극에/공극 사이에 형성되는 차단제를 갖는 것은 수송을 즉시 차단하거나 지연시키고 따라서 흡착제로부터 속도 면에서 배제되는 물질의 흡착 속도를 감소시킴으로써 변동 흡착 공정에서의 속도 선택성을 개선하는데 도움이 될 수 있다. 이는 흡착 단계 동안 생성물로서 회수되어야 하는 분자 물질을 흡착하지 않음으로써 회수를 증가시키는데 도움이 될 수 있다. 8원-고리 제올라이트의 경우, 느리게 확산하는 분자로부터 매우 느리게 확산하는 분자까지 이르는 분자의 예는 쇄에 4개보다 많은 탄소를 갖는 선형 알칸 및 3개보다 많은 탄소를 갖는 1급 선형 알콜을 포함할 수 있다. 8원-고리 제올라이트에 있어서, 매우 느리게 확산하는 분자로부터 극히 느리게 확산하는 분자까지를 포함할 수 있는 분자의 예는 일-분지된 알칸, 이-분지된 알칸, 2-옥탄올, 2급 알콜, 다중-분지된 알칸, 분지된 1급 알콜 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 극히 느리게 확산하는 분자는 2,2,4-트라이메틸 펜탄 같은 3-분지된 파라핀을 포함할 수 있다. 느리게 확산하는 분자 및 극히 느리게 확산하는 분자는 빈번한 재생 또는 보충을 필요로 하지 않는 비교적 안정한 선택화 층이 형성되도록 할 수 있다.

[0066]

수송을 차단 또는 지연하는 효과적인 차단제를 형성시키기 위하여, 흡착제의 표면 근처에 있는 공극에서의/공극 사이에서의 차단제 화합물의 최대 로딩은 그의 포화 로딩( $q_s$ , 전형적으로는 밀리몰/g으로 표시됨)의 10% 이상이어야 한다. 다른 실시양태에서, 흡착제의 표면 근처에 있는 공극에서의/공극 사이에서의 차단제 화합물의 최대 로딩은 그의 포화 로딩의 40% 이상, 예를 들어 그의 포화 로딩의 75% 이상일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 적어도 일부 개방된 채널을 제공하기 위하여 로딩이 포화 로딩에 비해 제한될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 로딩은 포화 로딩의 20% 이하, 예를 들어 15% 이하일 수 있다. 표면 근처의 영역은 흡착제 직경 또는 평균 입자 크기의 5% 내에 속하는 표면으로부터의 거리를 의미할 수 있다. 이 최대 로딩은 흡착제가 노출되는 증기중 차단제 화합물의 퓨개시티로부터 평가될 수 있다. 평가는 차단제 화합물의 평형상태 흡수를 어렵하기 위해 랭뮤어(Langmuir) 등온선을 사용한다. 랭뮤어 등온선의 수학적 형태는 다음과 같을 수 있다:

[0067]

$$q/q_s = b * f * (1 + b * f)$$

[0068]

상기 식에서,  $q$ 는 차단제 화합물의 로딩(밀리몰/g)이고,  $q_s$ 는 차단제 화합물의 포화 로딩(밀리몰/g)이며,  $f$ 는 차단제 화합물의 퓨개시티(바)이고,  $b$ 는 랭뮤어 계수(1/바)이다.

[0069]

포화 증기압의 약 10%보다 큰 분압에서 약 50g/몰 이상, 예컨대 약 60g/몰 이상의 분자량을 갖는 차단제 화합물을 증기압에 노출시킴으로써 이 조건을 획득할 수 있다. 포화 증기압의 약 25% 이상, 약 50% 이상 또는 약 90% 이상 같은 더 높은 차단제 화합물 분압에 노출시킴으로써 더 높은 최대 로딩을 달성할 수 있다. 차단제 화합물의 매우 높은 분압에서의 노출의 경우, 액상이 형성될 수 있고, 적합하게 높은 차단제 화합물의 로딩이 달성될 수 있다. 적합한 차단제 화합물의 예는 알칸(예컨대, 파라핀), 다른 탄화수소, 알콜, 다른 산소화물, 아민 및 황 함유 화합물을 포함할 수 있으나, 이들로 국한되는 것은 아니다. 파라핀 물질은 선형 파라민, 일-분지된 파라핀, 다중-분지된 파라핀, 3급-분지된 파라핀 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 알콜은 1급 및 2급 알콜을 포함할 수 있다. 산소화물은 에틸렌 글라이콜 및 트라이에틸렌 글라이콜 같은 글라이콜을 포함할 수 있다. 아민의 예는 메틸다이에틸아민 및 다이메틸에틸아민을 포함할 수 있다. 황 함유 화합물의 일례는 다이메틸 다이설파이드이다. 변동 흡착 공정의 특징적인 온도에서 10/바보다 큰 "b" 값을 갖는 차단제 화합물을 사용한 선택

화는 차단제 화합물이 흡착제에 로딩된 후 차단제 화합물의 손실을 완화시키는데 도움이 될 수 있다. 변동 흡착 공정의 특징적인 온도에서 더 높은  $b$  값(예컨대, 100/바 이상 또는 1,000/바 이상)을 갖는 차단제 화합물의 사용은 변동 흡착 또는 막 분리 공정의 작동 동안 차단제 화합물의 손실을 추가로 완화시킬 수 있다.

[0070]

분자 크기는 흡착 강도( $b$  값)뿐만 아니라 차단제 화합물의 확산도에도 영향을 끼칠 수 있다. 분자 크기는 차단 분자의 최대 및 최소 치수를 그 특징으로 할 수 있다. 예를 들어, 선형 파라핀의 경우, 쇄 길이를 연신시킴으로써 최대 치수를 설정할 수 있고, 쇄 직경에 의해 최소 치수를 설정할 수 있다. 차단 분자의 최대 치수를 증가시키면  $b$  값을 증가시키고 확산도를 낮추는 경향이 있을 수 있다. 차단 분자의 최대 치수가 너무 커지면, 다른 물질은 신속하게 수송되도록 하면서 하나의 분자 물질의 수송을 효과적으로 선택적으로 차단할 수 없다. 8원-고리 제올라이트 흡착제의 경우, 차단제 화합물의 최대 치수는 약 25Å 미만일 수 있고 약 4Å보다 클 수 있다. 최대 치수가 약 15Å 미만이고 약 6Å보다 큰 경우 8원-고리 제올라이트 흡착제에서 향상된 성능이 달성될 수 있다. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, 메탄, 에탄 및 H<sub>2</sub>O 같은 더 작은 최대 치수를 갖는 분자는 흡착제의 속도 선택성을 개선하는 것으로 보이지 않는다. 차단 분자의 최소 치수는 제올라이트 내로 확산되는 그의 능력을 결정할 수 있다. 차단 분자의 최소 치수가 증가함에 따라, 확산 계수가 감소되는 경향이 있을 수 있다. 최소 치수가 너무 커지면, 화합물이 실제적인 시간에 제올라이트의 내부로 통과할 수 없는 지점까지 확산 계수가 떨어질 수 있다. 제올라이트의 공극 구조 내로 통과할 수 있는 분자의 크기는 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association; IZA)에서 공표한 제올라이트 구조의 데이터베이스(<http://izasc.ethz.ch/fmi/xs1/IZA-SC/ft.xs1>)에서 나타내는 것보다 더 클 수 있다. 각각의 골격 유형에 대해, 데이터베이스는 단단한 제올라이트 골격에서 각 방향을 따라 확산될 수 있는 경질 구의 치수를 제공한다. 제올라이트 골격의 유연성 때문에, IZA 데이터베이스에서 나타내는 것보다 꽤 더 큰 최소 치수를 갖는 분자가 제올라이트 공극 구조 내로 침투할 수 있다. 제올라이트 내로 차단 분자를 로딩할 수 있기 위하여, 최소 분자 치수는 단단한 제올라이트 골격에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 IZA 치수보다 2.0Å 미만으로 더 클 수 있다. 차단 분자를 제올라이트 내로 더욱 손쉽게 로딩할 수 있기 위하여, 이들의 최소 분자 치수는 단단한 제올라이트 골격에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 IZA 치수보다 1.5Å 미만으로 더 클 수 있다. 차단 분자를 제올라이트 내에 포획하기에 충분히 작은 확산 계수를 갖기 위하여, 차단 분자의 최소 분자 치수는 단단한 제올라이트 골격에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 IZA 치수보다 약 0.4Å 이상 더 클 수 있다. 차단 분자의 최소 분자 치수가 단단한 제올라이트 골격에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 IZA 치수보다 약 0.6Å 이상 더 큰 경우에는, 차단 분자의 포획이 향상될 수 있다. 또한 또는 다르게는, 치수 차이는 IZA 데이터베이스로부터의 최대 경질 구의 치수의 백분율로 표현될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 최소 분자 치수는 단단한 제올라이트 골격에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 IZA 치수보다 약 60% 미만, 예를 들어 약 55% 미만, 약 50% 미만, 약 45% 미만, 또는 약 40% 미만으로 더 클 수 있다. 추가로 또는 다르게는 이러한 실시양태에서, 최소 분자 치수는 단단한 제올라이트 골격에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 IZA 치수보다 약 10% 이상, 예컨대 약 15% 이상, 약 20% 이상 또는 약 25% 이상 더 클 수 있다.

[0071]

예를 들어, IZA 데이터베이스는 단단한 DDR 제올라이트 골격에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 크기를 3.65Å으로 기재하고 있다. 따라서, DDR에 적합한 차단 물질의 바람직한 최소 치수는 약 4.05 내지 5.65Å일 수 있다. 차단 분자의 DDR 내로의 로딩을 용이하게 하기 위해서는, 차단 분자의 최소 치수가 약 5.15Å 미만인 것이 바람직할 수 있다. DDR에서 차단제 화합물의 포획(즉, 장기 안정성)을 향상시키기 위해서는, 차단 분자의 최소 치수가 4.25Å보다 큰 것이 바람직할 수 있다. DDR형 제올라이트의 선택화를 위해, 이러한 크기 범위에 속하는 분자의 예는 n-헥산, 2-메틸펜탄, 2-메틸헥산, 헥산올, 2-헥산올, 2-헵тан올, 2-옥탄올, 2-메틸-1-펜tan올, 2-메틸-1-헥산올을 포함할 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다. DDR형 제올라이트에 있어서, 이 크기 범위 외에 속하는 분자의 예는 툴루엔, 사이클로헥실 아민, 부틸아민 및 n-메틸 피롤리돈을 포함한다. 실험 결과, 이 크기 범위 외에 속하는 이들 분자의 포화 증기에 약 100°C에서 장기 노출시키면 속도 선택성을 크게 개선하지 못하는 것으로 밝혀졌다.

[0072]

선택화에 사용되는 몇몇 분자는 제올라이트 골격 구조의 결합(예컨대, 하이드록실)과 반응하여 골격 내부에 화학적으로 결합할 수 있다. 이는 선택화의 안정성을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 1급 및 2급 알콜은 제올라이트 구조 내로 확산된 후 구조 내의 하이드록실 및 다른 결합과 반응할 수 있다. 이 반응은 불활성 대기(예를 들어, N<sub>2</sub>)에서 약 350°C 이상으로 가열할 때 탈착에 저항할 수 있도록 분자를 포획할 수 있다.

[0073]

차단제 화합물을 흡착제에 적용시키기 위해 다양한 방법을 이용할 수 있다. 하나의 옵션은 흡착제를 변동 흡착 유닛의 상 내로 혼입시키기 전에 흡착제를 차단제 화합물에 노출시키는 것일 수 있다. 이 상황에서는, 흡착제

입자를 상으로 배합하기 전에 처리할 수 있다. 배합 기법은 선택화된 흡착제와 결합제로 펠렛을 만드는 것, 선택화된 흡착제와 결합제를 필름으로 캐스팅하는 것, 선택화된 흡착제 및 임의적으로 결합제를 모노리스 같은 지지체 상으로 세척 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서는, 흡착제의 속도 선택성을 변화시키도록 선택된 분자의 높은 농도(>90몰%)에 직접 노출시킴으로써, 흡착제를 약 100psig(약 690kPag) 내지 약 2000psig(약 13.8MPag)의 압력 및 약 155°C 내지 약 350°C의 온도에서 약 1시간 내지 약 150시간동안 선택화시킬 수 있다. 더 낮은 온도는 선택화를 위해 선택된 분자의 흡착제 내로의 확산을 늦출 수 있는 반면, 너무 높은 온도는 차단제 화합물의 열 분해를 야기할 수 있다. 예를 들어, 약 250°C 내지 약 310°C의 온도를 이용함으로써 선택화 분자의 열 분해 없이 처리 시간을 감소시킬 수 있다. 로딩 정도를 증가시키기 위하여, 처리에 가능한 한 높은 퓨개시티를 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 선택화 분자를 액상으로 응축시킬 수 있는 경우에는, 퓨개시티가 압력 증가에 따라 매우 급속하게 높아지지 않으며, 처리 압력은 응축이 일어나는 압력 바로 위 (>1psi 위) 지점까지 감소될 수 있다. 액상 변이가 존재하지 않으면, 퓨개시티(f)가 곱(b\*f)이 선택화 온도에서 10보다 크도록 하는 압력을 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 선택화가 약 500psig(약 3.5MPag)보다 큰 압력에서 수행될 때 이 조건이 대략 충족될 수 있다. 흔히, 아무것도 첨가하지 않은(순수한) 화합물을 선택화에 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이를 수행하는 경우, 생성물의 순도가 약 95몰%보다 크고, 흔히 약 99몰%보다 큰 것이 바람직할 수 있다. 존재하는 불순물이 화합물의 로딩 및 선택화 특성을 방해하지 않는 것이 바람직 할 수 있다. 화합물의 혼합물이 선택화에 사용되는 경우, 혼합물중 분자의 약 95몰% 이상이 흡착제 내로의 로딩에 표적화된 것인 것이 바람직할 수 있으며, 혼합물중 분자의 순도가 약 99몰%보다 큰 것이 바람직할 수 있다. 선택화가 승압 및 승온에서 이루어지는 경우에는, 오토클레이브 내부에서 차단제 화합물을 흡착제에 로딩할 수 있다. 오토클레이브(또는 배치 처리기)가 사용되는 경우, 오토클레이브를 가열 및 냉각하는데 시간이 걸릴 수 있다. 산출량을 희생시키지 않으면서 공정 범위를 제공하기 위하여, 처리 시간이 약 2시간 내지 약 20시간인 것이 바람직할 수 있다. 연속식 고압/고온 반응기(예를 들어, 고압 유동상 처리기)가 사용되는 경우에는, 더 짧은 평균 체류 시간이 달성될 수 있다. 차단제 화합물을 흡착제에 로딩한 후, 흡착제를 접촉기 내에서 상으로 궁극적으로 혼입시킬 수 있는 추가적인 공정을 위해 흡착제를 냉각시킬 수 있다. 차단제 화합물이 적어도 부분적으로는 흡착제의 공극 구조 내에 존재하는 것으로 생각되기 때문에, 차단제 화합물은 다수회의 변동 흡착 사이를 동안 흡착제 내에/사이에 유지될 수 있다. 속도 선택성 개선 및 경질 성분의 절대 확산도 감소는 선택화 분자의 정확한 선택뿐만 아니라 선택화 공정에서 선택되는 시간, 온도 및 압력 조건의 조합에 따라 변할 수 있다. 그러므로, 경질 성분의 확산도를 측정함으로써 조건 선택을 최적화하는 것이 바람직할 수 있다. 경질 성분의 회수가 그의 유효 확산도의 절대값에 따라 달라질 수 있기 때문에, 이 양을 정확하게 측정하는 것이 바람직할 수 있다. 중질 성분이 신속하게 확산되는 경향이 있기 때문에, 그의 확산도 측정은 변동 흡착 공정에 있어서 충분한 속도 선택성을 확립하기에 충분히 정확해야 한다.

[0074] 다른게는, 흡착제 구조체를 상으로 혼입하기 전에, 150시간보다 긴 시간동안 차단제 화합물에 노출시킴으로써 흡착제를 선택화할 수 있다. 제조에서의 더 적은 산출량 때문에, 이는 통상 선택화된 흡착제를 제조하는데 덜 바람직한 공정이다. 더 긴 노출 시간에서는, 더 낮은 온도 및/또는 더 낮은 압력에서 선택화를 수행할 수 있다.

[0075] 다른 옵션은 변동 흡착 단위 장치 내에서 접촉기에 사용되는 상으로 또는 상으로 조립되는 성분내로 흡착제를 혼입시킨 후에 흡착제를 차단제 화합물에 노출시키는 것일 수 있다. 흡착제를 함유하는 펠렛으로 상을 제조하는 경우에는, 흡착제 입자를 선택화시키는 것으로 이미 기재된 절차를 이용하여, 펠렛을 제조한 후에 펠렛을 선택화시킬 수 있다. 상이 평행 채널 접촉기에 사용하기 위해 디자인되는 경우에는, 흡착제 입자를 선택화시키는 것으로 이미 기재된 절차를 이용하여 상을 개별적으로 선택화시킬 수 있다. 예를 들어, 평행 채널 접촉기의 상은 흡착제로 세척 코팅된 모노리스일 수 있다. 이러한 상황에서는, 흡착제 입자를 선택화시키는 것으로 기재된 절차를 이용하여 모노리스를 오토클레이브에서 선택화시킬 수 있다. 이러한 모든 상황에서는, 변동 흡착 유닛 내로 혼입시키기 전에 상을 선택화시킬 수 있다.

[0076] DDR 흡착제를 함유하는 상을 선택화시키기 위하여, 기재된 절차를 이용하여 침착될 수 있는 적합한 차단제 화합물의 예는 n-헥산, 2-메틸펜탄, 2-메틸헥산, 헥산올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-헥산올 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이들로 한정되지는 않는다.

[0077] 다른 옵션은 상을 조립하여 접촉기를 제조한 후 흡착제를 차단제 화합물에 노출시키는 것일 수 있다. 이 경우에는, 접촉기를 100°C보다 높게, 예를 들어 150°C보다 높게 가열하고/하거나 접촉기를 차단제 화합물(들)의 포화된 증기압의 약 25% 이상, 예컨대 약 50% 이상 또는 약 90% 이상에 상응하는 분압 같은 더 높은 분압에서 약 50g/몰 이상, 예컨대 약 60g/몰의 분자량을 갖는 차단제 화합물(들)에 노출시키는 것이 바람직할 수 있다. 온

도가 차단제 화합물(들)의 액상이 존재하지 않도록 하기에 충분히 높은 경우에는, 스트림중 약 10몰% 이상(예컨대, 약 50몰% 이상)의 차단제 화합물(들)을 사용하여 약 100psig(약 690kPag)보다 높은 압력에서 노출을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 노출 시간은 수시간 내지 수주일일 수 있다.

[0078] 또 다른 옵션은 접촉기를 변동 흡착 유닛에 설치한 후 선택화를 수행하는 것일 수 있다. 이 경우에는, 접촉기가 기능성 변동 흡착 유닛 내에 있을 때, 포화 증기압의 약 10% 이상, 예를 들어 약 25% 이상, 약 50% 이상 또는 약 90% 이상의 분압으로 공급 기체 중으로 혼입되는 분자량 약 50g/몰 이상, 예컨대 약 60g/몰 이상의 차단제 화합물을 사용하여 선택화를 수행할 수 있다. 적합한 차단제 화합물 농도를 선택하는 것은 특히 차단제 화합물의 선택, 사이클 길이, 분리 공정이 수행되는 온도 및 처리 시간의 길이에 따라 달라질 수 있다. 처리 시간은 수일 내지 수개월일 수 있다. 차단제 화합물을 공급 기체 스트림에 혼입시킬 수 있는 방법은 직접 주입 및/또는 폭기장치 같은 기화기의 사용을 포함할 수 있다. 몇몇 경우에는 차단제 화합물이 이미 존재할 수 있다고 하더라도, 차단제 화합물을 공급 스트림에 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 차단제 화합물로의 노출로 인해 흡착제가 선택화됨에 따라, 변동 흡착 유닛의 성능이 유리하게 변할 수 있다. 성능 변화의 속도를 제어 및 계획하는 것이 바람직할 수 있다. 성능이 목적하는 목표에 도달하면, 공급 스트림중 차단제 화합물의 농도를 감소시킬 수 있다. 몇몇 경우에는, 작은 유지 수준의 차단제 화합물을 공급률에 첨가하여, 선택화의 장기 안정성을 개선할 수 있다. 선택되는 조건의 목표는 차단제 화합물이 공극 망상구조에 진입하여 흡착제의 속도 선택성을 개선함으로써 경질 성분의 확산도를 낮추는 것일 수 있다. 또한, 지나친 과량의 차단제 화합물이 흡착제 표면에 축적되지 않게 하는 방식으로 선택화를 사이클 사이에서 유지하는 것이 바람직할 수 있다.

[0079] 선택화의 다른 옵션은 접촉기를 작업 변동 흡착 유닛에 설치한 후 접촉기를 통해 통과하는 별도의 기체 스트림에 차단제 화합물을 포함시키는 것일 수 있다. 이 스트림은 공급 스트림과는 상이할 수 있는데, 이 경우 유닛은 스트림 분리를 생성시키는 방식으로 작동되어야 할 필요는 없다. 이로써, 유닛에서의 밸브 순서는 순환 변동 흡착 공정에 이용되는 것과 동일할 필요가 없다. 차단제 화합물을 함유하는 스트림을 재순환시키고 유닛을 통해 다시 보낼 수 있거나, 또는 관류 방식으로(once through basis) 사용할 수 있다. 스트림을 재순환시키는 경우에는, 직접 주입 및 폭기장치 갖는 기화기의 사용에 의해 차단제 화합물을 보충할 수 있다. 변동 흡착 공정에 이용되는 것보다 높은 온도에서 차단제 화합물을 함유하는 스트림을 유닛을 통해 보낼 수 있다. 유사하게, 선택화 스트림을 유닛을 통해 보내는 동안 유닛을 가열할 수 있다. 어느 경우에나, 100°C보다 높고, 예컨대 150°C보다 높은 온도에서 선택화 분자 물질에 노출시키는 것이 바람직할 수 있다. 차단제 화합물의 농도는 분리를 수행하는 유닛의 공급률 중으로 혼입되는 경우보다 더 높을 수 있다. 이러한 경우, 포화 증기압의 약 25% 이상, 예컨대 약 50% 이상 또는 약 90% 이상 같은 차단제 화합물의 더 높은 분압으로 노출을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 차단제 화합물의 액상이 존재하지 않도록 하기에 충분히 온도가 높은 경우, 스트림중 10몰% 이상(예를 들어, 50몰% 이상)의 차단제 화합물을 사용하여 약 100psig(약 690kPag)보다 높은 압력에서 노출을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 노출 시간은 수시간 내지 수주일일 수 있다.

[0080] 옵션중 임의의 둘 이상을 달리 조합하여 목적하는 바대로 개선된 선택성을 제공할 수 있다.

#### 다른 실시양태

[0082] 또한 또는 다르게는, 본 발명은 하기 실시양태중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0083] 실시양태 1. 기체 분리를 수행하는 방법으로서,

[0084] 8원-고리 제올라이트 또는 8원-고리 미세다공성 물질을 포함하는 흡착제 또는 막(membrane)을, 상기 흡착제 또는 막을 선택화(selectivate)시키기에 효과적인 조건하에서 차단제(barrier) 화합물과 접촉시키는 단계;

[0085] 선택화된 흡착제 또는 막을, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜, 상기 유입 기체 스트림에 비해 제 1 성분이 풍부해진 제 1 기체 스트림을 형성하는 단계; 및

[0086] 상기 유입 기체 스트림에 비해 제 2 성분이 풍부해진 제 2 기체 스트림을 수거하는 단계

[0087] 를 포함하고, 이 때 상기 차단제 화합물이 8원-고리 제올라이트 또는 8원-고리 미세다공성 물질에 대해 약 4.05 Å 내지 약 5.65Å의 최소 치수 및 약 25Å 이하의 최대 치수를 갖는, 방법.

[0088] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 상기 8원-고리 제올라이트가 DDR형 제올라이트, 시그마-1, ZSM-58 또는 이들의 조합인, 방법.

[0089] 실시양태 3. 실시양태 1 또는 2에 있어서, 상기 차단제 화합물이 글라이콜, 아민, 알콜, 알칸, 황 함유 화합물

또는 이들의 조합이고, 상기 차단제 화합물이 50g/몰 이상의 분자량을 갖는, 방법.

[0090] 실시양태 4. 실시양태 1 내지 3중 어느 하나에 있어서, 상기 차단제 화합물이 에틸렌 클라이콜, 트라이에틸렌 클라이콜, 메틸 디이에틸 아민, 다이메틸 에틸 아민, 다이메틸 디아실란, n-헥산, 2-옥탄을 또는 이들의 조합인, 방법.

[0091] 실시양태 5. 실시양태 1에 있어서, 상기 제 1 성분이  $\text{CH}_4$ 를 포함하거나  $\text{CH}_4$ 인, 방법.

[0092] 실시양태 6. 실시양태 1 내지 5중 어느 하나에 있어서, 상기 제 2 성분이  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  또는 이들의 조합을 포함하거나,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  또는 이들의 조합인, 방법.

[0093] 실시양태 7. 실시양태 1에 있어서, 상기 흡착제 또는 막을 상기 차단제 화합물과 접촉시키는데 효과적인 조건이 약 50°C 내지 약 350°C의 온도 및 약 100psig(약 690kPag) 내지 약 2000psig(약 13.8MPag)의 총압을 포함하고,

[0094] 상기 차단제 화합물이 액체로서, 또는 포화 증기압의 약 10% 이상인 차단제 화합물 분압을 갖는 기체로서 존재하는, 방법.

[0095] 실시양태 8. 실시양태 7에 있어서, 상기 흡착제 또는 막을 차단제 화합물과 접촉시키는데 효과적인 조건이 약 150°C 이상, 예컨대 약 250°C 이상의 온도를 포함하는 방법.

[0096] 실시양태 9. 실시양태 1 내지 8중 어느 하나에 있어서, 상기 선택화된 흡착제를 유입 기체 스트림과 접촉시키는 단계가, 접촉 동안 상기 선택화된 흡착제에 의해 상기 제 2 성분의 적어도 일부를 흡착시킴을 포함하고,

[0097] 상기 방법이, 흡착된 제 2 성분의 적어도 일부를 탈착시켜, 탈착된 제 2 성분 부분을 형성시키는 단계를 추가로 포함하고,

[0098] 상기 제 2 기체 스트림이, 탈착된 제 2 성분 부분의 적어도 일부를 포함하는, 방법.

[0099] 실시양태 10. 실시양태 1 내지 9중 어느 하나에 있어서, 상기 방법이, 상기 선택화된 흡착제 또는 막을 유입 기체 스트림과 접촉시키는 동안 상기 차단제 화합물의 적어도 일부를 탈착시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0100] 실시양태 11. 실시양태 1 내지 10중 어느 하나에 있어서, 상기 흡착제가 변동 흡착기 유닛의 일부이고, 상기 변동 흡착기 유닛이 압력 변동 흡착기 유닛 또는 온도 변동 흡착기 유닛인, 방법.

[0101] 실시양태 12. 실시양태 11에 있어서, 상기 변동 흡착기 유닛이 급속 사이클 압력 변동 흡착기 유닛 또는 급속 사이클 온도 변동 흡착기 유닛인, 방법.

[0102] 실시양태 13. 실시양태 11 또는 12에 있어서, 상기 방법이 복수회의 사이클 동안 상기 접촉, 탈착 및 수거를 반복함을 추가로 포함하는, 방법.

[0103] 실시양태 14. 실시양태 1 내지 8 또는 10중 어느 하나에 있어서, 상기 제 1 기체 스트림이 잔류물(retentate) 스트림이고, 상기 제 2 기체 스트림이 투과물 스트림인, 방법.

[0104] 실시양태 15. 실시양태 1 내지 14중 어느 하나에 있어서, 상기 미세다공성 물질에 의해 흡착되는 상기 차단제 화합물의 양이 포화 로딩( $q_s$ )의 약 20% 이하인, 방법.

[0105] 실시양태 16. 변동 흡착기 유닛에서 기체 분리를 수행하는 방법으로서,

[0106] 변동 흡착기 유닛의 미세다공성 물질을 포함하는 흡착제를, 상기 흡착제를 선택화시키기에 효과적인 조건 하에서 차단제 화합물과 접촉시키는 단계;

[0107] 선택화된 흡착제를, 제 1 성분 및 제 2 성분을 함유하는 유입 기체 스트림과 접촉시켜(이 접촉 동안 상기 선택화된 흡착제가 상기 제 2 성분의 적어도 일부를 흡착함), 상기 유입 기체 스트림에 비해 제 1 성분이 풍부해진 유출 기체 스트림을 형성하는 단계;

[0108] 흡착된 제 2 성분의 적어도 일부를 탈착시켜, 탈착된 제 2 성분 부분을 형성시키는 단계; 및

[0109] 유입 기체 스트림에 비해 제 2 성분이 풍부해진, 탈착된 제 2 성분 부분의 적어도 일부를 포함하는 기체 스트림을 수거하는 단계

를 포함하고, 이 때

- [0111] 상기 미세다공성 물질이, 공극에서 임의의 방향을 따라 확산될 수 있는 최대 경질 구의 제 1 치수를 그 특징으로 하는 공극을 갖고,
- [0112] 상기 차단제 화합물이, 상기 화합물의 최소 치수를 나타내는 제 2 치수를 갖고, 상기 제 2 치수가 상기 제 1 치수보다 10% 내지 60% 더 크고,
- [0113] 상기 방법이 임의적으로, 실시양태 3 내지 15중 어느 하나에 따른 구성을 포함하는, 방법.
- [0114] 실시예
- [0115] 실시예 1. 150°C 미만의 온도에서 차단제 화합물의 중기에 장기 노출시키는 것에 의한 DDR 결정의 선택화
- [0116] 흡착제 물질의 선택화는 CO<sub>2</sub> 및/또는 N<sub>2</sub> 같은 중질 성분보다 더 큰 정도까지 CH<sub>4</sub> 같은 경질 성분의 흡착을 억제 할 수 있다. 경질 성분의 확산 계수 값의 감소는 막 및 변도 흡착 공정에서의 회수를 개선시키는데 큰 역할을 할 수 있다. 그러므로, 경질 성분 및 중질 성분 둘 다의 흡수가 감소될 수 있다 하더라도, CH<sub>4</sub>(또는 다른 경질 성분)의 상대적인 흡수 속도가 중질 성분보다 더 많이 감소되는 것이 특히 유리할 수 있다.
- [0117] 8원-고리 제올라이트 흡착제 상에서의 CH<sub>4</sub> 흡착과 CO<sub>2</sub> 및/또는 N<sub>2</sub> 흡착 사이의 차이는 다양한 성분의 확산 속도에서의 크기 차이 수준에서 보여질 수 있다. 8원-고리 제올라이트 DDR의 상이한 제제는 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>의 확산 계수 사이의 큰 비를 유지하면서 CH<sub>4</sub>에 대해 상당히 상이한 확산 계수를 가질 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본 실시예는 유사한 수송 확산 계수를 갖는 것으로 밝혀진 높은 Si/Al 비(> 약 100)를 갖는 DDR 결정의 세 가지 상이한 배치에 대해 특징적인 수송 및 선택화를 논의한다. 각 결정 배치는 비교적 균일한 입자 크기를 갖는 것으로 밝혀져 있다. 최소 크기의 결정을 갖는 배치의 특징적인 치수는 약 2 μm 이었고, 최대 크기 결정을 갖는 배치의 특징적인 치수는 약 30 μm 이었다. 제공되는 선택화 결과의 대다수는 약 16 μm의 특징적인 소결정(입자) 크기를 갖는 배치에서 수득된다. 본원에서 논의되는 선택화 특징은 합성된 상태의 결정에서 상이한 CH<sub>4</sub> 확산 계수를 갖는 DDR 물질의 다른 제제에도 적용되는 것으로 생각된다. 본 실시예의 세부사항은 또한 다른 제올라이트의 선택화에도 적용될 수 있는 것으로 생각된다.
- [0118] 본 실시예에서, DDR형 8원-고리 제올라이트에 있어서, 약 50°C 내지 약 100°C에서 CH<sub>4</sub>의 수송 확산 계수는 약 1 × 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s 내지 1 × 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s인 것으로 밝혀졌다. 대조적으로, 이 동일한 온도 범위에서 CO<sub>2</sub>의 수송 확산 계수는 약 1 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s 내지 1 × 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s인 것으로 밝혀졌다. N<sub>2</sub>의 수송 확산 계수는 CO<sub>2</sub>의 수송 확산 계수와 크기 수준에서 유사하지만, 온도에 따른 변화가 더 적었다. 그 결과, 8원-고리 제올라이트 흡착제에서의 CO<sub>2</sub> 및/또는 N<sub>2</sub>의 확산은 CH<sub>4</sub>의 훨씬 더 느린 확산에 비해 빠른 시간에 발생되는 것으로 밝혀졌다. 더 빠른 확산 속도 때문에, CO<sub>2</sub> 및/또는 N<sub>2</sub>의 흡착은 평형상태 확산 특성에 의해 더 큰 정도까지 영향을 받을 수 있는 반면, CH<sub>4</sub>의 흡착은 동역학적 확산 특성에 의해 더 큰 정도까지 영향을 받을 수 있다. 그러므로, 동역학적 확산을 억제하는 방법은 마찬가지로 CO<sub>2</sub> 및/또는 N<sub>2</sub> 흡착보다 CH<sub>4</sub> 흡착에 대해 더 큰 영향을 가질 수 있다.
- [0119] 흡착제의 흡착 특성을 연구하는 한 가지 기법은 제로 길이 크로마토그래피이다. 제로 길이 크로마토그래피(ZLC)는 흡착 조건에서 텔착 조건으로 신속하게 변동한 후 흡착된 분자를 샘플로부터 퍼지시키는 속도 측정치로부터 확산 계수를 결정한다. 제로 길이 크로마토그래피 데이터의 분석 방법은 예를 들어 루트벤의 문헌 ["Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley, NY (1984)] 및 카거 및 루트벤의 문헌 ["Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", John Wiley, NY (1992)]에 기재되어 있다. 균일한 크기의 DDR 결정 상에서의 순수한 성분의 제로 길이 크로마토그래피 데이터의 일례가 도 1에 도시되어 있다. 이 실험에 사용된 ZLC 장치는 문헌에서 전통적으로 사용되던 것으로부터 변형시켜, 문헌이 나타낸 것보다 더 많은 양의 샘플을 수용하고 이 샘플량을 사용하여 작동하도록 하였다.
- [0120] 도 1에 도시된 데이터는 ZLC 셀을 통한 유동이 변화함에 따른 약 50°C에서 DDR 결정으로부터 He 스트림 중으로의 에탄 확산에 대한 것이다. DDR 결정은 약 16 μm의 평균 크기를 가졌다. ZLC를 통한 유동은 도면에서 보이는 바와 같이 약 5.2mL/분에서 약 26mL/분으로 변화하였다. 도 1에서, 수직 축은 시간 0에서의 에탄 확산량에 대한 DDR 결정으로부터 확산되어 나온 에탄 농도의 로그 규모를 보여준다. 그러므로, 도 1은 시간의 함수로서 결정으로부터 확산되어 나온 양의 변화를 도시한다. 도 1의 각 곡선에서는, 측정된 값 및 모델로의 값의 팅팅이

도시된다.

[0121] 도 1에 도시된 바와 같이, 결정을 통한 단일 확산 공정을 이용한 모델은 DDR에서  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  및  $\text{C}_2\text{H}_6$  확산에 대해 취해진 ZLC 데이터 세트에 매치되는 것으로 보인다. 공지의 균일한 결정 크기에 있어서, 모델 팅팅은 두 가지 매개변수를 포함하였다. 하나의 매개변수는 확산 계수인 한편, 제 2 매개변수는 문자 흡착에 대한 헨리 상수였다. 모델로의 팅팅에서는, 헨리 상수가 독립적인 평형상태 흡착 측정치에 의해 실험적으로 결정된 것에 매치되었다. 데이터에 팅팅된 값은 또한 이론적인 예측으로부터 생성된 헨리 상수에 매치되었다.  $\text{CO}_2$  및  $\text{CH}_4$  데이터에 대한 모델 팅팅은 DDR 결정의 경우 물질 전달이 주로 결정의 부피를 통한 확산에 의해 제어되었음을 나타내었다.

[0122] ZLC 연구는 또한 하나 이상의 차단체 화합물 및/또는 오염물질에 노출된 결정으로부터의 확산을 연구하는데 이용될 수 있다. 초기 시험으로서, DDR 결정을  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  및 임의적으로 소량의  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_7$  성분을 함유하는 기본 기체 혼합물에 약 1개월동안 노출시켰다. 약 850pig(약 5.9MPag)의 압력 및 약 100°C의 온도에서 DDR 결정을 기본 기체 혼합물에 노출시켰다. 도 2는 기본 오염에 노출시킨 후 DDR 결정으로부터의 메탄 확산에 대해 설정된 ZLC 데이터를 보여준다. 도 2에서의 모델 팅팅은 신선한 결정에 대한 매개변수와 유사한 매개변수를 사용하였다. 도 2에 도시된 바와 같이, 기본 기체로의 노출은 단일 확산 공정 모델에 비해 측정된 메탄 확산에서 변화를 거의 또는 전혀 나타내지 않았다.

[0123] 기본 기체에의 노출은 또한  $\text{CO}_2$  흡착에 대해 최소한의 영향을 갖거나 영향을 갖지 않는 것으로 밝혀졌다. 도 3은 신선한 상태의 DDR 결정 및 몇 가지 유형의 기본 기체에 노출된 후의 DDR 결정에 있어서  $\text{CO}_2$  흡착 등온선의 예를 도시한다. DDR에서의  $\text{CO}_2$ 의 더욱 빠른 확산 속도 때문에, 흡착 등온선은 흡착 활성 차이의 더욱 명백한 지표를 제공하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 다양한 유형의 기본 기체에 노출된 DDR 결정 상에서의  $\text{CO}_2$ 의 흡착 등온선은 신선한 결정의 흡착 등온선에 필적할만하였다.

[0124] 도 2 및 도 3의 데이터는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 에의 노출이 DDR 결정의 흡착 특징에 큰 영향을 갖지 않음을 보여주었다. 이러한 발견은 이러한 결정의 수송 특성을 변화시키는 것으로 밝혀진 본 발명에 따른 차단체 화합물과 대조적이었다.

[0125] 추가적인 단일 차단체 화합물 및/또는 오염물질을 기본 기체 혼합물에 포함시킨, DDR 결정에서의  $\text{CH}_4$  수송의 추가적인 ZLC 연구를 수행하였다. 노출 조건은 다른 부분에서는 상기 언급된 기본 기체 노출 조건과 유사하였다. 기본 기체 혼합물 중에서 포화 증기압에서 또는 그 부근에서 다양한 차단체 화합물 및/또는 오염물질을 포함하는 기본 기체에 노출된 DDR 결정에 대해  $\text{CO}_2$  흡착 등온선을 또한 생성시켰다.

[0126] 상기 ZLC 연구 및  $\text{CO}_2$  흡착 등온선 이외에, 몇 가지 차단체 화합물에 있어서  $\text{CH}_4$  및  $\text{CO}_2$  흡착의 변화를 밝혀내었다. 흡착 특징에 영향을 끼친 차단체 화합물은 에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 다이메틸 다이설파이드(DMDS), 헥산, 메틸 다이에틸 아민(MDEA) 및 다이메틸 에틸 아민(DMEA)을 포함하였다. 대조적으로, 추가적인 ZLC 연구 및  $\text{CO}_2$  흡착 등온선은 차단체 화합물보다 더 큰 특징적인 (최소) 치수를 갖는 몇 가지 오염물질에 있어서 DDR의 흡착 특성에 영향을 거의 또는 전혀 나타내지 않았다. 예를 들어, 툴루엔, N-메틸 피롤리돈, 사이클로헥실 아민 및 부틸아민에 노출된 DDR 결정은  $\text{CO}_2$  흡착에서 아무런 큰 변화를 나타내지 않았다.

[0127] DMDS, MDEA 및 DMEA에 의해 선택화된 샘플에 대해 물질 전달 속도의 변화를 연구하였다. 선택화는 부분적으로는 흡착제 공극 내로 차단체 화합물이 진입하여 결정 내로의  $\text{CH}_4$  확산 가능성을 감소시킨 때문인 것으로 생각되었다. 예시하기 위하여, MDEA를 사용하여 DDR 제올라이트 흡착제를 선택화시킴으로써,  $\text{CH}_4$  수송에 대한 차단체 화합물의 영향의 명백한 예를 생성시켰다. 이 예에서는, 약 100°C에서 약 1개월동안 DDR 제올라이트 결정을, MDEA의 액체 풀과 먼저 접촉시킨 기본 기체 혼합물에 노출시킴으로써, DDR 제올라이트 결정을 선택화시켰다. 액체는 흡착제와는 접촉하지 않았고, 기본 기체 혼합물을 MDEA로 포화시키는 역할을 하였다. 풀 내의 MDEA의 양은 기본 기체 혼합물을 포화시키는데 필요한 분자수의 50배 이상을 함유하였다. 이 실험에서 포화된 MDEA 증기는 천연 가스를 공급하는 변동 흡착 유닛의 실제 용도에서 예측되는 농도보다 5000배 이상 더 큰 기상중 MDEA 농도를 가졌다.

[0128] 도 4는 다양한 처리 후 DDR 결정의 ZLC 연구를 도시한다. 도 4에서, "기준선" 플롯은 메탄을 포획하기 위한 흡

착제 물질을 삽입하지 않은 ZLC 측정으로부터 산출된 예를 보여준다. 신선한 샘플 곡선은 선택화제에 노출되기 전 DDR 결정의 측정된 메탄 확산을 보여준다. MDEA 노출된 곡선은 상기 기재된 바와 같이 MDEA에 의해 선택화된 DDR 결정에 상응한다. 도 4에 도시된 바와 같이, 선택화된 DDR 결정으로부터의 메탄의 확산은 처음에는 선택화되지 않은 결정보다 낮았다. 그러나, 그 후 선택화된 DDR 결정으로부터의 확산은 선택화되지 않은 결정보다 더 얇은 기울기를 갖도록 안정화되었다.

[0129] 도 5는 상기 기재된 MDEA 선택화된 결정에 있어서 CH<sub>4</sub>의 상이한 유속에서의 추가적인 ZLC 연구를 도시한다. 측정된 ZLC 확산량을 보여주는데 덧붙여, 도 5는 또한 곡선의 얇은 기울기 부분의 "표면 차단제" 확산 모델로의 핏팅도 도시한다. 도 5에 도시된 바와 같이, 표면 차단제 모델은 확산의 긴 꼬리부분에 있어서 합당한 핏팅을 제공하였다. 이는 MDEA 노출이 DDR 결정에 대한 표면 차단제의 형성과 유사한 효과를 가졌음을 나타낸다.

[0130] CH<sub>4</sub>의 확산 특징을 변화시키는 것 이외에, MDEA는 또한 CO<sub>2</sub>의 확산 특징도 변화시키는 것으로 밝혀졌다. 도 6은 선택화되지 않은 DDR 결정 및 선택화된 DDR 결정에 있어서 CO<sub>2</sub>의 흡착 등온선을 도시한다. 도 6에 도시된 바와 같이, 물의 존재 또는 부재하에서 MDEA를 사용한 선택화는 상당한 수준의 선택화를 생성시켰다. MDEA에 노출된 DDR 결정은 선택화되지 않은 결정에 비해 흡착된 CO<sub>2</sub>의 양에서 약 30% 감소를 나타내었다.

[0131] 추가적인 연구로서, 주기적인 선택화 실험을 이용하여 DDR 결정의 선택화 정도를 연구하였다. 이 실험에서는, 차단제 화합물 또는 오염물질을 통해 N<sub>2</sub>를 폭기시켰다. 이어, N<sub>2</sub> 유동을 DDR 결정을 함유하는 셀 내로 통과시켰다. 이는 결정을 차단제 화합물에 노출시켰다. 주기적으로, N<sub>2</sub> 유동을 중단시키고, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>를 함유하는 기체를 도입하였다. 장치의 순환 주기는 약 1 내지 20초였다. 시간에 따른 결정의 작업능 또는 흡착을 차단제 화합물에 노출하기 전의 결정의 초기 흡착과 비교하였다.

[0132] 도 7은 결정을 n-헥산에 주기적으로 노출시킴에 따라 시간에 따른 DDR 결정의 작업능을 도시한다. 도 7에 도시된 바와 같이, N<sub>2</sub> 흡착에 대한 결정의 작업능은 절차 전체에 걸쳐 초기 작업능의 약 70% 이상이었다. CO<sub>2</sub>의 경우, 작업능은 절차 전체에 걸친 작업능의 약 80% 이상이었다. 이는 헥산을 사용한 선택화가 약 1 내지 20초 길이의 사이클동안 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 흡착에 대해 온건한 영향을 가졌음을 보여준다. 이는 놀라운 것이 아닌데, CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 평형상태 시간이 0.1초 정도라서 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 흡착량이 사이클동안 평형상태 수준에 가까워지는 것으로 보이기 때문이다. 대조적으로, n-헥산으로의 주기적인 노출을 개시한 후 흡착된 CH<sub>4</sub>의 양은 상당히 낮아졌다. 도 7에 도시된 바와 같이, 선택화된 DDR 결정에 대해 흡착된 CH<sub>4</sub>의 양은 선택화되지 않은 결정에서의 흡착된 양이 약 20% 미만이었다. 이는 n-헥산이 DDR 결정을 명백하게 선택화시켜 CH<sub>4</sub> 흡착이 CO<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 흡착보다 더 큰 정도로 억제되었음을 입증한다.

[0133] 메탄올, 틀루엔 및 물을 오염물질 또는 차단제 화합물로 사용하여 유사한 주기적인 오염 또는 선택화 연구를 또한 수행하였다. 압력이 매 약 10 내지 50초마다 약 150psig(약 1.0MPag) 내지 약 20psig(약 130kPag)로 변동되는 약 100°C의 질소 스트림 중에서 수행되는 포화의 50%의 활성으로 오염물질의 증기에 결정을 노출시킴으로써 주기적인 오염을 수행하였다. 이를 추가적인 주기적인 오염 연구에서, DDR 결정의 작업능은 메탄올, 틀루엔 또는 물로의 1주 이상의 기간동안의 노출에 의해 실질적인 방식으로 영향을 받지 않은 것으로 밝혀졌다.

[0134] CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 작업능에서의 온건한 변화와 함께 CH<sub>4</sub> 작업능에서의 극적인 변화는 헥산의 적어도 일부가 흡착제의 공극 망상구조에 진입하였기 때문인 것으로 생각되었다. 헥산이 차단제 화합물로서 작용한 것으로 보이는 사실은 약 30°C에서의 확산 계수의 측정으로부터 추론되었다. 도 8에 도시된 바와 같이, 3개 이상의 탄소를 함유하는 알칸의 확산 계수는 메탄 또는 에탄의 확산 계수보다 실질적으로 더 작았다.

[0135] 포화 증기압의 약 50%의 n-헥산을 사용하여 약 100°C에서 수행된 주기적인 오염 실험에서는, 강력한 흡착 전면이  $(D*t)^{1/2}$  미만의 DDR 결정 내로의 거리만큼 전진한 것으로 생각되었다. 헥산 확산 계수의 낮은 값에 기초하여, 약 350시간 노출의 경우, 최대 침투 거리는 약 150Å이었다. 그러므로, 모든 수송 변화는 표면 근처의 DDR 결정의 공극 망상구조 내의 흡착된 헥산의 박탈 때문인 것으로 생각된다. 오염을 조사하는데 사용되는 순환 시간에서, DDR의 속도 선택성은 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분리의 경우 5 이상, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분리의 경우 4 이상의 계수만큼 향상되는 것으로 밝혀졌다. 비교적 긴 사이클 시간 및 실험 프로토콜의 특성 때문에, 변동 흡착 분리 공정에서 달성될 수 있는 선택성 향상은 이보다 5 내지 10배 더 클 것으로 예상된다.

- [0136] DDR을 사용한 속도 제어되는 변동 흡착 공정에 대한 선택화의 영향을 모델링하였다. 모델링 결과, 부피가 큰 산성 기체 또는 N<sub>2</sub> 제거의 경우, 선택화는 CO<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>가 풍분한 반류 스트림중 메탄의 농도를 낮춤으로써 메탄 회수를 증가시켰다. 선택화는 또한 아민, DMDS, 에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, MeOH, 카복실산 및 N-메틸 피롤리돈 같은 분자 물질에 의한 DDR의 오염을 완화시켰다. 결정 표면의 선택화는 오염물질이 결정의 공극 내로 진입하는 것을 억제하거나 최소화할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0137] 실시예 2. 250°C보다 높은 온도에서 고농도의 일-분지된 알칸 및 이-분지된 알칸에 단기 노출시키는 것에 의한 DDR 결정의 선택화
- [0138] 일-분지된 알칸 및 이-분지된 알칸의 크기는 공극을 통해 통과할 수 있는 경질 구의 IZA 공개된 치수에 기초하여 DDR 공극 내로 들어갈 것으로 예측되지 않는 크기였다. 그러나, DDR 골격의 유연성의 기본적인 분자 시뮬레이션은 공극 구조가 때때로 이를 물질이 진입할 수 있도록 하는 크기까지 유연해짐을 나타내었다. 골격 유연성의 시뮬레이션으로부터, 이를 물질이 고온에서도 골격 내로 수송될지의 여부가 여전히 불분명하였다.
- [0139] 일-분지된 알칸 및 이-분지된 알칸이 DDR 내로 확산되어 선택화 층을 형성시킬 정도로 충분한 공극을 채울 수 있는지의 여부를 시험하기 위하여, 고온(약 290°C) 선택화 절차를 선택하였는데, DDR 내로의 입체 장애 분자의 확산이 실온(약 20 내지 25°C)보다는 약 290°C에서 더 빠른 크기 규모로 일어나는 고도로 활성화된 공정인 것으로 예상되었기 때문이다.
- [0140] 일-분지된 알칸 및 이-분지된 알칸을 사용한 선택화를 시험하기 위하여, 실시예 1에서 논의된 것과는 상이한 DDR 배치를 사용하였다. DDR 결정의 이 배치는 >250의 Si/Al 비를 가졌고, 실시예 1에서 논의된 것보다 상당히 더 빠른 CH<sub>4</sub> 확산 계수를 갖는 것으로 밝혀졌다. 배치의 결정은 크기가 대략 균일한 디스크 같은 형상을 가졌다. CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 분자의 수송을 허용하는 2차원 연결된 공극 구조는 디스크 평면에 있는 것으로 생각되었다. 디스크 평면에서의 수송의 특징적인 치수는 약 7 내지 9 μ 이었다.
- [0141] 선택화시키기 위하여, 선택화를 위해 선택된 액상 일-분지된 알칸 또는 이-분지된 알칸 25g이 채워진 가압 저장고에 연결된 직경 약 1/8인치의 가압 셀에 합성된 상태의 DDR 결정의 1/4g 샘플을 로딩하였다. 이를 실험에 사용된 액체의 순도는 99%보다 높았다. 선택화시키기 위하여, 제올라이트를 보유한 셀을 액체로 채우고, 약 700psig(약 4.8MPag)로 가압한 다음, 약 290°C로 가열하였다. 샘플을 목적으로 하는 시간동안 이 온도에서 유지시킨 후, 가압 셀을 급속하게 냉각시키고, 선택화된 DDR 분말을 회수하였다. 수송 또는 TGA 연구를 수행하기 전에, 분말을 약 70°C의 질소 퍼지되는 오븐에 약 2시간동안 넣어둔 다음 약 60 내지 약 70°C로 설정된 진공 오븐에 샘플을 약 12시간동안 넣어둠으로써, 과량의 분자를 제거하였다.
- [0142] 충분한 양의 선택화 분자가 DDR에 포획되었는지를 결정하기 위하여, 제올라이트 내로 혼입된 선택화 분자의 중량%를 TGA 측정으로 평가하였다. TGA에서는, mg 분량의 선택화된 분말을 유동하는 질소 대기 중에서 약 120°C로 가열하여, 샘플에 흡착될 수 있는 물 및 CO<sub>2</sub> 같은 물질을 제거하였다. 이어, 샘플을 약 120°C에서 약 1시간 동안 유지시켜, 샘플 중량이 안정하고 탈착되는 것이 없음을 확인하였다. 이어, 온도를 약 6°C/분으로 약 600°C까지 높이고, 이 온도에서 약 1시간동안 유지시킨 다음, 약 120°C까지 급속하게 냉각시켰다. 온도 경사 전 및 후에 약 120°C에서 기록된 중량 차이를 사용하여, 샘플을 가열하고 약 600°C에서 유지시킨 경우에 발생되는 중량 손실을 평가하였다. 이 프로토콜은 TGA에서 부력 영향으로부터의 오차를 없애는 것으로 생각되었다. 아래 표는 DDR 분말의 상이한 분자 선택화에 있어서 TGA에서의 중량 손실을 보여준다. 이 중량 손실은 고온에서의 선택화 분자의 탈착 및 DDR 결정질 격자에서의 하이드록실 같은 결함의 변화에 수반되는 중량 손실로부터 야기되는 것으로 밝혀졌다. 선택화 분자의 흡수를 더욱 정확하게 평가하기 위하여 선택화 분자가 존재하지 않는 상태로 샘플을 처리하였다. 이 샘플의 중량 손실을 이용하여, DDR 결정질 격자에서의 하이드록실 같은 결함의 변화에 기인하는 중량 손실을 확인하였다. 이를 기준으로 이용하여, 아래 표 1은 선택화 분자의 DDR 내로의 중량 흡수(중량%)를 보여준다. DDR 격자가 임의의 이를 분자로 완전히 채워지면, 중량 변화는 5중량%보다 더 커진다.

표 1

선택화 분자	온도 (°C)	압력 (psig)	노출 시간 (시간)	TGA에서의 중량 손실(중량%)	선택화 분자의 로딩(중량%)
선택화 분자 없이 처리	290	700	40	0.3	0.0
2-메틸펜탄	290	700	40	0.5	0.2
3-메틸펜탄	290	700	22	0.7	0.4

2,5-다이메틸헥산	290	700	20	0.6	0.4
3-메틸헥산	290	700	20	0.7	0.4
2-메틸헥산	290	700	20	0.5	0.2
2,4-다이메틸펜탄	290	700	20	0.5	0.2
2,3-다이메틸펜탄	290	700	20	0.6	0.3

[0144] 선택화 분자의 이들 적정한 로딩 수준이 메탄 확산도를 상당히 감소시킬 수 있음을 입증하기 위하여, 선택화된 3개의 샘플 및 합성된 상태의 DDR 상에서 ZLC 실험을 수행하였다. 합성된 상태의 물질의 ZLC 곡선의 형상은 예측된 이론적인 형상에 일치하지 않았고, 곡선의 상이한 구역으로의 펫팅은 약  $8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  내지 약  $50 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 에 이르는 약 30°C에서의 CH<sub>4</sub> 확산도를 생성시켰다. 곡선의 이러한 구역으로의 펫팅은 상이한 로딩의 분자가 제올라이트 밖으로 수송되는 것으로 나타나는 방식에 대한 기재로서 해석될 수 있다. 이들 펫팅의 로딩-평균 CH<sub>4</sub> 확산도는 약  $15 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 인 것으로 추해졌다. 이 제올라이트로부터 제조된 필름의 단일 성분 PSA 연구는 약 10바(약 10.1MPag) 및 약 22°C의 PSA 시험 조건에서 약  $30 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 더 높은 평균 확산도를 뒷받침하였다. 3개의 선택화된 샘플 모두에서는, ZLC 곡선의 형상이 예측된 이론적인 형태에 매치되었다. 2-메틸 펜탄으로 선택화된 샘플은 약  $2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 약 30°C에서의 CH<sub>4</sub> 확산도를 가졌다. 3-메틸 펜탄을 사용하여 선택화된 DDR 샘플의 반복 측정은 약  $2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  및 약  $2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 약 30°C에서의 CH<sub>4</sub> 확산도를 생성시켰다. 2,5-다이메틸 헥산으로 선택화된 DDR 샘플의 반복 측정은 약  $1.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  및 약  $1.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 약 30°C에서의 CH<sub>4</sub> 확산도를 생성시켰다.

[0145] 실시예 3. 250°C보다 높은 온도에서 고농도의 일-분지된 알кан에 단기 노출시키는 것에 의한 DDR 필름의 선택화

[0146] 실시예 3은 흡착제를 상 또는 상으로 조립되고 변동 흡착 유닛 내에서 접촉기에 사용되는 구성요소 내로 혼입시킨 후에 흡착제를 차단제 화합물에 노출시킴을 포함한다.

[0147] 본 실시예는, 이 DDR 결정의 배치가 더 넓은 입자 크기 분포를 가졌다는 점에서, 실시예 1 및 2에서의 배치와는 상이한 DDR 결정의 배치를 사용하였다. 이 DDR 결정 배치는 또한 약 13μm의 특징적인 치수 및 약  $12 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 약 30°C에서의 ZLC에 의해 측정된 CH<sub>4</sub> 확산도를 가졌다.

[0148] 독터 블레이드를 사용하여 콜로이드성 실리카 결합제와 DDR 결정의 슬러리로부터 약 200 μ 두께의 필름을 캐스팅하여, 이들을 접착력을 개선하기 위해 지르코니아 박층(<25 μ)으로 미리 코팅된 편평한 연마된 강판에 도포하였다. 도포한 다음, 판을 약 150°C로 가열하여 코팅을 경화시켰다. 빈 공극이 경화된 필름의 약 30% 미만을 점유한 것으로 평가되었고, DDR의 질량은 결합제 질량의 >15배였다. 강판은 폭이 약 1.9인치, 길이가 약 5인치였다. 블레이드 공정에서는, 판 상의 필름의 폭이 약 1.6인치이도록 판의 가장자리에 표시를 하였다. 판의 코팅되지 않은 가장자리를 사용하여 단일 보충 압력 변동 흡착 유닛에 설치될 수 있는 셀 내로 판을 밀봉시켰다. 판을 셀 내로 밀봉한 후에, 필름 상부의 왼쪽에 있는 유동 채널은 두께가 약 250 μ 이었다.

[0149] 먼저 실온(약 20 내지 25°C) 및 약 50°C에서 단일 성분 압력 변동 흡착 실험을 수행하여, 합성된 상태의 필름의 수송 특성을 특징화시켰다. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 및 He를 사용하여 각 온도에서 개별적인 실험을 수행하였다. 각각의 실험에서는, 흡착제를 주기적으로 약 125psig(약 863kPag)로 가압하고 약 25psig(약 170kPag)로 압력 해제시켰다. 주기적인 정상상태 작동이 달성된 후 측정을 수행하였다. 약 150psig(약 1.0Mpag)로 가압되고 팩킹으로 채워진(온도 변화를 완화시킴) 탱크를 약 25psig(약 170kPag)의 압력에서 흡착제를 보유하는 셀로 연결하는 밸브를 개방함으로써 가압을 수행하였다. 약 0.25초 후, 밸브를 닫았는데, 이 때 탱크 압력은 약 125psig(약 863kPag)로 떨어졌고, 셀 압력은 약 125psig(약 863kPag)로 높아졌다. 탱크 및 셀 압력 및 온도의 실제 상승 및 하락의 정확한 측정치를, 비-흡착 기체(즉, He)를 사용한 시스템의 거동의 측정치와 함께 사용하여, 흡착제에 의해 전달된 몰수 및 흡수된 몰수를 추론하였다. 셀을 약 30초동안 밀봉시켜, 흡착제에 의해 흡수되는 몰수에서의 시간 의존적인 변화를 생성시킬 수 있는 임의의 느린 흡착 공정을 모니터링하였다. 밀봉된 셀 압력 및 온도에서의 변화의 정확한 측정치를, 비-흡착 기체(즉, He)를 사용하는 시스템의 거동의 측정치와 함께 사용하여, 시간 의존적인 로딩 변화를 정량화하였다. 이어, LDF 어림을 이용하여, 임의의 관찰된 변화를 유효 확산 계수로 전환시켰다. 이 유형의 분석이 수행될 수 있는 최단 시간 규모는 약 0.25 내지 0.5초이다. 이는 측정

될 수 있는 유효 확산 계수의 상한을 제공하였다. 셀을 밀봉된 상태로 약 30초간 유지시킨 후, 원래 약 1psig(약 7kPag)인 압력 해제 탱크로의 밸브를 약 10초간 개방하였다. 이 시간 동안, 셀 및 압력 해제 탱크의 압력이 약 25psig(약 170kPag)로 평형화되었다. 10초간의 압력 해제 후, 압력 해제 탱크와 셀 사이의 밸브를 닫고, 새로운 사이클을 개시하도록 기다리면서 셀을 약 10초간 더 밀봉하였다. 각각의 후속 사이클은 처음과 동일한 밸브 시간을 가졌다. 각 사이클 개시 전에, 공급 탱크 및 압력 해제 탱크의 압력을 재설정하였다.

[0150] PSA 측정에서, CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>는 0.25초 미만에 완전히 평형화된 것으로 밝혀졌다. 이로써, 이들의 확산 계수는 너무 빨라서 측정할 수가 없었으며, 합성된 상태의 필름에서의 DDR 결정의 유효 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 확산 계수에 약  $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 하한을 제공하였다. CH<sub>4</sub>를 사용한 경우에는, 압력이 LDF 물질 전달 계수를 사용하여 대략 팅팅될 수 있는 방식으로 셀 내에서 변화하였다. 실온 실험의 LDF로부터 유추될 수 있는 유효 CH<sub>4</sub> 확산 계수는 약  $35 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 였다. 이는 약 30°C에서의 ZLC 측정치보다 대략 3배 더 커졌다. ZLC는 저압 측정이고, 유효 확산 계수는 압력 의존성일 수 있는 것으로 알려져 있다.

[0151] 합성된 상태의 필름에서 확산 계수를 측정한 후, 필름을 단일 보충 PSA 유닛으로부터 제거하고, 실시예 2에 기재된 것과 매우 유사한 절차를 이용하여 3-메틸 펜탄을 사용하여 선택화시켰다. 강판을 함유하기에 충분히 큰 오토클레이브에서 약 700psig(약 4.8Mpag) 및 약 290°C에서 약 96시간동안 선택화를 수행하였다.

[0152] 선택화 후, 필름을 단일 보충 PSA 유닛 내로 재로딩하고 재측정하였다. CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>가 합성된 상태의 필름과 동일한 방식으로 0.25초 미만에 완전히 평형화된 것으로 밝혀졌다. 이로써, 선택화 공정으로부터 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 확산 계수의 검출가능한 속도 변화를 없앴다. LDF 팅팅으로부터 결정된 메탄 확산 계수는 실온 및 50°C 모두에서 약 4.2의 계수만큼 하락하였다. 실온에서, 3-메틸 펜탄 선택화된 DDR에서의 유효 CH<sub>4</sub> 확산 계수는 약  $8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 였다.

[0153] 실시예 4. 250°C보다 높은 온도에서 고농도의 선형 알칸에 단기 노출시키는 것에 의한 DDR 결정의 선택화

[0154] 본 실시예는 실시예 2의 DDR 물질 및 선택화 공정을 이용하였다. 약 700psig(약 4.8Mpag) 및 약 290°C에서 약 3시간동안 n-옥탄으로 선택화시키면 DDR 결정중 4중량%보다 큰 n-옥탄 로딩을 생성시킴을 발견하였다. 이 로딩은 n-옥탄에 대해 예측된 q<sub>s</sub>의 약 75%보다 크고, 바람직하지 못하게 큰 것이었다. 2시간보다 긴 노출 시간동안 n-헥산 및 n-헵탄으로 선택화시킨 경우에도 유사한 결과가 발견되었다. 노출 시간을 단축함으로써 로딩을 감소시킬 수 있음을 입증하기 위하여, 약 700psig(약 4.8Mpag) 및 약 290°C에서 약 0.75시간동안 n-헥산으로 선택화를 수행하였다. 약 0.75시간의 선택화 후에, 로딩이 약 1.25중량%인 것으로 밝혀졌다. 샘플 상에서 ZLC 측정을 수행하였으며, 메탄 확산도가 ZLC에 의해 검출될 수 있는 수준 미만으로 떨어진 것을 발견하였다. ZLC 곡선은 기기 정밀도에 밀접하게 일치하였고, CH<sub>4</sub> 확산도가 약  $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  미만으로 떨어진 것으로 추정되었다.

[0155] 실시예 5. 250°C보다 높은 온도에서 고농도의 메틸-분지된 1급 알콜에 단기 노출시키는 것에 의한 DDR 결정의 선택화

[0156] 본 실시예는 실시예 2의 DDR 물질 및 선택화 공정을 이용하였다. 실시예 2와 유사하게, 메틸-분지된 1급 알콜이 DDR 내로 확산될 수 있을 것으로 선형적으로 예측되지 못했다.

[0157] 선택화된 DDR 결정에서의 메틸-분지된 1급 알콜의 흡수의 TGA 연구는 아래 표 2에 요약된다. 이를 TGA 연구 모두에서, 우세한 중량 손실은 약 400°C 부근에서 일어났다. 이는 DDR과 메틸-분지된 1급 알콜 사이의 일부 유형의 화학적 결합을 나타내었다. 메틸-분지된 1급 알콜이 DDR 결정의 하이드록실에 수반된 결합 및 다른 결합과 반응한 것으로 가설이 세워졌다. DDR 및 메틸-분지된 1급 알콜 선택화된 DDR의 NMR 연구는 이 가설을 뒷받침하였다. 이러한 반응은 선택화의 안정성을 향상시킨다.

표 2

선택화 분자	온도 (°C)	압력 (psig)	노출 시간 (시간)	TGA에서의 중량 손실(중량%)	선택화 분자의 로딩(중량%)
선택화 분자 없이 처리	290	700	40	0.3	0.0
2-메틸-1-프로판올	270	700	14	0.9	0.6

2-메틸-1-펜탄올	270	700	15	1.5	1.2
2-메틸-1-부탄올	270	700	14	1.3	1.0

[0159] 메틸-분지된 1급 알콜 선택화로부터의 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 수송에 대한 영향을 결정하기 위하여, 동적(ballistic) 크로마토그래피 절차를 이용하였다. 이 방법에서는, 흡착제 약 5 내지 15mg을 직경 약 1mm 및 길이 약 1.5cm의 셀에 로딩하였다. 이어, 약 5 내지 40SCCM의 유속 및 약 1바g(약 100kPag) 내지 약 5바g(약 500kPag)의 압력에서 셀을 통해 기체를 유동시킬 때 셀로의 연결이 임의의 상당한 수력학적 혼합을 야기하지 않도록 하는 방식으로 셀을 크로마토그래피 유닛에 로딩하였다. 데이터를 해석할 수 있기 위하여, 셀을 통한 유동을 본질적으로 "플러그 유동(plug flow)"인 것으로 추정해야만 했다. 측정을 개시하기 전에, 유동하는 헬륨 또는 유동하는 질소 중에서 흡착제를 약 70°C 내지 약 225°C에서 컨디셔닝시켰다.

[0160] 수송을 결정하기 위하여, 약 0.25초보다 빠른 시간 응답을 갖는 질량 분광계를 사용하여 셀로부터 흘러나오는 CO<sub>2</sub> 또는 CH<sub>4</sub> 농도의 변화를 측정하였다. 수송을 조사하는데 사용되는 기체는 He중 약 1 내지 20%의 CH<sub>4</sub> 또는 He중 약 1 내지 20%의 CO<sub>2</sub>의 혼합물이었다. 본 실시예에서는, 조사 기체가 He중 약 10%의 CH<sub>4</sub> 및 He중 약 10%의 CO<sub>2</sub>였다. 실험 개시시, He를 약 5cm<sup>3</sup>/분 또는 약 25cm<sup>3</sup>/분으로 셀을 통해 유동시켰다. 밸브를 배치하였고, 조사 기체를 He와 동일한 속도로 셀을 통해 유동시켰다. 소정 시간 후, 밸브를 다시 배치하고 헬륨을 원래 유속으로 셀을 통해 유동시켰다. 설비 디자인에서는, 밸브를 배치할 때 유입 스트립의 속도를 대략 일정하게 유지하는 것이 중요하였다. 이를 수행하는 몇 가지 방법이 있는데, 그중 하나는 셀로부터 셀과 대략 동일한 수력학적 저항성을 갖는 "모조" 경로로의 유입 밸브 변동 유동을 갖는 것이었다. 이 경우, He 및 조사 기체는 항상 유동되었고, 셀을 통한 유동으로부터 "모조" 유동 경로를 통한 유동으로 변동되었다.

[0161] CH<sub>4</sub>에 대한 수송의 분석중 다수는 최단 약 6초의 시간으로부터 발생되었는데, 이 시간동안 조사 기체가 셀을 통해 유동하였다. 샘플을 통한 조사 기체 유동에 대해 연구된 다른 시간은 약 30초, 약 1분 및 약 2분이었다. 약 5cm<sup>3</sup>/분 및 약 25cm<sup>3</sup>/분에서의 결과의 차이를 이용하여, CO<sub>2</sub>가 셀을 통해 통과하기 전에 흡착제와 완전히 평형화되었는지의 여부를 평가하였다. 데이터의 분석은 또한 블랭크 셀의 시간 응답 기록에 의존하였다.

[0162] 동적 크로마토그래피를 이용하여, 2-메틸-1-프로판을 선택화된 샘플을 통한 수송을 기본 DDR의 수송과 비교하였다. CO<sub>2</sub>의 경우에는, 2-메틸-1-프로판을 선택화된 샘플과 기본 DDR에서 매우 유사한 별도의 전진이 있었다. 전면의 형상 및 위치는 최고 유속에서 조차도 CO<sub>2</sub>가 샘플과 완전히 평형화되었음을 나타내는 방식으로 유속에 따라 조정되었다. 완전한 평형상태에 대해 예측된 바와 같이, 셀을 통해 기체가 유동되는 시간을 약 6초에서 약 30초로 변화시킨 것은 전진 전면의 특성을 변화시킨 것으로 보이지 않았다. 이는 선택화된 DDR 샘플 및 기본 DDR 샘플에서의 CO<sub>2</sub> 확산 계수가 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s보다 크다는 것을 나타내었다. 선택화된 DDR 샘플과 기본 DDR 샘플의 CH<sub>4</sub> 측정치를 비교하면, 선택화로부터의 CH<sub>4</sub> 확산에서의 변화의 추정치를 제공하였다. 모델링 및 직접 비교는 둘 다, 2-메틸-1-프로판을 선택화가 2.5 이상의 계수만큼 유효 CH<sub>4</sub> 확산 계수를 감소시켰음을 나타내었다.

[0163] 실시예 3의 방법 및 물질을 사용하는 DDR 필름의 2-메틸-1-프로판을 선택화의 영향에 대해서도 유사한 결론이 도출되었다. 약 700psig(약 4.8Mpag) 및 약 290°C에서 약 44시간동안 2-메틸-1-프로판으로 선택화된 필름은 CO<sub>2</sub>에 대해 관찰된 속도에 큰 영향을 주지 않으면서 CH<sub>4</sub> 확산 계수를 약 3배 감소시켰다.

[0164] 실시예 6. 250°C보다 높은 온도에서 고농도의 2급 알콜에 단기 노출시키는 것에 의한 DDR 결정의 선택화

[0165] 본 실시예는 실시예 2의 DDR 물질 및 선택화 공정을 이용하였다. 선택화된 DDR 결정 중 2급 알콜의 흡수의 TGA 연구는 표 3에 요약되어 있다. 메틸-분지된 1급 알콜을 사용한 선택화와 유사하게, 우세한 중량 손실은 약 400°C 부근에서 일어났다. 이는 DDR과 2급 알콜 사이에서의 일부 유형의 화학적 결합을 나타내었다. 2급 알콜이 DDR 결정의 하이드록실에 수반된 결합 및 다른 결합과 반응하는 것으로 가설이 세워졌다. 이러한 반응은 선택화의 안정성을 향상시키는 것으로 밝혀졌다.

표 3

선택화 분자	온도 (°C)	압력 (psig)	노출 시간 (시간)	TGA에서의 중량 손실(중량%)	선택화 분자의 로딩(중량%)
선택화 분자 없이 처리	290	700	40	0.3	0.0
2-프로판올	270	700	15	0.7	0.4
2-부탄올	270	700	14	1.8	1.5
2-펜tan올	270	700	14	0.5	0.2
2-헥산올	270	700	14	0.6	0.3
2-헵tan올	270	700	14	0.7	0.4

[0166] 동적 크로마토그래피를 이용하여, 2-헥산올 선택화된 샘플을 통한 수송을 기본 DDR의 수송과 비교하였다. 연구 결과, 유효  $\text{CH}_4$  확산 계수가 10보다 큰 계수만큼 하락한 반면,  $\text{CO}_2$  수송은 거의 변화를 나타내지 않은 것으로 밝혀졌다.

[0167] 실시예 7. 250°C보다 높은 온도에서 고농도의 2급 알콜에 단기 노출시키는 것에 의한 DDR 필름의 선택화

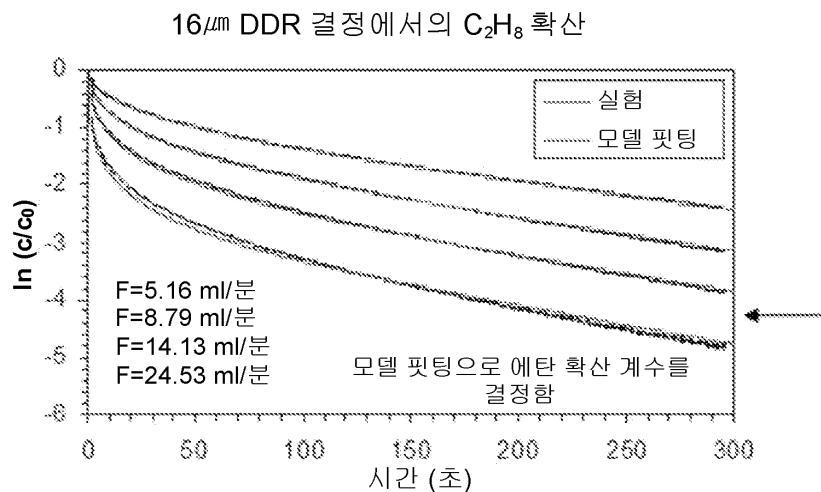
[0168] 본 실시예는 실시예 3의 DDR 물질과 선택화 공정을 이용하였다. 단일 성분 PSA 측정을 이용하여, 약 700psig (약 4.8MPag) 및 약 290°C에서 약 44시간동안 2-헥산올로 선택화시킨 전 및 후에 약 250  $\mu$  두께의 DDR 필름에서 수송을 평가하였다. 선택화 전 및 후에 취해진  $\text{CO}_2$  측정치의 비교는,  $\text{CO}_2$  속도에 검출될만한 변화가 없음을 보여주었다. PSA 응답의 분석은, 선택화되지 않은 DDR 필름 및 2-헥산올 선택화된 DDR 필름에서의 유효  $\text{CO}_2$  확산 계수에 약  $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 하한을 부여하였다.  $\text{CH}_4$ 를 사용하는 경우에는, LDF 물질 수송 계수를 사용하여 대략 펫팅될 수 있는 방식으로 셀 내에서 압력을 변화시켰다. 2-헥산올 선택화된 DDR 필름 상에서의 실온 실험의 LDF 분석으로부터 추출된 DDR의 유효  $\text{CH}_4$  확산 계수는 약  $2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 였다. LDF 분석은, 2-헥산올 활성화된 DDR 필름에서의 유효  $\text{CH}_4$  확산 계수가 선택화되지 않은 필름에서의 계수보다 약 15배 더 작음을 보여주었다.

[0169] 추가적인 단일 성분 PSA 측정을 이용하여, 약 700psig(약 4.8MPag) 및 약 290°C에서 약 44시간동안 2-옥탄올로 선택화시킨 전 및 후에 약 250  $\mu$  두께의 DDR 필름에서 수송을 평가하였다. 선택화 전 및 후에 실온에서 취해진  $\text{CO}_2$  측정치의 비교는,  $\text{CO}_2$  속도에 검출될만한 변화가 없음을 보여주었다. PSA 응답의 분석은, 선택화되지 않은 DDR 필름 및 2-옥탄올 선택화된 DDR 필름에서의 유효  $\text{CO}_2$  확산 계수에 약  $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 하한을 부여하였다.  $\text{CH}_4$ 를 사용하는 경우에는, LDF 물질 수송 계수를 사용하여 대략 펫팅될 수 있는 방식으로 셀 내에서 압력을 변화시켰다. 2-옥탄올 선택화된 DDR 필름 상에서의 실온 실험의 LDF 분석으로부터 추출된 DDR의 유효  $\text{CH}_4$  확산 계수는 약  $0.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 였다. LDF 분석은, 2-옥탄올 선택화된 DDR 필름에서의 유효  $\text{CH}_4$  확산 계수가 선택화되지 않은 필름에서의 계수보다 100배 이상 더 작음을 보여주었다.

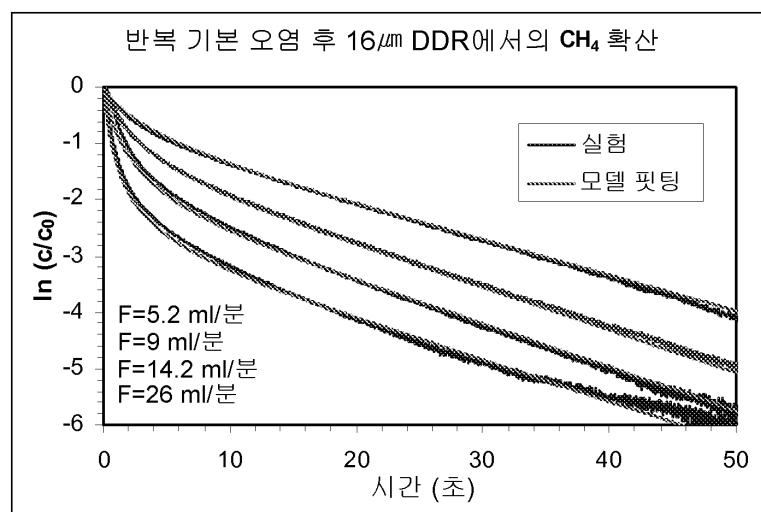
[0170] 본 발명을 특정 실시양태 면에서 기재하였으나, 본 발명은 그렇게 한정되지 않는다. 특정 조건 하에서의 작동에 적합한 변화/변경은 당 업자에게 명백함이 분명하다. 그러므로, 하기 특허청구범위에서는 이러한 모든 변화/변경의 포함이 본 발명의 진정한 원리/영역에 속하는 것으로 해석하고자 한다.

## 도면

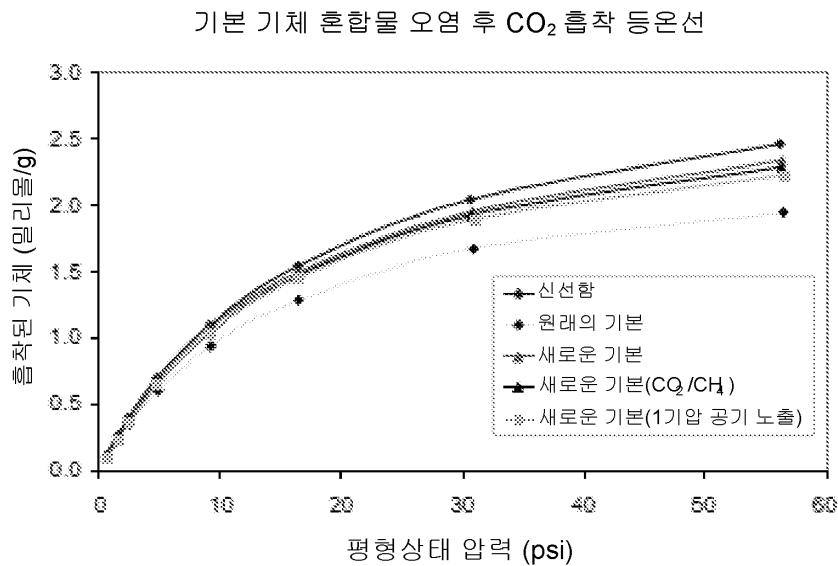
### 도면1



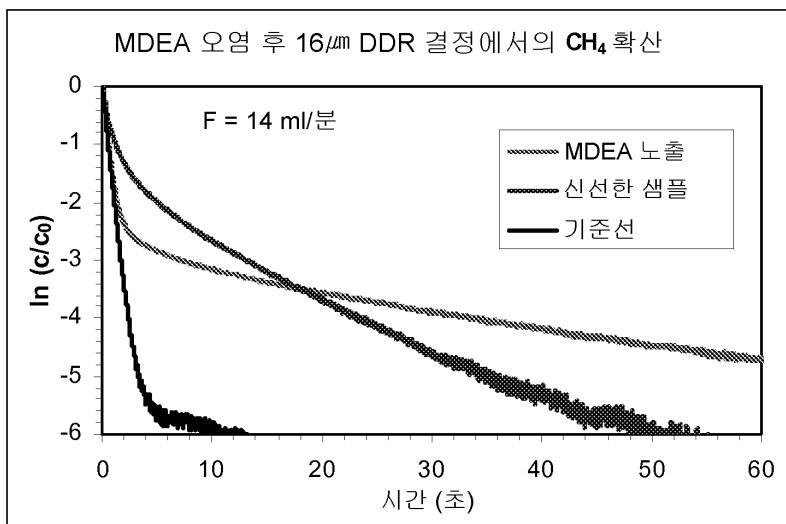
### 도면2



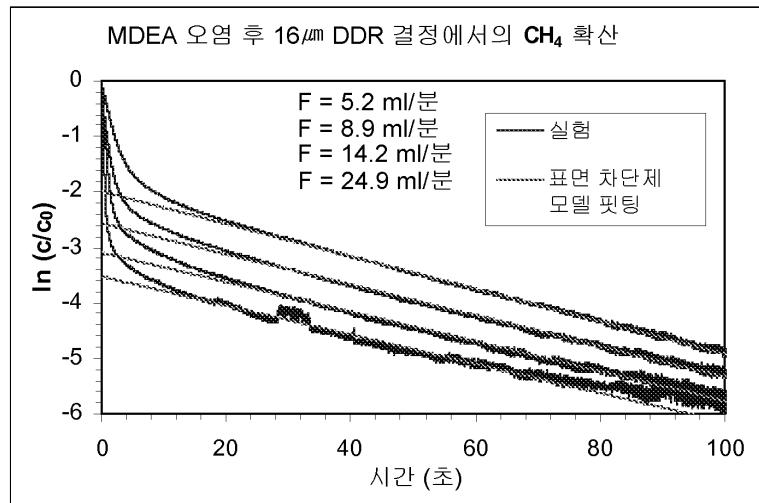
## 도면3



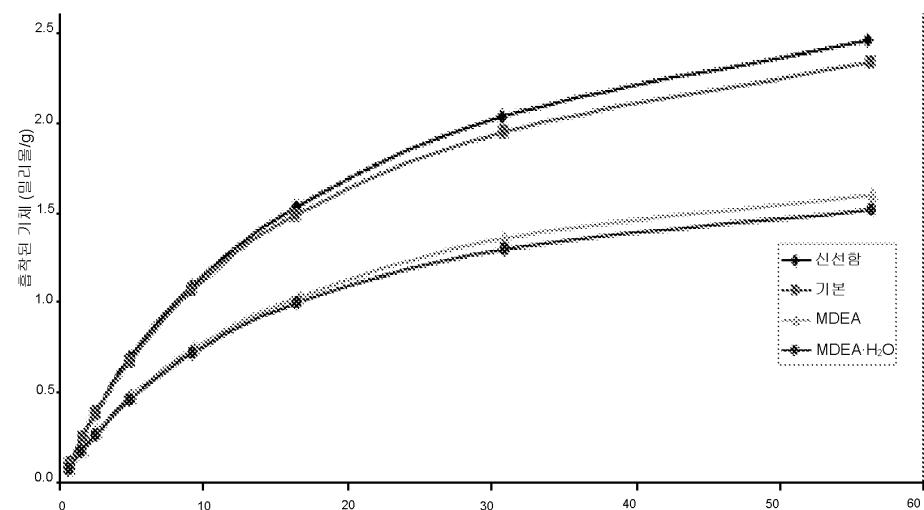
## 도면4



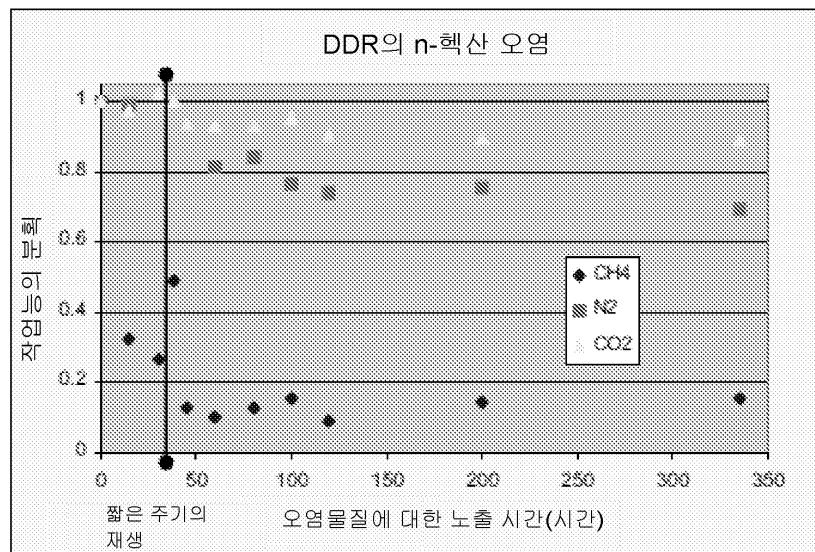
## 도면5



## 도면6



## 도면7



## 도면8

