



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106457127 B

(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201580032830.5

M·帕洛米诺罗卡

(22)申请日 2015.06.19

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 李颖 林柏楠

申请公布号 CN 106457127 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B01D 53/22(2006.01)

P201430935 2014.06.20 ES

B01D 71/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 20/30(2006.01)

2016.12.19

B01J 29/70(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C01B 3/50(2006.01)

PCT/US2015/036601 2015.06.19

C01B 17/16(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C01B 21/04(2006.01)

W02015/196026 EN 2015.12.23

C01B 37/00(2006.01)

(73)专利权人 埃克森美孚研究工程公司

C01B 37/02(2006.01)

地址 美国新泽西州

C01B 39/06(2006.01)

(72)发明人 E·W·小科克兰 P·科图诺夫

C01B 39/08(2006.01)

C·S·保尔 P·I·拉维科维奇

C01B 39/12(2006.01)

Y·王 A·科尔曼卡尼奥斯

(56)对比文件

CN 101065176 A, 2007.10.31,

S·瓦伦西亚瓦伦西亚

审查员 钱林

F·雷伊加西亚 A·坎廷桑斯

权利要求书8页 说明书78页 附图27页

(54)发明名称

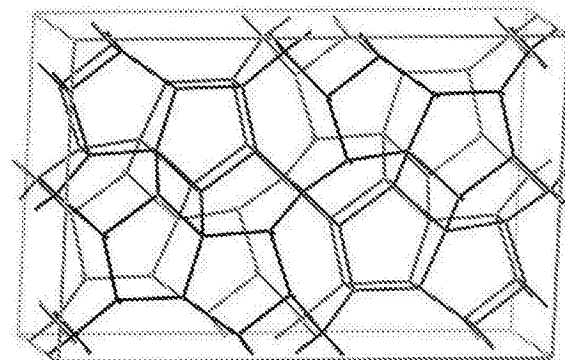
储存和各种转化反应的催化的用途。

使用ITQ-55分离和储存流体

(57)摘要

仅显示四面体原子的ITQ-55的骨架结构
单晶胞，其边缘由灰色方框划定

本发明涉及一种沸石性质的微孔结晶材料，
其在其煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现
为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式： x
 $(M_{1/n}XO_2):y YO_2:g GeO_2:(1-g)SiO_2$ ，其中M选自
 H^+ 、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混
合物，X是至少一种氧化态为+3的化学元素，Y是
至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素， x
取0至0.2之间的值(包括两个端点)， y 取0至0.1
之间的值(包括两个端点)， g 取0至0.5之间的值
(包括两个端点)，其被称作ITQ-55，及其制备方
法。本发明还涉及该沸石性质的结晶材料用于流
体组分的吸附、流体组分的膜分离、流体组分的



[接上页]

(51) Int.Cl.

C01B 39/48(2006.01)

C01C 1/12(2006.01)

(56)对比文件

TW 404850 B,2000.09.11,

US 6734129 B2,2004.05.11,

CN 104487385 A,2015.04.01,

CN 101351257 A,2009.01.21,

1. 一种吸附和储存流体的方法,其包括:

使包含第一流体组分的输入流体料流在第一压力和第一温度下暴露于包含沸石ITQ-55的吸附剂;

使所述吸附剂在第二压力和第二温度下保持一定储存期;

形成包含第一流体组分的吸附产物流体料流;和

收集所述吸附产物流体料流,

其中所述沸石ITQ-55具有通过桥连原子连接的四面体(T)原子的骨架,其中所述四面体原子通过以下表中描述的方式与最近的T原子相连而界定:

ITQ-55四面体原子互连

T 原子

连向:

T1 **T6, T7, T55, T73**

T2 **T3, T5, T9, T56**

T3 **T2, T7, T21, T27**

T4 **T8, T9, T58, T73**

T5 **T2, T8, T52, T59**

T6 **T1, T8, T53, T60**

T7 **T1, T3, T50, T61**

T8 **T4, T5, T6, T51**

T9 **T2, T4, T21, T63**

T10 **T15, T16, T64, T74**

T11 **T12, T14, T18, T65**

T12 **T11, T16, T30, T36**

T13 **T17, T18, T67, T74**

T14 **T11, T17, T43, T68**

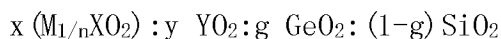
T15 **T10, T17, T44, T69**

T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54
T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39

T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69

T72 **T18, T48, T65, T67**
T73 **T1, T4, T19, T22**
T74 **T10, T13, T28, T31**
T75 **T37, T40, T55, T58**
T76 **T46, T49, T64, T67.**

2. 权利要求1的方法, 其中所述沸石ITQ-55在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式



其中

M选自H⁺、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物,

X是至少一种氧化态为+3的化学元素,

Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素,

x取0至0.2之间的值, 包括两个端点,

y取0至0.1之间的值, 包括两个端点,

g取0至0.5之间的值, 包括两个端点。

3. 权利要求2的方法, 其中x取0的值, y取0的值, 且g取0的值。

4. 权利要求2的方法, 其中a) x取大于0的值, b) y取0的值, c) g取0的值, 或d) 它们的组合。

5. 权利要求1的方法, 其中使所述输入流体料流暴露于吸附剂包括在变动吸附容器中使所述输入流体料流暴露于吸附剂。

6. 权利要求1的方法, 其中第一温度和第二温度相同, 其中第一压力和第二压力相同, 或它们的组合。

7. 权利要求1的方法, 其中形成吸附产物流体料流包括改变所述吸附剂的第二温度。

8. 权利要求1的方法, 其中形成吸附产物流体料流包括使包含第三组分的流体料流暴露于所述包含沸石ITQ-55的吸附剂, 至少一部分第三组分被所述包含沸石ITQ-55的吸附剂吸附。

9. 权利要求1的方法, 其中所述吸附剂在具有大于20埃和小于1微米的直径的孔隙中具有开孔体积的小于20%。

10. 权利要求1的方法, 其中使所述吸附剂在第二压力和第二温度下保持一定储存期包括使所述吸附剂暴露于具有0.1MPaa或更小的第一流体组分的分压的环境。

11. 权利要求1的方法, 其中所述输入流体料流进一步包含第二组分, 所述吸附产物流体料流中第一组分与第二组分的摩尔比大于所述输入流体料流中第一组分与第二组分的摩尔比。

12. 权利要求11的方法, 其中第二流体组分是甲烷、乙烷、甲醇、二甲醚、含有3个或更多个重原子的有机化合物, 或它们的组合。

13. 权利要求12的方法, 其中第一流体组分是CO₂。

14. 权利要求11的方法, 其中第一流体组分是H₂, 且第二流体组分是氮氧化物、硫氧化物、烃、碳氧化物或它们的组合。

15. 权利要求14的方法,其中所述输入流体料流包含合成气。
16. 权利要求1的方法,其中第一流体组分是 H_2 ,且第二流体组分是 H_2S 、 NH_3 或它们的组合。
17. 权利要求1的方法,其中第一流体组分是 CO_2 、 H_2 ,或它们的组合。
18. 权利要求1的方法,其中第一流体组分是乙烯、乙炔、甲醛,或它们的组合。
19. 权利要求1的方法,其中第一流体组分是稀有气体、分子卤素、卤化氢,或它们的组合。
20. 权利要求1的方法,其中第一流体组分是甲烷、乙烯、乙烷、甲醇、二甲醚,或它们的组合。
21. 一种吸附和储存流体的方法,其包括:
 - 使包含第一流体组分的输入流体料流在第一压力和第一温度下暴露于包含沸石ITQ-55的吸附剂;
 - 使所述吸附剂在第二压力和第二温度下保持一定储存期;
 - 形成包含第一流体组分的吸附产物流体料流;和
 - 收集所述吸附产物流体料流,其中所述沸石ITQ-55在合成态下具有包括至少下列角度值 $2\theta(^{\circ})$ 和相对强度(I/I_0)的X-射线衍射图样:

2θ (°)±0.5	强 度 (I/I₀)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

其中I₀是来自被赋值100的最强峰的强度

w是在0至20%之间的弱相对强度，

m是在20至40%之间的平均相对强度，

f是在40至60%之间的强相对强度，

且mf是在60至100%之间的极强相对强度。

22. 权利要求21的方法，其中所述沸石ITQ-55在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式

$x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : g GeO_2 : (1-g) SiO_2$

其中

M选自 H^+ 、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物，

X是至少一种氧化态为+3的化学元素，

Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素，

x取0至0.2之间的值，包括两个端点，

y取0至0.1之间的值，包括两个端点，

g取0至0.5之间的值，包括两个端点。

23. 权利要求22的方法，其中x取0的值，y取0的值，且g取0的值。

24. 权利要求22的方法，其中a) x取大于0的值，b) y取0的值，c) g取0的值，或d) 它们的组合。

25. 权利要求21的方法，其中使所述输入流体料流暴露于吸附剂包括在变动吸附容器中使所述输入流体料流暴露于吸附剂。

26. 权利要求21的方法，其中第一温度和第二温度相同，其中第一压力和第二压力相同，或它们的组合。

27. 权利要求21的方法，其中形成吸附产物流体料流包括改变所述吸附剂的第二温度。

28. 权利要求21的方法，其中形成吸附产物流体料流包括使包含第三组分的流体料流暴露于所述包含沸石ITQ-55的吸附剂，至少一部分第三组分被所述包含沸石ITQ-55的吸附剂吸附。

29. 权利要求21的方法，其中所述吸附剂在具有大于20埃和小于1微米的直径的孔隙中具有开孔体积的小于20%。

30. 权利要求21的方法，其中使所述吸附剂在第二压力和第二温度下保持一定储存期包括使所述吸附剂暴露于具有0.1MPaa或更小的第一流体组分的分压的环境。

31. 权利要求21的方法，其中所述输入流体料流进一步包含第二组分，所述吸附产物流体料流中第一组分与第二组分的摩尔比大于所述输入流体料流中第一组分与第二组分的摩尔比。

32. 权利要求31的方法，其中第二流体组分是甲烷、乙烷、甲醇、二甲醚、含有3个或更多个重原子的有机化合物，或它们的组合。

33. 权利要求32的方法，其中第一流体组分是 CO_2 。

34. 权利要求31的方法，其中第一流体组分是 H_2 ，且第二流体组分是氮氧化物、硫氧化物、烃、碳氧化物或它们的组合。

35. 权利要求34的方法，其中所述输入流体料流包含合成气。

36. 权利要求21的方法，其中第一流体组分是 H_2 ，且第二流体组分是 H_2S 、 NH_3 或它们的组合。

37. 权利要求21的方法，其中第一流体组分是 CO_2 、 H_2 ，或它们的组合。

38. 权利要求21的方法，其中第一流体组分是乙烯、乙炔、甲醛，或它们的组合。

39. 权利要求21的方法，其中第一流体组分是稀有气体、分子卤素、卤化氢，或它们的组合。

40. 权利要求21的方法，其中第一流体组分是甲烷、乙烯、乙烷、甲醇、二甲醚，或它们的

组合。

使用ITQ-55分离和储存流体

发明领域

[0001] 本发明属于沸石性质的微孔结晶材料技术领域,所述材料可用作吸附剂、催化剂或催化组分,用于转化工艺,特别是用于在气相或液相中吸附和分离有机和无机化合物。

[0002] 发明背景

[0003] 沸石是由T04四面体基质形成的微孔结晶材料,所述四面体共享其所有顶点产生含有分子尺寸的通道和/或空腔的三维结构。它们具有可变组成且T通常代表具有形式氧化态+3或+4的原子,例如Si、Ge、Ti、Al、B或Ga。当一些T原子具有小于+4的氧化态时,所形成的晶体基质呈现负电荷,它们借助有机或无机阳离子在通道或空腔中的存在补偿。这些通道和空腔还可能含有有机分子和H₂O,因此,一般而言,沸石的化学组成可由下列经验式表示:

[0004] $x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : z R : w H_2O$

[0005] 其中M是一种或几种电荷为+n的有机或无机阳离子;X是一种或几种三价元素;Y是一种或几种四价元素,通常Si;且R是一种或几种有机物质。尽管借助合成后处理,M、X、Y和R的性质和x、y、z和w的值可变,但沸石(合成态(as is synthesized) 或在其煅烧后)的化学组成具有各沸石及其制备方法特有的范围。

[0006] 具有通道和特定空腔的系统的各沸石的晶体结构产生特征X-射线衍射图样,从而能将它们互相区分。

[0007] 许多沸石已在充当结构导向剂的有机分子存在下合成。充当结构导向剂(SDA)的有机分子通常在它们的组成中含有氮,且它们可以在反应介质中产生稳定的有机阳离子。

[0008] 前体物类在沸石合成过程中的移动可以在羟基和碱性介质存在下进行,所述碱性介质可作为相同SDA的氢氧化物引入,例如在沸石ZSM-5的情况下的四丙基氢氧化铵。氟离子也可充当沸石合成中的移动剂(mobilizing agents),例如在专利EP-T0-337479中描述了在H₂O中在低pH下使用HF作为用于沸石ZSM-5合成的二氧化硅的移动剂。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及被指定为“沸石ITQ-55”的新型沸石性质的微孔结晶材料、其制备方法及其用途。

[0011] ITQ-55 (INSTITUTO DE **TECNOLOGÍA QUÍMICA** number 55)是具有通过桥连原子连接的四面体原子骨架的新型结晶微孔材料,该四面体原子骨架由其骨架中的四面体配位原子之间的互连界定。ITQ-55对于在空气中的煅烧是稳定的,吸收烃并对烃转化具有催化活性。

[0012] 这种材料在其煅烧形式和合成但未煅烧形式下都具有与其它公知沸石材料不同的X-射线衍射图样,该X-射线衍射图样因此是这种材料特征性的。

[0013] 在各种方面中,该材料适用于流体组分的基于选择性吸附的分离。在各种方面中,该材料适用于流体组分的膜分离。在各种方面中,该材料适用于流体组分的储存。在各种方面中,该材料适用于催化有机化合物和/或合成气的转化反应。

[0014] 附图简述

[0015] 图1代表根据实施例2获得的纯硅质ITQ-55材料在合成态(as is synthesized)下

的最特征性峰的X-射线衍射图样。

[0016] 图2代表实施例2的材料在煅烧态下的最特征性峰的X-射线衍射图样。

[0017] 图3代表根据实施例4获得的在其组成中含有Al和Si的ITQ-55材料在合成态下的最特征性峰的X-射线衍射图样。

[0018] 图4代表在根据实施例2获得的在其煅烧形式下的ITQ-55材料中的CO₂/甲烷吸附选择性。选择性表示为由纯气体的等温线获得的吸附容量的比率。

[0019] 图5代表ITQ-55的骨架结构,其仅显示四面体原子。

[0020] 图6是直接由微孔吸附剂形成并含有许多平行通道的整料形式的平行通道接触器的一个实施方案的图示。

[0021] 图7是沿图6的整料的纵轴的截面图示。

[0022] 图8是图7的整料的截面图的放大部分的图示,其显示吸附剂层的详细结构以及占据一些介孔和大孔的封闭剂。

[0023] 图9是涂覆整料形式的平行通道接触器的一个实施方案的另一图示,其中通道壁上涂有吸附剂层。

[0024] 图10是由平行层压片材构成的平行接触器的一个实施方案的图示。

[0025] 图11显示通过测量值测定和通过模拟测定的ITQ-55的晶胞尺寸。

[0026] 图12显示与ITQ-55晶胞中的最小孔径(或孔隙)大小相关的来自分子动力学模拟的附加结果。

[0027] 图13显示ITQ-55晶体在低压下在28℃下的吸附等温线。

[0028] 图14显示在30℃下在扩大的压力范围内对CO₂和N₂的吸附等温线。

[0029] 图15显示对CO₂和N₂的等量吸附热。

[0030] 图16显示ITQ-55在5℃和25℃下以摩尔/千克计的N₂平衡载量。

[0031] 图17显示ITQ-55与沸石5A相比的H₂O平衡载量。

[0032] 图18显示在28℃下对C₂H₄、Ar、Kr和CH₄的吸附等温线。

[0033] 图19显示在1bara (101kPa) 和28℃下甲烷和乙烯的平衡吸附的比较。

[0034] 图20显示在-10℃下在最多10巴(大约1MPaa)下对H₂和在28℃下对CH₄的吸附等温线。

[0035] 图21显示在1巴(101kPa)和30℃下对CO₂、N₂、CH₄和C₂H₄的吸附vs时间平方根。

[0036] 图22显示与对N₂、CO₂、CH₄、C₂H₆和C₂H₄的吸收(uptake) vs时间相关的附加数据。

[0037] 图23A和23B显示ITQ-55晶体的扫描电子显微(SEM)图像。

[0038] 图24和25显示在ITQ-55样品上对CH₄和CO₂(图24)和N₂(图25)的频率响应的动力学研究。

[0039] 图26显示乙烷和乙烯的扩散时间常数的温度依赖性。

[0040] 图27显示在ITQ-55中对CO₂的ZLC结果。

[0041] 图28显示在ITQ-55上对乙炔的计算吸附等温线。

[0042] 实施方案详述

[0043] 本发明首先涉及一种沸石性质的微孔结晶材料,其在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式

[0044] $x(M_{1/n}XO_2):yY_2O_3:gGeO_2:(1-g)SiO_2$

[0045] 其中

[0046] M选自H⁺、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物,优选选自H⁺、至少一种选自碱金属、碱土金属及其组合的电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物,

[0047] X是至少一种氧化态为+3的化学元素,优选选自Al、Ga、B、Fe、Cr及其混合物,

[0048] Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素,优选选自Ti、Sn、Zr、V及其混合物,

[0049] x取0至0.2之间的值,包括两个端点,优选小于0.1,

[0050] y取0至0.1之间的值,包括两个端点,优选小于0.05,

[0051] g取0至0.5之间的值,包括两个端点,优选小于0.33,

[0052] 并且由于该材料在其合成态下具有包括至少表I中所示的角度值 2θ (°) 和相对强度 (I/I_0) 的X-射线衍射图样, I_0 是被赋值100的最高峰的强度:

[0053] 表I

2θ (°)±0.5	强度 (I/I_0)
5.8	w
7.7	w
8.9	w
9.3	mf
9.9	w
10.1	w
13.2	m
13.4	w
14.7	w
15.1	m
15.4	w
15.5	w
17.4	m
17.7	m
19.9	m
20.6	m
21.2	f
21.6	f
22.0	f
23.1	mf
24.4	m
27.0	m

[0055] 其中w是在0至20%之间的相对弱强度,

[0056] m是在20至40%之间的相对中等强度，

[0057] f是在40至60%之间的相对强强度，且

[0058] mf是在60至100%之间的极强相对强度。

[0059] 本发明的沸石性质的微孔结晶材料在煅烧以除去吸留在其内部的有机化合物后具有包括至少表II中所示的角度值 2θ (°) 和相对强度 (I/I_0) 的X-射线衍射图样：

[0060] 表II

2θ (°)±0.5	强度 (I/I_0)
6.2	w
7.8	w
8.0	w
9.8	mf
10.0	m
10.3	w
12.3	w
13.4	w
[0061] 13.7	w
15.0	w
15.2	w
16.8	w
18.1	w
20.1	w
21.3	w
23.5	w
23.9	w
26.8	w

[0062] 其中w、m、f和mf具有上述含义。

[0063] 根据本发明的一个优选实施方案，该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式

[0064] $x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : g GeO_2 : (1-g) SiO_2$

[0065] 其中

[0066] M选自 H^+ 、至少一种电荷为+n的无机阳离子，优选碱金属或碱土金属、碱金属、碱土金属及其组合，

[0067] X是至少一种氧化态为+3的化学元素，选自Al、Ga、B、Fe、Cr及其混合物，

[0068] Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素，选自Ti、Sn、V、Zr及其混合物，

[0069] x取0至0.1之间的值，包括两个端点，

[0070] y取0至0.05之间的值，包括两个端点，

[0071] g取0至0.33之间的值，包括两个端点，

[0072] 且该材料在合成态下具有包括至少上文提到的角度值 2θ ($^{\circ}$) 和相对强度 (表I) 的X-射线衍射图样且这种材料在煅烧态下具有包括至少上文提到的角度值 2θ ($^{\circ}$) 和相对强度 (I/I_0) (表II) 的X-射线衍射图样。

[0073] 根据本发明的一个优选实施方案,该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55是纯二氧化硅材料,即在上文所示通式中,“x”、“y”和“g”取值0。

[0074] 根据本发明的另一优选实施方案,该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55是在上文所示通式中可具有等于0的“x”、等于0的“y”和不同于0的“g”的材料。

[0075] 根据本发明的另一优选实施方案,该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55是这样一种材料,在其通式中:

[0076] X选自Al、Ga、B、Fe、Cr及其组合,

[0077] y取值0,且

[0078] g取值0。

[0079] 根据本发明的另一优选实施方案,该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55是这样一种材料,在其通式中:

[0080] Y选自Ti、Zr、Sn及其组合,

[0081] x取值0,且

[0082] g取值0。

[0083] 根据另一优选实施方案,该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55是这样一种材料,在其通式中:

[0084] X是Al、Ga、B、Fe、Cr及其组合,

[0085] Y是Ti、Zr、Sn及其组合且

[0086] g取值0。

[0087] 在一个特定实施方案中,该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55是这样一种材料,在其通式中:

[0088] X是Al、Ga、B、Fe、Cr及其组合,

[0089] y取值0,且

[0090] g取不同于0并小于0.33的值。

[0091] 另一特定实施方案描述了这样一种沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55,在其通式中:

[0092] Y是Ti、Zr、Sn及其组合,

[0093] x取值0,且

[0094] g取不同于0并小于0.33的值。

[0095] 在另一特定实施方案中,该沸石性质的微孔结晶材料ITQ-55是这样一种材料,在其通式中:

[0096] X是Al、Ga、B、Fe、Cr及其组合,

[0097] Y是Ti、Zr或Sn,且

[0098] g取不同于0并小于0.33的值。

[0099] 该ITQ-55材料的X-射线衍射图样通过使用 $1/8^{\circ}$ 的固定发散狭缝和使用Cu的 $K\alpha$ 辐射的粉末法获得。应记住的是,作为单一或唯一的线对这种沸石样品ITQ-55列举的衍射数

据可以由多个重叠的反射形成,它们在某些条件下,如晶体学变化的差异,可能表现为解析或部分解析的线。通常,晶体学变化可包括晶胞参数中的小变化和/或晶胞对称性中的变化,而结构中不发生变化。因此,峰的位置、宽度和相对强度在特定测量中取决于该材料的化学组成以及水合度和晶体粒度。

[0100] 特别地,当基质仅由硅氧化物构成并在氟阴离子存在下使用季阳离子二铵 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -octamethylo-八氢并环戊二烯-2,5-二铵作为结构导向剂合成时,合成态的ITQ-55沸石表现出如图1中所示的X-射线衍射图样。此图以表III中所示的角度值 2θ (°)和相对强度(I/I₀)为特征,其中w、m、f和mf具有与表I中相同的含义。

[0101] 表III

	2θ (°)±0.5	强度(I/I ₀)
	5.78	w
	7.68	w
	8.91	w
	9.31	mf
	9.93	w
	10.14	w
	13.23	m
	13.42	w
	14.70	w
	15.06	m
	15.40	w
	15.52	w
	16.55	w
	16.84	w
	17.05	w
[0102]	17.40	m
	17.73	m
	18.02	w
	18.60	w
	19.93	m
	20.56	m
	21.17	f
	21.47	m
	21.56	f
	22.01	f
	22.51	w
	22.88	w
	23.14	mf
	24.05	w
	24.42	m
	24.62	w
	25.28	w
	25.49	w

[0103]	26.61	w
	26.95	m
	27.95	w
	28.24	w
	28.59	w
	28.93	w
	29.21	w
	29.68	w

[0104] 上述ITQ-55样品在800℃下煅烧以除去吸留在其内部的有机化合物后的X-射线衍射图样显示在图2中。这一衍射图以表IV中所示的角度值 2θ (°) 和相对强度(I/I₀) 为特征, 其中w、m、f和mf具有与表I中相同的含义。与合成态和煅烧态的沸石ITQ-55对应的X-射线衍射图的比较表明该材料是热稳定的。

[0105] 表IV

	2θ (°)	强度(I/I₀)
[0106]	6.18	w
	7.80	w
	7.98	w
	9.82	mf
	10.02	m
	10.29	w
	12.31	w
	13.35	w
	13.68	w
	14.98	w
	15.22	w
	15.52	w
	16.82	w
	18.09	w
	18.43	w
	20.06	w
	20.81	w

	21.34	W
	21.67	W
	23.45	W
	23.92	W
	24.39	W
[0107]	24.99	W
	26.80	W
	27.48	W
	27.91	W
	28.43	W
	29.61	W

[0108] 如同任何多孔结晶材料,ITQ-55的结构不仅可通过其X-射线衍射图样界定,还可通过其骨架结构,即其骨架中的四面体配位原子之间的互连界定。特别地,ITQ-55具有通过桥连原子连接的四面体(T)原子的骨架,其中该四面体原子骨架通过以表V中给出的方式与最近的四面体(T)原子连接而界定。

[0109] 表V

[0110] ITQ-55四面体原子互连

T 原子	连向:
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
[0111] T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68

	T15	T10, T17, T44, T69
	T16	T10, T12, T41, T70
	T17	T13, T14, T15, T42
	T18	T11, T13, T30, T72
	T19	T24, T25, T37, T73
	T20	T21, T23, T27, T38
	T21	T3, T9, T20, T25
	T22	T26, T27, T40, T73
	T23	T20, T26, T41, T70
	T24	T19, T26, T42, T71
	T25	T19, T21, T43, T68
	T26	T22, T23, T24, T69
	T27	T3, T20, T22, T45
	T28	T33, T34, T46, T74
	T29	T30, T32, T36, T47
	T30	T12, T18, T29, T34
	T31	T35, T36, T49, T74
[0112]	T32	T29, T35, T50, T61
	T33	T28, T35, T51, T62
	T34	T28, T30, T52, T59
	T35	T31, T32, T33, T60
	T36	T12, T29, T31, T54
	T37	T19, T42, T43, T75
	T38	T20, T39, T41, T45
	T39	T38, T43, T57, T63
	T40	T22, T44, T45, T75
	T41	T16, T23, T38, T44
	T42	T17, T24, T37, T44
	T43	T14, T25, T37, T39
	T44	T15, T40, T41, T42
	T45	T27, T38, T40, T57
	T46	T28, T51, T52, T76
	T47	T29, T48, T50, T54
	T48	T47, T52, T66, T72
	T49	T31, T53, T54, T76

	T50	T7, T32, T47, T53
	T51	T8, T33, T46, T53
	T52	T5, T34, T46, T48
	T53	T6, T49, T50, T51
	T54	T36, T47, T49, T66
	T55	T1, T60, T61, T75
	T56	T2, T57, T59, T63
	T57	T39, T45, T56, T61
	T58	T4, T62, T63, T75
	T59	T5, T34, T56, T62
	T60	T6, T35, T55, T62
	T61	T7, T32, T55, T57
	T62	T33, T58, T59, T60
[0113]	T63	T9, T39, T56, T58
	T64	T10, T69, T70, T76
	T65	T11, T66, T68, T72
	T66	T48, T54, T65, T70
	T67	T13, T71, T72, T76
	T68	T14, T25, T65, T71
	T69	T15, T26, T64, T71
	T70	T16, T23, T64, T66
	T71	T24, T67, T68, T69
	T72	T18, T48, T65, T67
	T73	T1, T4, T19, T22
	T74	T10, T13, T28, T31
	T75	T37, T40, T55, T58
	T76	T46, T49, T64, T67 。

[0114] 四面体原子是能够具有四面体配位的那些,包括但不限于锂、铍、硼、镁、铝、硅、磷、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、镓、锗、砷、铟、锡和铋中的一种或多种。

[0115] 本发明的合成多孔结晶材料ITQ-55是具有包含四面体配位原子的8元环的独特一维通道系统的结晶相。

[0116] 除了通过如上表V中的四面体原子互连来描述ITQ-55的结构,可通过其晶胞界定,晶胞是含有该材料的所有结构要素的最小重复单元。ITQ-55的孔隙结构沿直的10-元环通道向下的方向显示在图5中(仅显示了四面体原子)。在图5中存在单个晶胞单元,其边界由方框划定。表VI以埃为单位列出该晶胞中各四面体原子的典型位置。各四面体原子键合到桥连原子上,该桥连原子也键合到相邻四面体原子上。四面体原子是能够具有四面体配位

的那些,包括但不限于锂、铍、硼、镁、铝、硅、磷、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、砷、硒、锡和锑中的一种或多种。桥连原子是能够连接两个四面体原子的那些,其实例包括,但不限于,氧、氮、氟、硫、硒和碳原子。

[0117] 表VI

[0118] ITQ-55结构的四面体(T)原子的位置

[0119] 以埃为单位的值是近似值并且是当T=硅且桥连原子是氧时的典型值

原子	x(Å)	y(Å)	z(Å)
T01	12.759	8.224	8.934
T02	14.059	11.794	0.998
T03	11.771	10.088	13.568
T04	12.623	11.812	5.674
T05	16.530	11.780	2.714
T06	15.245	8.218	7.129
T07	13.401	8.226	11.857
T08	15.507	10.720	5.364
[0120] T09	11.679	11.813	2.804
T10	1.566	1.554	8.934
T11	2.866	5.124	0.998
T12	0.577	3.418	13.568
T13	1.430	5.141	5.674
T14	5.337	5.109	2.714
T15	4.051	1.548	7.129
T16	2.208	1.556	11.857
T17	4.314	4.050	5.364
T18	0.486	5.143	2.804
T19	8.980	8.224	5.550

	T20	7.680	11.794	13.487
	T21	9.968	10.088	0.917
	T22	9.116	11.812	8.811
	T23	5.209	11.780	11.770
	T24	6.495	8.218	7.355
	T25	8.338	8.226	2.627
	T26	6.232	10.720	9.121
	T27	10.060	11.813	11.680
	T28	20.173	1.554	5.550
	T29	18.873	5.124	13.487
	T30	21.162	3.418	0.917
	T31	20.309	5.141	8.811
	T32	16.403	5.109	11.770
	T33	17.688	1.548	7.355
	T34	19.532	1.556	2.627
	T35	17.426	4.050	9.121
	T36	21.253	5.143	11.680
[0121]	T37	8.980	5.116	5.550
	T38	7.680	1.546	13.487
	T39	9.968	3.252	0.917
	T40	9.116	1.529	8.811
	T41	5.209	1.561	11.770
	T42	6.495	5.123	7.355
	T43	8.338	5.115	2.627
	T44	6.232	2.620	9.121
	T45	10.060	1.527	11.680
	T46	20.173	11.786	5.550
	T47	18.873	8.216	13.487
	T48	21.162	9.923	0.917
	T49	20.309	8.199	8.811
	T50	16.403	8.231	11.770
	T51	17.688	11.793	7.355
	T52	19.532	11.785	2.627
	T53	17.426	9.290	9.121
	T54	21.253	8.198	11.680

	T55	12.759	5.116	8.934
	T56	14.059	1.546	0.998
	T57	11.771	3.252	13.568
	T58	12.623	1.529	5.674
	T59	16.530	1.561	2.714
	T60	15.245	5.123	7.129
	T61	13.401	5.115	11.857
	T62	15.507	2.620	5.364
	T63	11.679	1.527	2.804
	T64	1.566	11.786	8.934
[0122]	T65	2.866	8.216	0.998
	T66	0.577	9.923	13.568
	T67	1.430	8.199	5.674
	T68	5.337	8.231	2.714
	T69	4.051	11.793	7.129
	T70	2.208	11.785	11.857
	T71	4.314	9.290	5.364
	T72	0.486	8.198	2.804
	T73	10.870	9.915	7.242
	T74	22.063	3.244	7.242
	T75	10.870	3.426	7.242
	T76	22.063	10.096	7.242

[0123] 在氧的情况下,桥氧也可以连接有氢原子形成羟基(-OH-)。在碳的情况下,该碳也可以连接有两个氢原子形成亚甲基(-CH₂-)。例如,在二磷酸铝MIL-57中存在桥亚甲基。参见:C.Serre,G.Férey,J.Mater.Chem.12,第2367页(2002)。在氮的情况下,氮桥连原子也可以是咪唑阴离子的一部分。例如,在咪唑锌(II)沸石型化合物Zn(mim)₂•2H₂O、Zn(eim)₂•H₂O和Zn(eim/mim)₂•1.25H₂O中存在桥连咪唑(imidazolate)基团。参见:X-C.Huang,Y-Y.Lin,J-P.Zhang,X-M.Chen,Angew.Chem.Int.Ed.45,第1557-1559页(2006)。桥连硫和硒原子已见于UCR-20-23族的微孔材料中。参见:N.Zheng,X.Bu,B.Wang,P.Feng,Science 298,第2366页(2002)。桥连氟原子已见于具有ABW结构类型的氟铍酸锂胼中。参见:M.R.Anderson,I.D.Brown,S.Vilminot,Acta Cryst.B29,第2626页(1973)。由于四面体原子可能由于其它晶体力(例如无机或有机物类的存在)或因四面体和桥连原子的选择而移动,x和坐标位置暗含±1.0Ångström的范围且y和z坐标位置暗含±0.5Ångström的范围。

[0124] 通过在完全连接的三维骨架中连接多个如上定义的晶胞而构建ITQ-55的完整结构。一个晶胞中的四面体原子连接到其所有相邻晶胞中的某些四面体原子上。尽管表V列出

ITQ-55的给定晶胞的所有四面体原子的连接,但这些可以不是连向相同晶胞中的特定原子的连接,而是连向相邻晶胞。表V中列出的所有连接是它们与最近四面体(T)原子连接的方式,无论它们在相同晶胞中还是在相邻晶胞中。

[0125] 尽管表VI中给出的笛卡尔坐标可以精确反映理想化结构中的四面体原子的位置,但可以通过如上表V中所示的骨架原子之间的连接性更精确描述真实结构。

[0126] 描述这种连接性的另一方式是使用如W.M.Meier和H.J.Moock在the Journal of Solid State Chemistry 27,第349页(1979)中用于微孔骨架的配位顺序。在微孔骨架中,各四面体原子 N_0 (T-原子)经由桥连原子(通常氧)连接到 $N_1=4$ 相邻T-原子上。这些相邻T-原子随后连接到下个壳(shell)中的 N_2 T-原子上。第二个壳中的 N_2 原子连接到第三个壳中的 N_3 T-原子上,以此类推。各T-原子仅计数一次,因此例如如果T-原子在4元环中,在第四个壳中, N_0 原子不二次计数,以此类推。使用这种方法,可以对T-原子的4-连接网络的各个独特的T-原子确定配位顺序。下行列出各个壳的最大T-原子数。

[0127] $N_0=1$ $N_1 \leq 4$ $N_2 \leq 12$ $N_3 \leq 36$ $N_k \leq 4 \cdot 3^{k-1}$

[0128] 表VII

[0129] ITQ-55结构的配位顺序

原子		配位顺序									
[0130]	T1	4	10	20	36	54	73	100	135	181	224
	T2	4	9	17	30	53	81	102	123	161	209
	T3	4	10	20	34	52	76	104	133	165	203
	T4	4	11	21	32	49	76	108	141	173	210
	T5	4	12	22	34	46	74	108	144	174	212
	T6	4	10	18	32	56	82	103	128	170	217
	T7	4	10	20	34	54	81	106	134	176	222
	T8	4	10	21	36	54	74	98	131	172	217
	T9	4	11	19	33	57	79	103	136	172	217
	T10	4	9	17	31	51	75	104	133	165	206

[0131] 测定给定结构的配位顺序的一种方式是使用计算机程序zeoTsites测定骨架原子的原子坐标(参见G.Sastre,J.D.Gale,Microporous and mesoporous Materials 43,第27页(2001))。

[0132] 在表VII中给出ITQ-55结构的配位顺序。T原子连接性如表V中所列并仅针对T-原子。桥连原子,如氧通常连接于T-原子。尽管大多数T-原子经桥连原子连接到其它T-原子上,但已认识到,在具有骨架结构的材料的特定晶体中,许多T-原子可以不互相连接。不连接的原因包括,但不限于,位于晶体边缘的T-原子和由例如晶体中的空位造成的缺陷位点。表V和表VII中所列的骨架不以任何方式受其组成、晶胞尺寸或空间群对称性限制。

[0133] 尽管理想化结构仅含4-配位T-原子,但在某些条件下一些骨架原子可以是5-或6-配位的。当该材料的组成主要含有磷和铝T-原子时,这可能例如在水合条件下发生。当这发生时,发现T-原子还可能配位到水分子($-OH_2$)或羟基($-OH$)的一个或两个氧原子上。例如,如A.Tuel等人在J.Phys.Chem.B 104,第5697页(2000)中所述,分子筛AlPO₄-34已知在水合

时将一些铝T-原子的配位从4-配位可逆改变成5-和6-配位。如H.Koller在J.Am.Chem Soc.121,第3368页(1999)中所述,当在氟存在下制备材料以制造具有5-配位T-原子的材料时,一些骨架T-原子也可配位到氟原子(-F)上。

[0134] 其次,本发明涉及合成微孔结晶材料ITQ-55的方法。

[0135] 根据本发明,合成微孔结晶材料ITQ-55的方法可包括一种反应混合物,其至少包括:一种或几种SiO₂源、一种或几种有机阳离子R源、至少一种选自氢氧阴离子、氟阴离子及其组合的阴离子源和水,其在80至200℃的温度下进行加热,并且该反应混合物具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0136] $R^+/SiO_2=0.01-1.0$,

[0137] $OH^-/SiO_2=0-3.0$

[0138] $F^-/SiO_2=0-3.0$

[0139] $(F^-+OH^-)/SiO_2=0.01-3.0$,

[0140] $H_2O/SiO_2=1-50$ 。

[0141] 根据该方法的一个附加的特定实施方案,该反应混合物还可包括一种或多种GeO₂源并且其具有按摩尔比计包括在下列区间之间的组成:

[0142] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$

[0143] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,

[0144] $F^-/(SiO_2+GeO_2)=0.0-3.0$,

[0145] $OH^-/(SiO_2+GeO_2)=0.0-3.0$,

[0146] $(F^-+OH^-)/(SiO_2+GeO_2)=0.01-3.0$

[0147] $H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50$ 。

[0148] 根据该方法的一个附加的特定实施方案,阴离子优选是氟离子且该反应混合物具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0149] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$

[0150] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,

[0151] $F^-/(SiO_2+GeO_2)=0.01-3.0$,

[0152] $H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50$ 。

[0153] 根据该方法的另一附加的特定实施方案,阴离子优选是氢氧根并且反应混合物可具有按摩尔比计在下列区间之间的组成

[0154] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$

[0155] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,

[0156] $OH^-/(SiO_2+GeO_2)=0.01-3.0$,

[0157] $H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50$ 。

[0158] 根据该方法的一个附加的特定实施方案,该反应混合物还可包括一种或多种三价元素X的至少一种来源。

[0159] 在一个特定实施方案中,该反应混合物仅包含:一种或几种SiO₂源、一种或几种三价元素X的至少一种来源、一种或几种有机阳离子R源、至少一种选自氢氧阴离子、氟阴离子及其组合的阴离子源和水,并且其具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0160] $R^+/SiO_2=0.01-1.0$,

- [0161] $X_2O_3/SiO_2=0-0.1$, 不包括值0
- [0162] $OH^-/SiO_2=0-3.0$
- [0163] $F^-/SiO_2=0-3.0$
- [0164] $(OH^-+F^-)/SiO_2=0.0-3.0$, 不包括值0, 且
- [0165] $H_2O/SiO_2=1-50$ 。
- [0166] 根据这一实施方案, 如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源, 该组成按摩尔比计在下列区间之间:
- [0167] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$, 不包括值0
- [0168] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,
- [0169] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2)=0-0.1$, 不包括值0,
- [0170] $OH^-/(SiO_2+GeO_2)=0-3.0$
- [0171] $F^-/(SiO_2+GeO_2)=0-3.0$
- [0172] $(OH^-+F^-)/(SiO_2+GeO_2)=0.0-3.0$, 不包括值0, 且
- [0173] $H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50$ 。
- [0174] 根据另一特定实施方案, 该反应混合物仅包含: 一种或几种 SiO_2 源、一种或几种三价元素X的至少一种来源、一种或几种有机阳离子R源、一种或几种氢氧阴离子源和水, 且其具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:
- [0175] $R^+/SiO_2=0.01-1.0$,
- [0176] $X_2O_3/SiO_2=0-0.1$, 不包括值0,
- [0177] $OH^-/SiO_2=0-3.0$, 不包括值0, 且
- [0178] $H_2O/SiO_2=1-50$ 。
- [0179] 根据这一实施方案, 如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源, 该组成按摩尔比计在下列区间之间:
- [0180] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$, 不包括值0
- [0181] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,
- [0182] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2)=0-0.1$, 不包括值0,
- [0183] $OH^-/(SiO_2+GeO_2)=0-3.0$, 不包括值0, 且
- [0184] $H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50$ 。
- [0185] 根据一个特定实施方案, 该反应混合物仅包含: 一种或几种 SiO_2 源,
- [0186] 一种或几种三价元素X的至少一种来源
- [0187] 一种或几种有机阳离子R源,
- [0188] 一种或几种氟阴离子源, 和
- [0189] 水,
- [0190] 并具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:
- [0191] $R^+/SiO_2=0.01-1.0$,
- [0192] $X_2O_3/SiO_2=0-0.1$, 不包括值0,
- [0193] $F^-/SiO_2=0-3.0$, 不包括值0, 且
- [0194] $H_2O/SiO_2=1-50$ 。
- [0195] 根据这一实施方案, 如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源, 该组成按摩尔比

计在下列区间之间：

[0196] $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0-0.5$, 不包括值0

[0197] $\text{R}^+ / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,

[0198] $\text{X}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, 不包括值0,

[0199] $\text{F}^- / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$, 不包括值0, 且

[0200] $\text{H}_2\text{O} / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 1-50$ 。

[0201] 根据另一优选实施方案, 在上述方法中, 该反应混合物还可包括至少一种不同于Si和Ge的其它四价元素Y的来源。

[0202] 根据一个特定实施方案, 该反应混合物仅包含: 一种或几种 SiO_2 源、一种或几种四价元素Y的至少一种来源、一种或几种有机阳离子R源、至少一种选自氢氧阴离子、氟阴离子及其组合的阴离子源和水, 并且其具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0203] $\text{R}^+/\text{SiO}_2=0.01-1.0$,

[0204] $\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0.1$, 不包括值0,

[0205] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3.0$,

[0206] $\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3.0$

[0207] $(\text{OH}^-+\text{F}^-)/\text{SiO}_2=0-3.0$, 不包括值0, 且

[0208] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50$ 。

[0209] 根据这一实施方案, 如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源, 该组成按摩尔比计在下列区间之间:

[0210] $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0-0.5$, 不包括值0

[0211] $\text{R}^+ / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,

[0212] $\text{YO}_2 / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, 不包括值0,

[0213] $\text{OH}^- / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$,

[0214] $\text{F}^- / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$

[0215] $(\text{OH}^-+\text{F}^-) / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$, 不包括值0, 且

[0216] $\text{H}_2\text{O} / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 1-50$ 。

[0217] 根据该方法的另一特定实施方案, 该反应混合物仅包含: 一种或几种 SiO_2 源、一种或几种四价元素Y的至少一种来源、一种或几种有机阳离子R源、一种或几种氢氧阴离子源和水, 并且其具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0218] $\text{R}^+/\text{SiO}_2=0.01-1.0$,

[0219] $\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0.1$, 不包括值0,

[0220] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3.0$, 不包括值0, 且

[0221] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50$ 。

[0222] 根据这一实施方案, 如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源, 该组成按摩尔比计在下列区间之间:

[0223] $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0-0.5$, 不包括值0

[0224] $\text{R}^+ / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0.01-1.0$,

[0225] $\text{YO}_2 / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-0.1$, 不包括值0,

[0226] $\text{OH}^- / (\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-3.0$, 不包括值0, 且

[0227] $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=1-50$ 。

[0228] 根据该方法的另一特定实施方案,该反应混合物仅包含:一种或几种 SiO_2 源、一种或几种四价元素Y的至少一种来源、一种或几种有机阳离子R源、一种或几种氟阴离子源和水,并且其具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0229] $\text{R}^+/\text{SiO}_2=0.01-1.0$,

[0230] $\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0.1$,不包括值0,

[0231] $\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3.0$,不包括值0,且

[0232] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50$ 。

[0233] 根据这一实施方案,如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源,该组成按摩尔比计在下列区间之间:

[0234] $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0-0.5$,不包括值0

[0235] $\text{R}^+/\text{SiO}_2+\text{GeO}_2=0.01-1.0$,

[0236] $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0.1$,不包括值0,

[0237] $\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3.0$,不包括值0,且

[0238] $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=1-50$ 。

[0239] 根据所述方法的另一特定实施方案,该反应混合物可包括几种三价元素X的一种或几种来源以及一种或几种四价元素的一种或几种来源。

[0240] 根据一个特定实施方案,该反应混合物仅包含:一种或几种 SiO_2 源、一种或几种三价元素X的至少一种来源、一种或几种四价元素Y的至少一种来源和/或几种有机阳离子R源、至少一种选自氢氧阴离子、氟阴离子及其组合的阴离子源和水,并且该反应混合物具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0241] $\text{R}^+/\text{SiO}_2=0.01-1.0$,

[0242] $\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0.1$,不包括值0,

[0243] $\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0.1$,不包括值0,

[0244] $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3.0$

[0245] $\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3.0$

[0246] $(\text{OH}^-+\text{F}^-)/\text{SiO}_2=0-3.0$,不包括值0,且

[0247] $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50$ 。

[0248] 根据这一实施方案,如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源,该组成按摩尔比计在下列区间之间:

[0249] $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0-0.5$,不包括值0

[0250] $\text{R}^+/\text{SiO}_2+\text{GeO}_2=0.01-1.0$,

[0251] $\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0.1$,不包括值0,

[0252] $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0.1$,不包括值0,

[0253] $\text{OH}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3.0$

[0254] $\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3.0$

[0255] $(\text{OH}^-+\text{F}^-)/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3.0$,不包括值0,且

[0256] $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=1-50$

[0257] 根据另一特定实施方案,该反应混合物仅包含:一种或几种 SiO_2 源、一种或几种三

价元素X的至少一种来源、一种或几种四价元素Y的至少一种来源、一种或几种有机阳离子R源、一种或几种氢氧阴离子源和水,并且其具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0258] $R^+/SiO_2=0.01-1.0$,

[0259] $X_2O_3/SiO_2=0-0.1$,不包括值0,

[0260] $YO_2/SiO_2=0-0.1$,不包括值0,

[0261] $OH^-/SiO_2=0-3.0$,不包括值0,且

[0262] $H_2O/SiO_2=1-50$ 。

[0263] 根据这一实施方案,如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源,该组成按摩尔比计在下列区间之间:

[0264] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$,不包括值0

[0265] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,

[0266] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2)=0-0.1$,不包括值0,

[0267] $YO_2/(SiO_2+GeO_2)=0-0.1$,不包括值0,

[0268] $OH^-/(SiO_2+GeO_2)=0-3.0$,不包括值0,且

[0269] $H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50$ 。

[0270] 根据另一特定实施方案,该反应混合物仅包含:一种或几种 SiO_2 源、一种或几种三价元素X的至少一种来源、一种或几种四价元素Y的至少一种来源、一种或几种有机阳离子R源、一种或几种氟阴离子源和水,并且其具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0271] $R^+/SiO_2=0.01-1.0$,

[0272] $X_2O_3/SiO_2=0-0.1$,不包括值0,

[0273] $YO_2/SiO_2=0-0.1$,不包括值0,

[0274] $F^-/SiO_2=0-3.0$,不包括值0且

[0275] $H_2O/SiO_2=1-50$

[0276] 根据这一实施方案,如果向反应混合物中加入至少一种 GeO_2 源,该组成按摩尔比计在下列区间之间:

[0277] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$,不包括值0

[0278] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,

[0279] $X_2O_3/(SiO_2+GeO_2)=0-0.1$,不包括值0,

[0280] $YO_2/(SiO_2+GeO_2)=0-0.1$,不包括值0,

[0281] $F^-/(SiO_2+GeO_2)=0-3.0$,不包括值0,且

[0282] $H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50$ 。

[0283] 根据上述方法,该反应混合物还可包括电荷为+n的无机阳离子M源,M选自 H^+ 、至少一种选自碱金属、碱土金属及其组合的电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物。

[0284] 根据所述方法的一个优选实施方案,阳离子R可以是 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵。一般而言,可以说,该反应混合物可具有按摩尔比计在下列区间之间的组成:

[0285] $GeO_2/SiO_2=0-0.5$,

[0286] $R^+/(SiO_2+GeO_2)=0.01-1.0$,

[0287] $M^{+n}/(SiO_2+GeO_2)=0-1.0$

[0288] $\text{OH}^- / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-3.0$

[0289] $\text{F}^- / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-3.0$

[0290] $(\text{F}^- + \text{OH}^-) / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-3,$

[0291] $\text{X}_2\text{O}_3 / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-0.1,$

[0292] $\text{YO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 0-0.1,$ 且

[0293] $\text{H}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = 1-50。$

[0294] 根据一个特定实施方案,一般而言,导致获得ITQ-55材料的反应混合物的组成可表示为下式,该式具有以摩尔比表示的参数值:

[0295] $r \text{ R}_{1/p}(\text{OH}) : s \text{ M}_{1/n}\text{OH} : t \text{ X}_2\text{O}_3 : u \text{ YO}_2 : v \text{ F} : g \text{ GeO}_2 : (1-g) \text{ SiO}_2 : w \text{ H}_2\text{O}$

[0296] 其中M是一种或几种电荷为+n的无机阳离子;优选碱金属或碱土金属,X是一种或几种三价元素,优选Al、B、Ga、Fe、Cr或它们的混合物;Y是一种或几种不同于Si的四价元素,优选Zr、Ti、Sn、V或它们的混合物;R是一种或多种有机阳离子,p是该阳离子的电荷或阳离子的平均电荷,优选 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -八甲基-八氢并环戊二烯-2,5-二铵;F是一种或多种氟离子源,优选HF、 NH_4F 或两者的混合物,且g、r、s、t、u、v和w的值在下列区间内变化:

[0297] $g = 0-0.5,$ 优选 $0-0.33$

[0298] $r = \text{ROH} / \text{SiO}_2 = 0.01-1.0,$ 优选 $0.1-1.0$

[0299] $s = \text{M}_{1/n}\text{OH} / \text{SiO}_2 = 0-1.0,$ 优选 $0-0.2$

[0300] $t = \text{X}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0-0.1,$ 优选 $0-0.05$

[0301] $u = \text{YO}_2 / \text{SiO}_2 = 0-0.1,$ 优选 $0-0.05$

[0302] $v = \text{F} / \text{SiO}_2 = 0-3.0,$ 优选 $0-2.0$

[0303] $w = \text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1-50,$ 优选 $1-20。$

[0304] 该合成混合物的组分可来自不同来源,根据这些,时间和结晶条件可变。

[0305] 优选,混合物的热处理在110至200℃的温度下进行。可以在静态或在搅拌该混合物下进行反应混合物的热处理。一旦结晶结束,通过过滤或离心分离固体产物并干燥。随后在大于350℃,优选400至1300℃,更优选600至1000℃的温度下的煅烧导致吸留在该沸石内的有机残留物分解和排出,以留下干净的沸石通道。

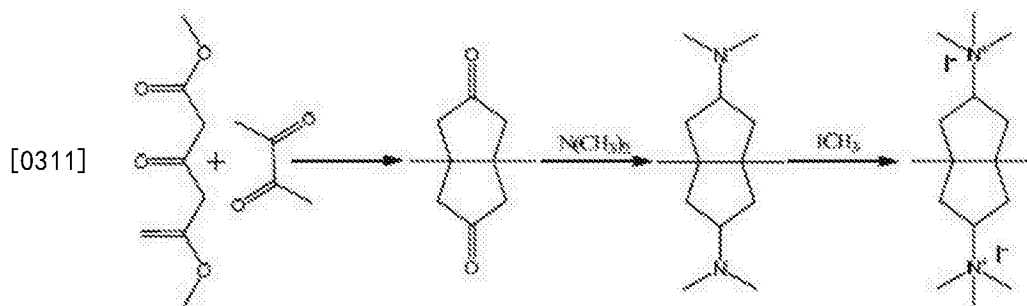
[0306] SiO_2 源可以是例如原硅酸四乙酯、胶体二氧化硅、非晶二氧化硅及其混合物。

[0307] 氟阴离子可用作前体物类的移动剂。氟离子源优选是HF、 NH_4F 或两者的混合物。

[0308] R所代表的有机阳离子优选以氢氧化物,或另外的盐,例如卤化物,和氢氧化物与另外的盐的混合物的形式添加到反应混合物中,即另外可以添加氢氧化物形式或盐形式的碱金属、碱土金属离子或两者的混合物(M)的来源。

[0309] 有机阳离子R优选是 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -八甲基-八氢并环戊二烯-2,5-二铵,并且其优选以选自氢氧化物、另外的盐、和氢氧化物与另外的盐(优选卤化物)的混合物的形式加入。

[0310] 有机阳离子 $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3a, 6a$ -八甲基-八氢并环戊二烯-2,5-二铵根据下述方案中所示的方法合成:



[0312] 在这该方法中,在1,3-丙酮二甲酸二甲酯与2,3-丁二酮之间进行羟醛缩合反应,接着脱羧反应,产生相应的二酮,即3a,6a-二甲基四氢并环戊二烯-2,5(1H,3H)-二酮。在二甲胺存在下和使用氰基硼氢化钠作为还原剂借助还原性胺化反应将该二酮转化成相应的二胺,产生二胺,即 $N^2, N^2, N^5, N^5, 3a, 6a$ -六甲基八氢并环戊二烯-2,5-二胺。这种二胺随后用碘甲烷季铵化,产生 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二碘化物盐。

[0313] 可以将二烷基二碘化铵盐溶解在水中并使用氢氧化物形式的阴离子交换树脂交换为其氢氧化物形式。

[0314] 根据该方法的一个特定实施方案,将添加的无机氧化物总量的0.01至20重量%,优选0.05至10重量%的量的来自本发明的微孔结晶材料ITQ-55作为结晶促进剂添加到该反应混合物中。

[0315] 借助本发明制成的材料也可根据公知技术制丸。

[0316] 本发明还涉及上文所述的和根据上述方法获得的微孔结晶材料的用途。

[0317] 本发明的材料可用作有机化合物的转化工艺中的催化剂或催化剂组分,或用作有机化合物的吸附和分离工艺中的吸附剂。

[0318] 对于其在上述工艺中的用途,优选ITQ-55为其煅烧形式,在其内部没有有机物质。

[0319] 用于这些催化用途的ITQ-55材料可以为其酸性形式和/或与适当的阳离子,如 H^+ 和/或选自碱金属、碱土金属、镧系元素及其组合的电荷为+n的无机阳离子交换。

[0320] 用于吸附/分离工艺的ITQ-55材料可以为其纯硅质形式,即在其组成中不含硅和氧以外的元素。

[0321] 用于吸附/分离工艺的ITQ-55材料可以为二氧化硅-氧化锆形式,即在其组成中不含硅、锆和氧以外的元素。

[0322] 该ITQ-55材料特别适合作在含有 CO_2 和烃的料流中在烃存在下的 CO_2 选择性吸附剂,所述烃优选甲烷、乙烷、乙烯及其组合,以及用作粉状或丸状形式或膜形式的吸附剂。

[0323] 根据一个具体实施方案,该ITQ-55材料可用于 CO_2 和甲烷的分离。

[0324] 根据一个具体实施方案,该ITQ-55材料可用于 CO_2 和乙烷的分离。

[0325] 根据一个具体实施方案,该ITQ-55材料可用于 CO_2 和乙烯的分离。

[0326] 根据另一特定实施方案,该ITQ-55材料特别适用于在含有含1或2个碳原子的烃的气体吸附工艺中分离含有含1或2个碳原子的烃,以及粉状或丸状形式或膜形式的吸附剂。

[0327] 根据一个具体实施方案,该ITQ-55材料用作在乙烷存在下的乙烯选择性吸附剂。

[0328] 根据另一具体实施方案,该ITQ-55材料用作在甲烷存在下的乙烯选择性吸附剂。

[0329] 在说明书和权利要求书通篇中,词语“包括”及其变体无意排除其它技术特征、添

加、组分或步骤。对本领域技术人员而言,本发明的其它目的、优点和特征部分来自说明书,部分来自本发明的实施。

[0330] 分离工艺和使用方法概述

[0331] 在此论述中,流体被定义为气体或液体,包括气体和液体二者的混合物。在此论述中,环境温度通常是指大约1大气压(大约101kPa)的压力和大约20℃的温度。

[0332] 在各种方面中,提供了使用对应于如本文所述的沸石ITQ-55的分子筛吸附和/或分离流体料流,如气体料流、液体料流或对应于气体和液体的混合物的料流的组分的方法。沸石ITQ-55可适用于分离各种小分子和/或稀有气体。在一些温度下,对应于沸石ITQ-55的分子筛可适用于吸附各种小分子,同时减少、最小化或甚至基本消除甲烷和其它含有至少一个甲基的化合物的吸附。例如,沸石ITQ-55可适用于进行分离以将H₂、N₂或CO₂与甲烷分离。根据输入气体的组成和分离工艺过程中的温度和压力,也可以进行各种其它类型的流体分离。

[0333] 沸石ITQ-55的孔隙结构包括8元环通道。该8元环通道在环境温度下包括5.9埃x 2.1埃的孔隙网络中的最小孔隙通道尺寸。这种最小孔隙通道尺寸限制了可有效进入和/或穿过孔隙网络的化合物的类型。但是,提供该最小尺寸的8元环也被认为具有挠性。这种挠性可允许8元环变形,如由于热波动和/或由于在升高的压力下引起的波动,这可造成孔隙通道尺寸的可能的暂时变化。不受制于任何特定理论,但相信,决定孔隙通道的尺寸的8元环的挠性可允许另外调节基于温度和/或压力的各种化合物分离。

[0334] 附加地或替代性地,用于吸附剂结构或膜结构中的ITQ-55晶体的粒度可影响该吸附剂结构或膜结构实施分离的能力。作为一个实例,ITQ-55晶体的粒度可影响存在于吸附剂结构或膜结构的表面和/或内部的“死区”的量。在数学上,具有类似大小的硬球的集合的堆积密度取决于球体的半径。对于硬球的集合,平均半径越大,硬球之间的空间或空隙的尺寸越大。不受制于任何特定理论,但相信,对于具有类似大小的ITQ-55晶体的集合,在晶体密堆积后产生的空隙或死区的尺寸可与平均粒度有关。较小粒度可减少这样的死区,由此提供提高的用于接收要分离的流体组分的孔隙表面积。

[0335] 附加地或替代性地,用于吸附剂结构或膜结构中的ITQ-55晶体的组成可影响吸附剂结构或膜结构实施分离的能力。在一些方面中,可以合成ITQ-55以具有主要由硅和氧构成的骨架结构。在另一些方面中,ITQ-55结构中的一部分骨架原子可以被其它元素替代。例如,骨架结构中的一部分硅可被来自周期表中不同族的原子,如Al、P或B替代。作为另一实例,骨架中的一部分硅可被来自周期表不同行的原子,如Ge或P替代。这样的组成变化可改变晶体结构内的孔隙尺寸和/或改变ITQ-55对一种或多种待吸附的潜在组分的亲合力。孔隙尺寸和/或亲合力的这种改变有可能改进对一种或多种分离类型的选择性(如动力学选择性)。

[0336] 沸石ITQ-55可用于以各种方式分离流体料流(例如气体料流)中的组分。在一些方面中,沸石ITQ-55可用于形成膜结构,以通过在膜的相应侧上形成流体的渗透部分和渗余部分而进行流体组分的分离。沸石ITQ-55例如由于具有允许流体组分穿过该膜的不同选择性可辅助这样的膜分离。

[0337] 在另一些方面中,沸石ITQ-55可用于形成分离容器内的吸附剂结构,从而可通过将一部分流体料流吸附在吸附剂结构内、同时允许剩余流体料流离开该分离容器来实施流

体组分的分离。该吸附剂结构可以由沸石ITQ-55构成,或沸石ITQ-55可形成作为吸附剂结构的一部分的涂层,从而使分子可穿过ITQ-55晶体的孔隙进入下方结构。沸石ITQ-55可辅助使用这样的吸附剂结构进行分离,例如通过提供不同的允许流体组分进入该吸附剂结构的选择性。

[0338] 在再一些方面中,沸石ITQ-55可用作流体储存结构,如储存容器内的储存结构的一部分。在一些方面中储存结构可类似于吸附剂结构。但是,储存结构可以以不同方式使用,以使进入储存结构的气体(或更笼统而言,流体)可长时间停留。该储存结构可以由沸石ITQ-55构成,或沸石ITQ-55可形成储存结构的涂层,以使分子可穿过ITQ-55晶体的孔隙进入该储存结构。沸石ITQ-55可例如由于具有允许流体组分进入该储存结构的不同选择性而辅助使用这样的储存结构的流体组分储存。沸石ITQ-55还有可能例如由于在较高温度下较高和在降低的温度下较低的穿过孔隙网络的传输速率而辅助使用这样的储存结构的流体储存。可以通过决定ITQ-55的最小孔隙尺寸的8元环的挠性来增强在ITQ-55的孔隙内的传输或移动速率的差异。

[0339] 流体组分的分离

[0340] 当流体料流暴露于包括沸石ITQ-55作为结构表面的一部分的膜结构、吸附剂结构、储存结构或其它多孔结构时,如果该流体料流中的一种或多种组分具有足够小的动力学直径,则可发生该流体料流内的组分的选择性分离。

[0341] 一些流体分离可基于这样的事实进行:在暴露条件下,流体的一种组分具有足够小的动力学直径以进入沸石ITQ-55的孔隙,而第二种组分太大以致无法进入孔隙网络。例如,已经确定,具有末端甲基的烃(包括甲烷)和/或其它含有3个或更多碳原子的烃通常具有太大以致在典型环境条件,如大约20℃和大约0.1MPaa下无法进入和/或穿过ITQ-55的孔隙网络的动力学直径。这不同于可进入和/或穿过孔隙网络的具有较小动力学直径的化合物,如H₂或N₂。在这种类型的情况下,可以实施高度选择性的分离,因为进入ITQ-55层的烃量可基本限于在ITQ-55层中的不连续处,如晶体或晶粒边界处的介孔或大孔处进入的烃。

[0342] 另一些类型的分离可依赖于具有足够小的动力学直径以进入和/或穿过ITQ-55的孔隙网络的两种(或更多种)流体组分之间被沸石ITQ-55吸收的差异。在这种情况下,输入流体料流中的组分分离可基于组分动力学分离或平衡分离进行。分离的性质可依赖于例如组分的相对动力学直径和/或组分对ITQ-55的相对亲合力。

[0343] 动力学直径和/或分子亲合力和沸石孔隙网络的尺寸之间的关系可相关的工艺的一个实例是从流体料流中选择性吸附组分。在平衡控制吸附过程中,大部分选择性由吸附剂的平衡吸附性质提供,并且相对于第二组分并,并不有利于第一流体组分在吸附剂的微孔或自由体积中的竞争吸附等温线。在动力学控制的过程中,大部分选择性由吸附剂的扩散性质和竞争吸附组分在微孔和自由体积中的传输扩散系数提供。在一些动力学控制过程中,具有较高扩散率的组分可以比具有较低扩散率的组分优先被吸附。附加地或替代性地,竞争吸附组分对ITQ-55的相对亲合力可以是一个因素,其可能相对于仅基于扩散率预期的选择性改变组分的分离选择性。在使用微孔吸附剂的动力学控制过程中,扩散选择性也可来源于在吸附剂微孔中的扩散差异和/或来源于在构成吸附剂的晶体或粒子中的选择性扩散表面阻力。

[0344] 除非另行指明,本文所用的术语“吸附剂选择性”基于进料流中的组分的摩尔浓度

和在特定系统运行条件和进料流组成下的工艺周期(如变动吸附工艺周期)的吸附步骤过程中被特定吸附剂吸附的各组分的摩尔总数的二元(成对)比较。对于含组分A、组分B以及附加组分的进料,对组分A的“选择性”高于组分B的吸附剂在工艺周期的吸附步骤结束时具有比率: $U_A = (\text{吸附剂中的A的总摩尔数}) / (\text{进料中的A的摩尔浓度})$,其大于比率: $U_B = (\text{吸附剂中的B的总摩尔数}) / (\text{进料中的B的摩尔浓度})$,其中 U_A 是“组分A的吸附吸收”且 U_B 是“组分B的吸附吸收”。因此,对于对组分A/组分B的选择性大于1的吸附剂而言:选择性 $= U_A / U_B$ (其中 $U_A > U_B$)。在进料中的不同组分的比较中,吸附在吸收剂中的总摩尔数与其在进料中的摩尔浓度的比率最小的组分可以被称作变动吸附工艺中的“最轻”组分,而吸附在吸收剂中的总摩尔数与其在进料中的摩尔浓度的比率最大的组分可以被称作“最重”组分。这意味着该最轻组分在吸附步骤过程输出的料流中的摩尔浓度大于该最轻组分在进料中的摩尔浓度。

[0345] 在一些方面中,附加地或替代性地,吸附剂的选择性可基于对两种或更多种流体组分的“动力学选择性”表征。本文所用的术语“动力学选择性”被定义为两种不同物类的单组分扩散系数 D (以 m^2/sec 计)的比率。这些单组分扩散系数也被称作对给定吸附剂及给定纯气体组分测得的传输扩散系数。因此,例如,特定吸附剂对组分A相对于组分B的动力学选择性等于 D_A/D_B 。可以通过吸附材料领域中公知的试验测定材料的单组分扩散系数。测量动力学扩散系数的优选方式是使用Reyes等人在“Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids”,J.Phys.Chem.B.101,第614-622页,1997中描述的频率响应技术。

[0346] 在另一些方面中,附加地或替代性地,吸附剂的选择性可基于对两种或更多种流体组分的“平衡选择性”表征。本文所用的术语“平衡选择性”依据在给定吸附剂对给定纯组分的吸附等温线的线性部分或“Henry's区域”中的单组分在吸附剂中的吸附量(以 $\mu\text{mol/g}$ 计)vs.压力(以torr计)的斜率来定义。此线的斜率在此被称作亨利常数或“平衡吸附斜率”或“H”。“平衡选择性”依据特定吸附剂对进料中的不同组分的亨利常数的二元(或成对)比较确定。因此,例如,特定吸附剂对组分A相对于组分B的平衡选择性为 H_A/H_B 。

[0347] 分子(或原子)的动力学直径、分子(或原子)对ITQ-55的亲合力和沸石孔隙网络的尺寸之间的关系可有关的工艺的另一实例是使用膜从流体料流中选择性分离组分。膜分离可主要基于膜的动力学选择性进行。不同于吸附剂,可以定期或连续除去穿过膜以形成渗透物的任何流体组分。例如,膜的渗透物侧可暴露于吹扫料流。这可以防止组分的浓度在膜的渗透物侧显著积聚,从而增加或最大化有用流体组分从渗余物侧向渗透物侧的传输。

[0348] 除非另行指明,本文所用的术语“膜选择性”基于进料流中的组分的摩尔浓度和在特定系统运行条件和进料流组成下的膜分离过程中穿过膜形成渗透物的这些组分的摩尔总数的二元(成对)比较。对于含组分A、组分B以及附加组分的进料,对组分A的“选择性”高于组分B的膜在膜分离过程中的各种时机和/或在膜分离结束时具有比率: $X_A = (\text{渗透物中的A的摩尔浓度}) / (\text{进料中的A的摩尔浓度})$,其大于比率: $X_B = (\text{渗透物中的B的摩尔浓度}) / (\text{进料中的B的摩尔浓度})$ 。因此,对于具有大于1的对组分A/组分B的选择性的膜而言,选择性可以被定义为选择性 $= X_A / X_B$ (其中 $X_A > X_B$)。

[0349] 分子(或原子)的动力学直径、分子(或原子)对ITQ-55的亲合力和沸石孔隙网络的尺寸之间的关系可相关的工艺的再一实例是流体组分的储存。在储存情况中,如果要储存的流体组分作为该流体组分的基本纯料流的一部分暴露于储存(吸附剂)结构时,组分的动

力学直径和/或组分对ITQ-55的相对亲和力可能不那么重要,只要该组分可进入孔隙网络。但是,如果要储存的流体组分作为多组分料流的一部分引入,装载于储存结构的能力可依赖于该储存结构对所需组分的(动力学或平衡)选择性。另外,在储存期间,改变该储存结构的储存条件的能力可有益于将流体组分保留在储存结构内,如通过降低或最小化该组分在储存期间离开该储存结构的能力。

[0350] 基于沸石ITQ-55的孔隙网络中的最小8元环尺寸,在环境条件(即20℃和0.1MPaa)下可使用该沸石吸附和/或分离的流体组分可对应于具有相对较小的动力学直径,如大约0.40纳米或更小或大约0.38纳米或更小的动力学直径的组分。分子(和稀有气体原子)的下列名单提供了可使用沸石ITQ-55吸附和/或分离的组分的名单。下列名单无意穷举。该名单大致基于先前对所列组分测定的动力学直径的值。要指出,许多这些先前测定的值基于球形分子的假设。因此,下列名单中显示的顺序不一定对应于实际动力学选择性。例如,H₂O和H₂的动力学直径的文献值类似,H₂O有时具有如该名单中所示的较小动力学直径。但是,在实践中,在一些吸附和/或分离条件下H₂可能在动力学上优先吸附。

[0351] 下列分子和原子在动力学直径上通常小于甲烷:He、H₂O、H₂、Ne、N₂O、NO、HCl、Cl₂、CO₂、C₂H₂、Ar、NO₂、O₂、Br₂、HBr、NH₃、H₂S、SO₂、CS₂、Kr、N₂、CO。除这一名单外,要指出,也可通过沸石ITQ-55吸附和/或分离具有比甲烷大的表观动力学直径(在假设球形分子下)的乙烯和甲醛。要指出,乙烯和甲醛实际上是平面分子,因此假设球形分子较不适当。类似地,球形分子假设不太适合代表乙炔之类的分子。不受制于任何特定理论,但认为,由于甲烷分子的大致球形(基于四面体对称性),甲烷沿甲烷的任意轴的动力学直径接近0.38纳米或0.40纳米。相反,乙炔、乙烯和甲醛之类分子的动力学直径被认为随分子取向而变。因此,尽管乙烯和甲醛的表观动力学直径(在假设球形分子下)可能大于甲烷,但适当取向的乙烯或甲醛分子可表现出更小的动力学截面,这可允许这些分子进入ITQ-55孔隙网络。

[0352] 在一些方面中,可能理想的是使用沸石ITQ-55吸附和/或分离组分,其中沸石ITQ-55可提供组分之间的足够选择性。例如,ITQ-55的使用可提供至少大约5或至少大约10或至少大约20或至少大约30的第一流体组分/第二流体组分选择性,不管是用于吸附或用于经膜分离。

[0353] 可实施的分离(经由吸附或膜分离)的实例包括,但不限于:

[0354] a) CO₂和/或CO与烃、醇和/或其它具有三个或更多个重(非氢)原子的有机化合物的分离,如CO₂和/或CO与甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、天然气、烟道气、液化天然气或它们的组合的分离。由于ITQ-55对烃的低或最低吸附,这种分离可以在任何方便的条件下进行,只要温度低到足以基本将烃的吸附减至最低。

[0355] b) CO₂和/或CO与氮气的分离。任选地,这种分离可以在低于(或明显低于)0℃的温度下和在低至中等压力下进行以进一步改进在动力学分离条件或平衡分离条件下的分离选择性。

[0356] c) 乙烯、甲醛和/或乙炔与具有三个或更多个重(非氢)原子的有机化合物的分离。由于ITQ-55对较大的烃和/或有机化合物的低或最低吸附,这种分离可以在任何方便的条件下进行,只要温度低到足以基本将较大的烃和/或有机化合物的吸附减至最低。

[0357] d) 乙炔与乙烯、甲烷和/或乙烷的分离。

[0358] e) 从烟道气中分离NO₂和/或SO₂。烟道气可含有各种烃。由于ITQ-55对烃的低或最

低吸附,这种分离可以在任何方便的条件下进行,只要温度低到足以基本将烃的吸附减至最低。

[0359] f) NO_2 与 SO_2 的分离。这种分离可任选在环境温度或更高温度下以动力学分离或平衡分离的形式进行。或者,该分离可以在低于环境温度的温度下进行。

[0360] g) HCl 、 HBr 、 Cl_2 和/或 Br_2 与其它组分的分离。

[0361] h) N_2 与甲烷、天然气、液化天然气(C_2+)、其它烃和/或其它具有三个或更多个重原子(即非氢原子)的有机化合物的分离。由于ITQ-55对烃的低或最低吸附,这种分离可以在任何方便的条件下进行,只要温度低到足以基本将烃的吸附减至最低。附加地或替代性地,该分离可以基于动力学选择性在任何方便的运行条件下进行。这不同于 N_2 与烃或有机化合物的传统分离方法,因为传统方法通常涉及在低温条件下分离。要指出,对于天然气, N_2 、 H_2S 和/或 CO_2 与天然气的分离可以在天然气液化之前进行、在天然气液化之后进行,或它们的组合。

[0362] i) O_2 与 N_2 或空气的分离。这种分离可任选在环境温度或更高温度下以动力学分离或平衡分离的形式进行,或任选在低于环境温度的温度下进行。在一些方面中,分离条件可不同于 O_2 与 N_2 或空气的传统分离方法,因为传统方法通常涉及在低温条件下分离。

[0363] j) 合成气分离。一个实例是甲烷与其它合成气组分,如 CO 、 CO_2 和 H_2 的分离,这可通过ITQ-55对甲烷的降低或最小化的吸附促进。另一实例是 H_2 与其它合成气组分的分离,由于 H_2 的小动力学直径,这可任选以动力学分离进行。任选地,可以从合成气中分离水(如通过降低温度从而以液体形式分离水)以改进用于形成 H_2 产物料流的选择性。

[0364] k) CO 与甲烷和/或其它化合物的分离。由于ITQ-55对烃的低或最低吸附,与典型的烃和/或有机化合物的分离可以在任何方便的条件下进行,只要温度低到足以基本将烃的吸附减至最低。

[0365] l) H_2 与水、烃、 N_2 、 CO_2 、 NH_3 、 CO 、其它气体组分,或它们的组合的分离。

[0366] m) He 与水、烃、天然气、 N_2 、 CO_2 、 CO 、其它气体组分,或它们的组合的分离。

[0367] n) Ne 、 Ar 和/或 Kr 与空气和/或其它气体组分的分离。

[0368] o) NH_3 与具有更大动力学直径和/或更低ITQ-55亲合力的组分的分离。

[0369] p) CO_2 与甲烷和天然气进料流中的其它更高分子量烃的分离。

[0370] q) H_2O 与甲烷和天然气进料流中的其它更高分子量烃的分离。

[0371] r) N_2 与甲烷和天然气进料流中的其它更高分子量烃的分离。

[0372] s) H_2O 、 N_2 ,或它们的组合与甲烷和天然气进料流中的其它更高分子量烃的分离。

[0373] t) H_2S 与甲烷和天然气进料流中的其它更高分子量烃的分离。

[0374] u) CS_2 和/或 COS 与具有更大动力学直径的组分的分离。

[0375] v) 甲醇和/或二甲醚与更高分子量烃和有机化合物的分离。

[0376] w) 甲醇和/或二甲醚与甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和/或甲醛的分离。

[0377] x) 甲烷或乙烷与更高分子量烃和有机化合物的分离。

[0378] y) H_2S 和/或 H_2O 与甲烷和/或其它更高分子量烃和/或其它具有三个或更多个重(非氢)原子的有机化合物的分离。

[0379] 吸附剂分离(包括变动(Swing)加工)

[0380] 气体分离(或其它流体分离)在各种工业中是重要的并通常可通过使气体混合物

流经吸附剂实现,所述吸附剂相对于该混合物的较不易吸附的组分优先吸附更易吸附的组分。变动吸附 (Swing adsorption) 是有商业价值的分离技术的一个实例,如变压吸附 (PSA) 或变温吸附 (TSA)。PSA 工艺依赖于在压力下流体倾向于吸附在微孔吸附剂材料的孔隙结构内或聚合物材料的自由体积内的事实。压力越大,吸附越多流体。当压力降低时,流体被释放或解吸。PSA 工艺可用于分离混合物中的流体,因为不同流体倾向于在不同程度上填充吸附剂的微孔或自由体积。如果气体混合物 (例如天然气) 在压力下穿过含有与甲烷相比会被更多氮气填充的聚合物或微孔吸附剂的容器,一部分或所有氮气会留在吸附剂床中,离开该容器的气体富集甲烷。当吸附剂床达到其吸附氮气的容量的极限时,其可通过减压再生,由此释放吸附的氮气。其随后准备好用于另一周期。

[0381] 另一重要的流体分离技术是变温吸附 (TSA)。TSA 工艺也依赖于在压力下流体倾向于吸附在微孔吸附剂材料的孔隙结构内或聚合物材料的自由体积内的事实。当提高吸附剂的温度时,流体被释放或解吸。通过周期性变动吸附剂床的温度,TSA 工艺在与选择性吸收流体混合物中的一种或多种组分的吸附剂一起使用时可用于分离混合物中的流体。

[0382] 除压力和/或温度变动以形成吸附产物流外,可通过使吸附剂暴露于置换流体料流中来促进吸附产物流的形成。在通过从进料流中选择性吸附组分来进行分离后,可以至少部分通过用具有更高吸附亲合力的另一流体组分置换选择性吸附的组分来解吸该选择性吸附的组分。该另一流体组分可以被称作置换流体组分。任选地,该置换流体组分可容易地与选择性吸附的组分分离,如通过冷凝和/或相分离。

[0383] 用于 PSA 系统的吸附剂通常是极多孔材料,由于它们的大表面积而被选用。典型的吸附剂是活性炭、硅胶、氧化铝和沸石。在一些情况下,可使用聚合物材料作为吸附剂材料。尽管吸附在微孔材料的内表面上的流体可能由仅一个分子,或最多几个分子厚的层构成,但几百平方米/克的表面积能在气体中吸附显著部分的吸附剂重量。选择性填充吸附剂的微孔或开放体积的分子物类通常被称作“重”组分,不选择性填充吸附剂的微孔或开放体积的分子物类通常被称作“轻”组分。

[0384] 在本发明的实践中可以使用各种类型的变动吸附。这样的变动吸附工艺的非限制性实例包括变温吸附 (TSA) 和各种类型的变压吸附工艺,包括传统变压吸附 (PSA) 和部分变压 (partial pressure swing) 或置换吹扫吸附 (PPSA) 技术。这些变动吸附工艺可以以快速循环进行,在这种情况下它们被称作快速循环变温吸附 (RCTSA)、快速循环变压吸附 (RCPSA) 和快速循环部分变压或置换吹扫吸附 (RCPPSA) 技术。术语变动吸附工艺应意在包括所有这些工艺 (即 TSA、PSA、PPSA、RCTSA、RCPSA 和 RCPPSA), 包括这些工艺的组合。这些工艺要求气体混合物与固体吸附剂材料的有效接触。

[0385] 尽管在本发明的实践中可以使用任何合适的吸附剂接触器,包括传统吸附剂接触器,但一些方面中可以使用结构化平行通道接触器。平行通道接触器的结构,包括在其上承载吸附剂或其它活性材料的固定表面,可提供优于之前的传统气体分离方法,如含有吸附剂珠粒或挤出吸附剂粒子的容器的显著益处。借助平行通道接触器,在变动吸附工艺中实现的轻组分 (即不优先吸附的组分) 的总回收率可以为引入该工艺的轻组分含量的大于大约 80 体积%或大于大约 85 体积%或大于大约 90 体积%或大于大约 95 体积%。轻组分的回收率被定义为产物流中的轻组分的时间平均摩尔流速除以进料流中的轻组分的时间平均摩尔流速。类似地,重组分 (即优先吸附的组分) 的回收率被定义为产物流中的重组分的

时间平均摩尔流速除以进料流中的重组分的时间平均摩尔流速。

[0386] 通道,有时也被称作“流道”、“流体流道”或“气体流道”是接触器中允许气体或其它流体流过的路径。通常,流道提供相对较低的流体阻力以及相对较高的表面积。流道长度应该足以提供至少取决于流体速度和表面积/通道体积比的传质区。该通道优选构造成使通道中的压降最小化。在许多实施方案中,在接触器的第一末端进入通道的流体流部分不与在第一末端进入另一通道的任何其它流体部分连通直至这些部分在离开第二末端后重组。重要的是通道均一以确保完全利用基本所有通道并基本同等地包含传质区。如果存在过度的通道不一致性,生产率和气体/流体纯度均受损。如果一个流道大于相邻流道,可能发生过早的产物穿透(break through),这导致产物气体的纯度降低到不可接受的纯度水平。此外,在大于大约50个循环/分钟(cpm)的循环频率下运行的装置需要比在较低每分钟循环数下运行的装置更高的流道均一性和更低的压降。此外,如果经过该床发生太大压降,不容易实现较高循环频率,例如在大于100cpm级别的循环频率。

[0387] 平行通道接触器的尺寸和几何形状可以是适用于变动吸附工艺设备的任何尺寸或几何形状。几何形状的非限制性实例包括:各种成型整料,其具有许多从整料一端延伸到另一端的基本平行通道;许多管件;吸附剂片材的堆叠层,在各片材之间具有和没有间隔物;多层螺旋卷、中空纤维束以及基本平行的实心纤维的束。可以将吸附剂涂布到这些几何形状上,或这些形状在许多情况下可以直接由吸附剂材料及合适的粘合剂形成。直接由吸附剂/粘合剂形成的几何形状的一个实例是沸石/聚合物复合材料挤出成整料。直接由吸附剂形成的几何形状的另一实例是由沸石/聚合物复合材料制成的挤出或纺成中空纤维。用吸附剂涂布的几何形状的一个实例是用微孔、低介孔吸附剂膜,如沸石膜涂布的薄平钢板。直接形成或涂布的吸附剂层可以本身结构化成为相同或不同的吸附剂材料的多个层。在经此引用并入本文的美国专利申请公开No.2006/0169142中教导了多层吸附剂片材结构。

[0388] 可以考虑沿流道的压降来计算流道的尺寸。流道优选具有大约5至大约1,000微米,优选大约50至大约250微米的通道间隙。在一些RCPSA用途中,在将吸附剂片材层压在一起时形成流道。通常,用于RCPSA用途的吸附剂层压材料具有大约0.5厘米至大约10厘米,更通常大约10厘米至大约1米的流道长度和大约50至大约250微米的通道间隙。所述通道可含有间隔物或充当间隔物的网。对于层压吸附剂,可以使用间隔物,其是划定吸附剂层压材料之间的间距的结构或材料。可用于本发明的间隔物类型的非限制性实例是由尺寸精确的塑料、金属、玻璃或碳网;塑料膜或金属箔;塑料、金属、玻璃、陶瓷或碳纤维和线;陶瓷柱;塑料、玻璃、陶瓷或金属球或盘;或它们的组合构成的那些。吸附剂层压材料已用于在最多至少大约150cpm的PSA循环频率下运行的装置。流道长度可能与循环速度相关。在较低循环速度,如大约20至大约40cpm下,流道长度可以等于或长于1米,甚至直至大约10米。在大于大约40cpm的循环速度下,通常降低流道长度并可以为大约10厘米至大约1米不等。较长流道长度可用于较慢循环PSA工艺。快速循环TSA工艺往往比快速循环PSA工艺慢,因此此类较长流道长度也可用于TSA工艺。

[0389] 在各种方面中,吸附剂接触器可含有极低体积分数的开放介孔和大孔。例如,吸附剂接触器,如结构化床吸附剂接触器可以在介孔和大孔尺寸范围的开孔中含有其孔隙体积的小于大约20体积%或小于大约15体积%或小于大约10体积%或小于大约5体积%。介孔被IUPAC定义(和在本文中被定义)为具有在20至500埃尺寸范围内的尺寸的孔隙。大孔在本

文中被定义为具有大于大约500埃和小于大约1微米的尺寸的孔隙。要指出,接触器内的允许进料气体(或流体)料流暴露于接触器的流道在尺寸上可通常大于大约1微米,因此不被视为大孔体积的一部分。开孔被定义为未被封闭剂占据并能够基本非选择性地被气体混合物的组分占据的介孔和大孔。如下所述的不同试验方法可用于根据接触器的结构测量接触器中的开孔的体积分数。

[0390] 用于测定接触器的开放介孔和大孔的体积分数的优选试验如下所述并涉及被接触器吸附的可凝蒸气的等温线的分析。在试验温度下具有大于大约0.1torr的蒸气压的液体是可用于产生可凝蒸气的材料。在大约20℃,水、己烷、三甲基苯、甲苯、二甲苯和异辛烷具有足够高的蒸气压以使它们可用作可凝蒸气。在等温线的吸附分支中,毛细凝结使空的微孔、介孔和大量空的大孔体积被液体填充。在解吸过程中,被液体填充的微孔、介孔和大孔被排空。公知的是,在等温线的吸附和解吸分支之间存在滞后。吸附等温线的详细分析部分依赖于本领域技术人员公知的Kelvin方程。该详细分析提供结构化吸附剂中的介孔和大孔体积分数的测量和在一定程度上提供开放介孔和大孔的尺寸分布。

[0391] 尽管通过上述试验程序测定接触器的开孔体积,但可以使用扫描电子显微术进一步证实样品中的介孔和大孔的相对体积。当使用扫描电子显微术时,应将接触器的表面以及截面成像。

[0392] 开放介孔和大孔体积包括未被任选封闭剂填充并且是非选择性的并因此能够基本被气体混合物的所有组分占据的所有介孔和大孔的体积分数。在本发明的实践中可用的封闭剂的非限制性实例包括可填充开放介孔和大孔空间但仍允许分子传输到选择性吸附剂中的微孔中的聚合物、微孔材料、固体烃和液体。当封闭剂是聚合物或液体时,优选的是封闭剂的分子尺寸足够大以使其不会显著侵入吸附剂的微孔,但不会大到不填充介孔和大孔。当使用固体封闭剂时,该固体的粒度大于吸附剂中的任何选择性微孔,但小于介孔和大孔。因此该封闭剂可进入介孔和大孔而不显著堵塞或填充该吸附剂中可能存在的微孔。

[0393] 封闭剂填充吸附剂的开放介孔和大孔以致吸附剂的开放介孔和大孔的体积分数符合上述要求。可用作封闭剂的聚合物的非限制性实例包括聚酰亚胺、聚砜和有机硅橡胶。可用作封闭剂的液体的非限制性实例包括胺、芳族化合物如1,3,5三甲基苯和支化饱和烃如七甲基壬烷,以及具有在大约5至大约60范围内的碳数的液体烃。当使用液体封闭剂时,有利的是用该液体封闭剂饱和或几乎饱和进料气体。固体封闭剂的非限制性实例包括烃,如蜡,和具有在10-1000范围内的碳数的那些。在本发明的实践中可用的微孔材料的非限制性实例包括微孔碳和具有比本发明的选择性结构化吸附剂大的孔隙尺寸的沸石。用封闭剂配制的吸附剂的一个实例是二氧化硅或氧化铝结合的沸石层,沸石粒子之间的间隙中大约30%介孔和大孔体积被液体填充,因此基本所有空隙被液体填充(即该层中的总所得大孔率和介孔率小于大约20%)。在一些情况下,封闭剂形成连续网络并且该吸附剂是具有嵌在封闭剂内的微孔材料的复合结构。这种结构的一个非限制性实例是沸石/聚合物复合材料,其中该聚合物是连续的并且该复合材料在开放介孔和大孔中具有小于大约20体积%。

[0394] 也可以使用填充大孔的介孔材料配制吸附剂以减少总空隙或开放体积。此类结构的一个实例是大约30体积%的大孔被介孔溶胶凝胶填充以使所得介孔和大孔体积小于大约20体积%的吸附剂。

[0395] 可以使用包含ITQ-55的吸附剂结构的工艺的一个实例是变动吸附工艺。变动吸附

工艺可包括吸附步骤,接着解吸步骤以回收吸附的组分。在吸附步骤的过程中,选择性吸附“重”组分,弱吸附(即“轻”)组分穿过该床以形成产物气体。可以同时除去两种或更多种污染物,但为方便起见,要通过选择性吸附除去的组分将以单数表示并且被称作污染物或重组分。在变动吸附工艺中,使气态混合物经过第一容器中的第一吸附床并且富集轻组分的产物料流离开该床,其贫含污染物或重组分(它们保持吸附在该床中)。在预定时间后或在观察到污染物或重组分穿透时,将气态混合物流切换到第二容器中的第二吸附床以继续纯化。在第二床用于吸附的同时,通过减压从第一吸附床中除去吸附的污染物或重组分。在一些实施方案中,该减压伴随着气体逆流以助于解吸重组分。随着容器中的压力降低,之前吸附在该床中的重组分逐渐解吸到富集重组分的产物料流中。当解吸完成时,可以用惰性气体料流,例如氮气或纯化的工艺气体料流吹扫吸附剂床。也可以使用温度高于工艺进料流的吹扫料流促进吹扫。

[0396] 在第二床中的穿透点之后和在已再生第一床以使其再次准备好用于吸附之后,将气态混合物流切换回第一床,并再生第二床。总循环时间是从在第一循环中最初将气态混合物导入第一床时到在下一个循环中(即在第一床的单次再生后)最初将气态混合物导入第一床时的时长。当吸附时间短但解吸时间长时,除第二容器外第三、第四、第五等容器的使用可用于提高循环时间。

[0397] 在一些方面中,RCPSA工艺可用于分离。RCPSA的总循环时间可以小于大约30秒,优选小于大约15秒,更优选小于大约10秒,再更优选小于大约5秒,再更优选小于大约1秒。此外,快速循环变压吸附单元可以使用显著不同的吸附剂,例如但不限于结构化材料,如整料、层压材料和中空纤维。

[0398] 吸附剂接触器可任选含有蓄热(thermal mass)(传热)材料以助于控制该接触器的吸附剂在变压吸附工艺的吸附步骤和解吸步骤的过程中的加热和冷却。吸附过程中的加热由进入吸附剂的分子的吸附热造成。该任选蓄热材料也有助于控制接触器在解吸步骤的过程中的冷却。蓄热材料可并入接触器的流道中、并入吸附器本身中或作为流道壁的一部分并入。当其并入吸附剂中时,其可以是遍布吸附剂层各处的固体材料或其可作为层包括在吸附剂内。当其作为流道壁的一部分并入时,将吸附剂沉积或形成到该壁上。在本发明的实践中可以使用任何合适的材料作为蓄热材料。此类材料的非限制性实例包括金属、陶瓷和聚合物。优选金属的非限制性实例包括钢合金、铜和铝。优选陶瓷的非限制性实例包括二氧化硅、氧化铝和氧化锆。在本发明的实践中可以使用的优选聚合物的一个实例是聚酰亚胺。根据在吸附步骤的过程中要限制的升温的程度,所用蓄热材料的量可以为接触器的微孔吸附剂的质量的大约0至大约25倍。接触器中的蓄热材料量的优选范围是接触器的微孔吸附剂的质量的大约0至5倍。蓄热材料量的更优选范围是微孔吸附剂材料的质量的大约0至2倍,最优选是接触器的微孔材料的质量的大约0至1倍。

[0399] 通过从流道到吸附剂中的传质速率表征变动吸附工艺的总吸附速率。合意的是脱除的物类(即重组分)的传质速率足够高以在该工艺中利用吸附剂的大部分体积。由于该吸附剂从气体料流中选择性除去重组分,吸附剂层的低效利用可降低轻组分的回收率和/或降低轻产物料流的纯度。使用本文所述的吸附剂接触器,可以配制具有低的介孔和大孔体积分数的吸附剂以在重组分的吸附和解吸中有效利用吸附剂的在微孔范围内的大部分体积。实现其的一种方式提供厚度基本均匀的吸附剂,其中通过重组分的传质系数和该工

艺的吸附和解吸步骤的时间设定吸附剂层的厚度。可以由吸附剂厚度的测量或由其制造方式评估厚度均匀性。优选的是吸附剂的均匀性使得其厚度的标准偏差小于平均厚度的大约25%。更优选,吸附剂厚度的标准偏差小于平均厚度的大约15%。甚至更优选,吸附剂厚度的标准偏差小于平均厚度的大约5%。

[0400] 这些传质速率常数的计算是本领域普通技术人员公知的并且也可以由本领域普通技术人员由标准测试数据推导。经此引用并入本文的D.M.Ruthven&C.Thaeon, Performance of a Parallel Passage Absorbent Contactor, Separation and Purification Technology 12(1997) 43-60阐明了吸附剂的厚度、通道间隙和该工艺的循环时间如何影响传质的许多方面。也经此引用并入本文的授予Moreau等人的美国专利No.6,607,584描述了计算给定吸附剂的这些传递速率和相关系数的细节和用于传统PSA的试验标准组合物。

[0401] 图6是直接由微孔吸附剂及粘合剂形成并含有许多平行通道的整料形式的平行通道接触器的图示。可以直接通过挤出法形成多种多样的整料形式。圆柱形整料1的一个实例示意性显示在图6中。圆柱形整料1含有许多平行流道3。这些流道3可具有大约5至大约1,000微米,优选大约50至大约250微米的通道间隙,只要给定接触器的所有通道具有基本相同尺寸的通道间隙。可以形成具有各种形状 of 通道,包括但不限于圆形、正方形、三角形和六边形。通道之间的空间被吸附剂5占据。如所示,通道3占据整料体积的大约25%,吸附剂5占据整料体积的大约75%。吸附剂5可占据整料体积的大约50%至大约98%。吸附剂的有效厚度可以由吸附剂5和通道结构占据的体积分数定义:

[0402] 吸附剂有效厚度 = $1/2 \text{ 通道直径} \times (\text{吸附剂的体积分数}) / (\text{通道的体积分数})$

[0403] 对于图6的整料,吸附剂的有效厚度为进料通道的直径的大约1.5倍。当通道直径为大约50至大约250微米时,在并非整个接触器都由吸附剂构成的情况下,吸附剂层的厚度优选为大约25至大约2,500微米。对于50微米直径的通道,吸附剂层的厚度的优选范围是大约25至大约300微米,更优选范围是大约50至大约250微米。图7是沿纵轴的截面图,其显示延伸整料长度的进料通道3,流道壁完全由吸附剂5及粘合剂形成。将图7的进料通道3和吸附剂层5的小截面的放大示意图显示在图8中。吸附剂层由微孔吸附剂或聚合物粒子7;充当散热物(heat sinks)的固体粒子(蓄热材料)9;封闭剂13和开放介孔和微孔11构成。如所示,微孔吸附剂或聚合物粒子7占据吸附剂层的体积的大约60%且蓄热材料的粒子9占据体积的大约5%。对于这种组合物,空隙(流道)是被微孔吸附剂或聚合物粒子占据的体积的大约55%。微孔吸附剂5或聚合物粒子7的体积可以为吸附剂层的体积的大约25%至吸附剂层的体积的大约98%。在实践中,用于控制热的固体粒子9的体积分数为吸附剂层的体积的大约0%至大约75%,优选大约5%至大约75%,更优选大约10%至大约60%。封闭剂13填充所需量的在粒子之间留下的空间或空隙以使吸附剂层5中的开放介孔和大孔11的体积分数小于大约20%。

[0404] 当整料用于依赖动力学分离(主要扩散控制)的气体分离工艺时,微孔吸附剂或聚合物粒子7有利地基本尺寸相同。各个微孔吸附剂或聚合物粒子7的体积的标准偏差优选小于用于动力学控制工艺的平均粒子体积的100%。在一个更优选的实施方案中,各个微孔吸附剂或聚合物粒子7的体积的标准偏差小于平均粒子体积的50%。可以通过用于合成粒子的方法控制沸石吸附剂的粒度分布。也可以使用如重力沉降塔之类的方法按尺寸分离预合

成的微孔吸附剂粒子。也可以有利的是,在平衡控制的分离中使用大小均匀的微孔吸附剂或聚合物粒子。

[0405] 有几种方式可以直接由结构化微孔吸附剂形成整料。例如,当微孔吸附剂是沸石时,可以通过挤出含有有效量的固体粘合剂、沸石和吸附剂、固体热控制粒子和聚合物的水性混合物来制备整料。固体粘合剂可以是用于将沸石和固体热控制粒子粘合在一起的胶体大小的二氧化硅或氧化铝。固体粘合剂的有效量通常为该混合物中使用的沸石和固体热控制粒子的体积的大约0.5至大约50%。如果需要,二氧化硅粘合剂材料可以在后处理步骤中使用水热合成技术转化成沸石,因此它们并非始终存在于成品整料中。任选将聚合物添加到该混合物中以用于流变控制并提供新鲜挤出物强度。挤出的整料通过在窑中烧制固化,在此水蒸发且聚合物烧失,由此产生具有所需组成的整料。在固化该整料后,吸附剂层5具有大约20至大约40体积%介孔和大孔。可以在后续步骤中,如上文论述的,如通过真空浸渍用封闭剂13填充预定量的这些孔隙。

[0406] 可以直接由微孔吸附剂形成整料的另一方法是通过挤出聚合物和微孔吸附剂混合物。用于挤出法的优选微孔吸附剂是碳分子筛和沸石。适用于挤出法的聚合物的非限制性实例包括环氧树脂、热塑性塑料和可固化聚合物,如可以在不添加溶剂的情况下挤出的硅酮橡胶。当在挤出法中使用这些聚合物时,所得产物优选在吸附剂层中具有低介孔和大孔体积分数。

[0407] 图9是涂覆整料形式的平行通道接触器101的图示,其中在预成型整料的流道壁上涂有吸附剂层。对于图9的平行通道接触器,使用挤出法由合适的非吸附性固体材料,优选金属如钢、陶瓷如堇青石或碳材料形成整料。术语“非吸附性固体材料”是指不用作平行通道接触器的选择性吸附剂的固体材料。优选施加有效量和有效厚度的陶瓷或金属釉或溶胶凝胶涂层119以有效密封该整料的通道壁。可以通过借助任何合适的传统手段浆料涂布通道壁、接着在窑中烧制该整料来施加这样的釉料。

[0408] 另一途径是将溶胶凝胶施加到通道壁上,接着在使涂层致密的条件下烧制。也可以使用真空和压力浸渍技术将釉料或溶胶凝胶施加到通道壁上。在这种情况下,该釉料或溶胶凝胶会渗入整料117的孔隙结构中。在所有情况下,该釉料密封通道壁以使流过通道的气体不容易传递到整料主体中。然后在密封的通道壁上均匀施加吸附剂层105。吸附剂层105减小通道的开口或管径,因此用于变动吸附工艺的流道103是在该涂层内留下的开放通道。这些流道103可具有如上规定的通道间隙。吸附剂层105可通过任何合适的方法以涂层或层形式施加在流道壁上。这样的方法的非限制性实例包括流体相涂布技术,如浆料涂布和粉浆(slip)涂布。涂布溶液可包括至少微孔吸附剂或聚合物粒子、增粘剂如聚乙烯醇、传热(蓄热)固体和任选粘合剂。可能不需要传热固体,因为整料101的本身可通过在分离工艺循环的不同步骤中储存和释放热而充当传热固体。在这种情况下,热穿过吸附剂层105扩散到整料101的本身中。如果使用增粘剂,如聚乙烯醇,其通常在窑中固化涂层时烧失。可以有利地使用粘合剂如胶体二氧化硅或氧化铝提高烧制涂层的机械强度。介孔或大孔通常占据固化涂层的体积的大约20至大约40%。施加有效量的封闭剂以完成吸附剂层以供使用。封闭剂的有效量是指占据足够的介孔和大孔以使所得涂层在开放介孔和大孔中含有其孔隙体积的小于大约20%所需的量。

[0409] 如果使用水热成膜法,所用涂布技术可以非常类似于制备沸石膜的方式。在经此

引用并入本文的美国专利No.7,049,259中教导了生长沸石层的方法的一个实例。在载体上通过水热合成生长的沸石层通常具有在尺寸上为介孔和大孔的裂纹和晶粒边界。这些孔隙的体积通常小于膜厚度的大约10体积%并且在裂纹之间通常存在特征距离或间隙。因此,如此生长的膜通常可直接用作吸附剂层而不需要封闭剂。

[0410] 图10是本发明的平行通道接触器的图示,其中平行通道由含有吸附剂材料的层压片材形成。层压材料、片材层压材料或波纹片材层压材料可用于PSA、RCPSA、PPSA或RCPPSA工艺。片材层压材料是本领域中已知的并公开在经此引用并入本文的美国专利申请US20060169142A1和美国专利No.7,094,275B2中。当将吸附剂涂布到层压在一起的几何结构或几何结构部件上时,可以使用任何合适的液相涂布技术施加吸附剂。在本发明的实践中可用的液相涂布技术的非限制性实例包括浆料涂布、浸涂、粉浆涂布、旋涂、水热成膜和水热生长。当由层压材料形成几何结构时,可以由可在其上涂布本发明的吸附剂的任何材料形成该层压材料。可以在层压该材料之前或之后进行涂布。在所有这些情况下,将吸附剂涂布到用于该接触器的几何形状的材料上。这样的材料的非限制性实例包括玻璃纤维、磨碎玻璃纤维、玻璃纤维布、玻璃纤维、玻璃纤维网格布、陶瓷纤维、金属编织丝网、金属网板(expanded metal)、压花金属、表面处理材料(包括表面处理金属)、金属箔、金属网、碳纤维、纤维素材料、聚合物材料、中空纤维、金属箔、热交换表面和这些材料的组合。涂覆的载体通常具有两个主要相对表面,这些表面之一或两者可以被该吸附剂材料涂布。当该涂覆的载体由中空纤维构成时,该涂层围绕纤维的外周延伸。另外的载体片材可以是独立的预施胶片材,或它们可以由连续材料片制成。基底加上施加的吸附剂或其它材料(如干燥剂、催化剂等)的厚度通常为大约10微米至大约2000微米,更通常大约150微米至大约300微米。

[0411] 图10示出了本发明的一个实施方案的分解视图,其中微孔吸附剂膜505在优选由耐腐蚀金属如不锈钢制成的平金属箔509的各面上。制造具有吸附剂膜505的单独金属箔509以形成平行通道接触器501。可以在接触器制造过程中在金属箔之间安置适当尺寸的间隔物以使通道间隙503为预定尺寸。优选,进料通道503的大约一半体积被间隔物填充,其使片材基本均匀间隔开。

[0412] 金属网载体可提供高热容量和热导率的合意热性质,这使PSA、RCPSA、PPSA或RCPPSA循环“等温化”以降低在更绝热条件下进行时损害该工艺的温度变化。此外,在高度精确的厚度尺寸控制下制造金属箔。金属箔可以由,但不限于,铝、钢、镍、不锈钢或其合金构成。因此需要用具有精确受控厚度的薄吸附剂层以必要的良好粘合涂布金属箔的方法。实施其的一种方法是通过水热合成。所用涂布程序可以非常类似于如上论述制备沸石膜的方式。在载体上通过水热合成生长的沸石层通常具有裂纹,它们是介孔和微孔。这些孔隙的体积通常小于膜厚度的大约10体积%并且在裂纹之间通常存在特征距离。对于厚膜涂层,另一涂布金属箔的方法是粉浆浇铸或刮刀涂布。将预制沸石粒子、粘合剂(例如胶体二氧化硅或氧化铝)、增粘剂如聚合物如聚乙烯醇的水性浆料例如浇铸到金属箔上并烧制以除去聚合物并固化该粘合剂和沸石。烧制后的产物随后是通常含有大约30至大约40体积%空隙的结合在金属箔上的沸石膜。为了制造合适的吸附剂层,在后续步骤中通过用聚合物涂布该结合沸石膜或通过液体引入该结合沸石膜的空隙中来填充空隙。在用聚合物或液体填充空隙后的最终产物是具有本发明的低介孔率和微孔率要求的吸附剂层。

[0413] 用预制沸石晶体或微孔粒子涂布金属箔的另一方法是电泳沉积(EPD)。EPD是在金

属基底上施加具有均匀厚度的优质涂层的技术。该方法可用于在导电基底上施加有机和无机微粒涂层。可以将含有预制沸石或微孔粒子的浆料组合物电泳施加到刚性载体材料上,如通过使用经此引用并入本文的名称为“Adsorbent Laminate Structure”的Bowie Keefer等人的在先加拿大专利申请No.2,306,311中描述的方法。

[0414] 一些接触器几何形状要求使用胶体粘合剂材料将吸附剂以层形式施加到通道表面上,或整个几何形状由吸附剂加胶体粘合剂构成并含有许多平行通道。当使用胶体粘合剂时,胶体材料的选择取决于所用的特定吸附剂。能够充当粘合剂和/或形成凝胶的胶体材料是优选的。这样的胶体材料包括,但不限于,胶体二氧化硅基粘合剂、胶体氧化铝、胶体氧化锆和胶体材料的混合物。“胶体二氧化硅”是指具有大约1至大约100纳米的粒度的离散非晶二氧化硅粒子的稳定分散体。合适的胶体二氧化硅材料也可以表面改性,如通过用氧化铝表面改性。适用于本文的另一类型的胶体粘合剂包括粘土材料,如坡缕石(也称作凹凸棒石),其是水合硅酸镁铝。无机粘合剂也可以是惰性的;但是,与沸石吸附剂一起使用的某些无机粘合剂,如粘土可以由高岭土粘合剂原位转化成沸石,因此该沸石是自粘合的,惰性材料最少化。在这些粘合结构中,胶体粒子之间的空隙形成介孔且吸附剂粒子之间的空隙形成介孔和/或大孔。可以施加封闭剂以填充这些粘合层中的大部分介孔和微孔,以使该吸附剂符合本发明的开孔体积要求。用于在层压结构中粘合活性炭微粒的有机粘合剂可以热解以形成有用的碳质吸附剂。

[0415] 在一些方面中,能从天然气进料流中分离某些污染物在工业上是有价值的。一些污染物的脱除特别有意义,它们是水(H_2O)、氮气(N_2)和二氧化碳(CO_2)。本文所用的术语“天然气”或“天然气进料流”意在涵盖在井口采出的天然气、已进一步加工的天然气以及用于管道、工业、商业或居民用途的天然气。

[0416] 在本文中特别有意义的是使用ITQ-55材料从井口(或在一定量的预处理后)天然气中除去污染物以进一步加工天然气以满足将天然气输入管道或用于其中间或最终工业、商业或居民用途的必要规格。特别有意义的是在相对较高的天然气井加工压力条件下除去一种或多种这些污染物(H_2O 、 N_2 和/或 CO_2)的能力。从天然气(即特别是甲烷和天然气的更高分子量烃组分)中除去 H_2O 对在水对工艺有害的工艺(例如天然气料流中的烃的低温分离)中进一步加工天然气的能力以及满足天然气组成的某些规格是重要的。从天然气(即特别是甲烷和天然气的更高分子量烃组分)中除去 N_2 对在工艺中进一步加工天然气之前除去这种惰性气体(这又显著降低整个加工设施容量要求)以及满足天然气组成的某些规格是重要的。从天然气(即特别是甲烷和天然气的更高分子量烃组分)中除去 CO_2 对在工艺中进一步加工天然气之前除去这种惰性气体(这降低整个加工设施容量要求)以及满足天然气组成的某些规格是重要的。

[0417] 如果可以在接近天然气井口的相对高压下进行这些污染物的脱除则是非常有益的,因为天然气通常在1,500至7,000psi(10.3MPa-48.3MPa)的压力下生产;且其中可以在超过300psia(2.1MPa)、500psia(3.4MPa)或甚至1000psia(6.9MPa),如高达大约2500psia(大约17MPa)或更高压力下将天然气进料流供入分离工艺。很少(如果有的话)材料可以可靠和有效地在PSA、PPSA、RCPSA、RCPPSA或TSA(或联合循环工艺,如PSA/TSA、PPSA/TSA、RCPSA/TSA和RCPPSA/TSA,其中来自各工艺的步骤合并在整个循环中)循环条件下在这些高压条件下工作以将这些污染物与甲烷和其它更高分子量烃分离。在这些高压下实施这些分

离的一些益处包括更小的设备尺寸(由于在高压下的更小气体体积)和在进一步加工或管道输送中使用来自这些分离工艺的产物料流而不需要或较少需要为这样的进一步使用而将所得分离产物料流再加压所需的设备和能量的能力。

[0418] 在本文中的实施方案中,ITQ-55材料可以在大约5至大约5,000psia(大约0.03MPa至大约35MPa)、大约50至大约3,000psia(大约0.34MPa至大约21MPa)、大约100至大约2,000psia(大约0.69MPa至大约14MPa)、大约250至大约1,500psia(大约1.7MPa至大约10MPa)、超过50psia(0.34MPa)、超过250psia(1.7MPa)、超过500psia(3.4MPa)或超过1000psia(6.9MPa)的天然气进料压力下用于PSA、PPSA、RCPSA、RCPPSA、TSA或联合循环条件。在实施方案中,天然气进料工作温度可以为大约0至大约750°F(大约-18°C至大约399°C)、大约100至大约600°F(大约38°C至大约316°C)、或大约150至大约500°F(大约66°C至大约260°C)。

[0419] 从图17中可以看出并且如本文中其它地方所述,ITQ-55材料在较高压力下表现出指数级提高的水容量,而为此用途考虑的其它材料(即沸石5A)看起来在较高压力下只有极小的水容量提高。如本文中其它地方论述,ITQ-55具有对这些污染物(H_2O 、 N_2 和 CO_2)中的每一种的极高吸附亲和力,同时表现出甲烷(CH_4)或更高分子量烃的极低吸附。ITQ-55材料可以在平衡或动力学分离方案中用于这些相关变动工艺。在这些工艺中,可以使用基本纯二氧化硅形式的ITQ-55,或所用ITQ-55可具有大约10:1至大约1000:1、或大约50:1至大约500:1的Si/Al比。

[0420] 在用于加工天然气进料流的一些实施方案中,本文所述的PSA、PPSA、RCPSA、RCPPSA、TSA或联合循环条件可以在选择性(如上定义为 U_A/U_B ;其中 $U_A>U_B$)大于大约5、大于大约10、大于大约50或甚至大于大约100且A是 H_2O 和B是甲烷和更高分子量烃的状况下运行。在用于加工天然气进料流的另一些实施方案中,本文所述的PSA、PPSA、RCPSA、RCPPSA、TSA或联合循环条件可以在选择性(如上定义为 U_A/U_B ;其中 $U_A>U_B$)大于大约5、大于大约10、大于大约50或甚至大于大约100且A是 N_2 和B是甲烷和更高分子量烃的状况下运行。在用于加工天然气进料流的再一些实施方案中,本文所述的PSA、PPSA、RCPSA、RCPPSA、TSA或联合循环条件可以在选择性(如上定义为 U_A/U_B ;其中 $U_A>U_B$)大于大约5、大于大约10、大于大约50或甚至大于大约100且A是 CO_2 且B是甲烷和更高分子量烃的状况下运行。

[0421] 膜分离

[0422] 在一些方面中,沸石ITQ-55可用作膜的一部分。膜的一个实例可以是包含含有毗连结晶分子筛粒子的负载型无机层的层。膜的另一实例可以是沸石晶体粒子的自支撑层。粒子具有在20纳米至1微米范围内的平均粒度。在一种类型的方面中,平均粒度可任选在20至500纳米的范围内,其优选在20至300纳米的范围内,最优选在20至200纳米的范围内。或者,平均粒度可有利地使得晶体的至少5%的晶胞在晶体表面处。任选地,粒子可具有在20至200纳米范围内的平均粒度。

[0423] 在这种方面中,该层可包含任选被不同材料的皮层涂布的分子筛粒子;这些可通过电子显微术识别为单粒子(尽管它们可能如下所述共生)。该层至少在活化后机械性内聚并且是刚性的。在这种刚性层中的粒子之间的间隙内,可能存在过多的非分子筛孔隙,它们可能是开放或部分开放的以允许材料穿过或进入该层内,或可能完全密封,以只允许经粒子中的孔隙穿过该层。有利地,该粒度分布使得95%的粒子具有在平均值的 $\pm 33\%$ 内的粒

度,优选95%在平均值的 $\pm 15\%$ 内,优选平均值的 $+10\%$,最优选95%在平均值的 $\pm 7.5\%$ 内。

[0424] 要理解的是,构成该层的分子筛材料的粒度可以随与载体的距离连续或逐步变化。在这种情况下,如果粒度分布在距载体的一个给定距离下在指定界限内,则符合均匀性要求,尽管有利的是粒度分布在距载体的各给定距离下在指定界限内。小粒度且优选均匀粒度分布的分子筛晶体的使用有利于制造三维结构,如果需要,其可以是薄的但仍具有受控厚度。

[0425] 在一些方面中,如通过电子显微术,优选高分辨显微术证实,ITQ-55的粒子可以是毗连的,即基本每个粒子与其一个或多个相邻粒子接触,尽管不必与其所有最近的相邻粒子接触。这样的接触在一些实施方案中可能使得相邻晶体粒子共生,只要它们保持它们作为单个结晶粒子的属性。有利地,所得三维结构是颗粒支撑的而非在所述层不是基本由结晶分子筛粒子构成的实施方案中的基质支撑。在一个优选实施方案中,层中的粒子紧密堆积。

[0426] 层可任选构造成在粒子之间含有通路,这提供穿过或进入该层的非分子筛孔隙结构。这种层可以基本由粒子构成或可以含有可大致被称作基质的另一组分,其尽管包围粒子,但不会完全或紧密地包围粒子以致封闭粒子周围的所有通路。或者,可以构造该层以使存在的基质完全封闭这些通路,结果穿过或进入该层的唯一路径是经过粒子本身。要理解的是,在本文中提到层的载体时包括连续和不连续载体。

[0427] 粒度在本说明书通篇是指粒子的最长维度并且粒度通过用电子显微术直接成像测量。可以通过优选在晶格图像上的扫描或透射电子显微图像的检查和分析尺寸适当的粒子群的粒度来测定粒度分布。

[0428] 根据本发明的负载层可以以许多不同的方式制造。一个选项可以是通过在载体上沉积胶体沸石悬浮液制造层,所述悬浮液可通过制备包含二氧化硅源和一定比例的有机结构导向剂的水性合成混合物并从该合成混合物中结晶得到,所述比例足以使二氧化硅源在混合物的沸腾温度下基本完全溶解在混合物中。该合成混合物还含有该沸石中的其它组分(如果有的话)的来源。在另一些方面中,一种或多种上述用于形成吸附剂结构的技术也可适用于形成膜结构。

[0429] 分子筛层的厚度可以例如在0.1至20微米、或0.1至15微米、或0.1至2微米的范围内。有利地,该层的厚度和分子筛的粒度使得层厚度为粒度的至少两倍,以产生几个粒子厚的层,而非粒子单层。有利地,该层基本不含针孔,即基本不含最大尺寸大于0.1微米的孔。有利地,最多0.1%,优选最多0.0001%的表面积被这样的孔占据。

[0430] 层载体可以是无孔或优选多孔的并可以是连续或微粒状的。作为无孔载体的实例,可以提到玻璃、熔凝石英和二氧化硅、硅、致密陶瓷,例如粘土和金属。作为多孔载体的实例,可以提到多孔玻璃、多孔碳、多孔陶瓷、烧结多孔金属,例如钢或镍(其具有通常在0.2至15微米范围内的孔径),尤其是无机氧化物,例如 α -氧化铝、二氧化钛、氧化铝/氧化锆混合物或堇青石。在与该层接触的表面处,该载体可具有尺寸最多为层厚度的50倍的孔隙,但孔隙尺寸优选与层厚度相当。

[0431] 形成膜层的另一选项可以是提供杂化或复合层。杂化膜层的一个实例可以是与聚合物混合并纺成中空纤维的沸石ITQ-55的粒子。任选地,这样的纤维可以热转化成碳质材

料以形成由ITQ-55和碳纤维构成的层。作为一个实例,可以通过中空纤维纺丝法制造中空纤维膜。一种或多种聚合物溶液可以与筒流体(bore fluid)一起经环形模头挤出到水性淬火浴中。任选地,两种或更多种聚合物溶液可以共挤以形成复合纤维。至少一种聚合物溶液也可包括ITQ-55晶体粒子,以使ITQ-55并入中空纤维结构中。当初生纤维进入水性淬火浴中时,溶剂从纤维扩散到淬火浴中,而水从淬火浴扩散到纤维中,这导致发生相分离。可以在这种相分离过程中形成开孔基础结构(substructure)。然后可以使用如工业中已知的制备中空纤维模块的简单的后续标准方法。

[0432] 该层可以基本由分子筛材料构成,并且对于许多用途有利的是确实基本由分子筛材料构成,或其可以是分子筛材料和也是无机性质的插层材料的复合材料。该插层材料可以是载体的材料。如果该层是复合材料,其可以如上所述含有由分子筛部分、由插层材料的部分或由分子筛和插层材料二者划定的大孔和/或微孔。可以在沉积分子筛的同时或之后将该材料施加到载体上,并可以例如通过溶胶-凝胶法施加,接着热固化。合适的材料包括例如无机氧化物,例如二氧化硅、氧化铝和二氧化钛。该插层材料有利地以足够低的占该层总材料的比例存在以使分子筛晶体保持毗连。

[0433] 在多孔载体上制造包含结晶分子筛的层的方法的另一实例中,所述层壳如下形成:通过预处理多孔载体以在其表面形成隔离层并向该载体施加包含分子筛晶体的胶体悬浮液、胶体二氧化硅和任选有机结构导向剂的反应混合物以形成负载的分子筛层,以及如果需要或要求,活化所得层,所述分子筛晶体具有最多100纳米的平均粒度和有利地使得至少95%的粒子具有在平均值的 $\pm 15\%$,优选 $\pm 10\%$,更优选 $\pm 7.5\%$ 内的粒度的粒度分布。活化除去模板并可以通过煅烧、臭氧处理、等离子体处理或化学萃取,如酸萃取实现。本发明还提供通过该方法形成的负载层。

[0434] 隔离层用于防止水性反应混合物中的水优先进入载体的孔隙至二氧化硅和沸石粒子在载体上形成厚凝胶层的程度。隔离层可以是临时或永久的。作为临时层,可以提到能在反应混合物的施加过程中保留在孔隙中并在这种施加和任何后续处理后容易除去的浸渍流体。

[0435] 根据本发明的这一和其它方面,旋涂可以是将反应混合物施加到载体上的另一有利技术。如果使用该技术,浸渍流体应相应地是在旋转过程中保留在孔隙中的流体;因此在选择流体时需要考虑旋转速率、孔径大小和流体的物理性质。流体还应与该反应混合物相容,例如如果该反应混合物是极性的,隔离流体也应该是极性的。由于该反应混合物有利地为水性反应混合物,则有利地使用水作为隔离层。为了改进渗透,可以在减压或升高的温度下施加流体屏障。如果使用旋涂,用该隔离流体处理过的载体有利地以除去过量表面流体但不从孔隙中除去流体的时间和速率旋转。可以通过提供被该液体蒸气饱和的气氛防止在处理过程中流体过早从最外孔隙蒸发。

[0436] 在旋涂过程中,反应混合物的粘度和旋转速率可控制涂层厚度。有利地,首先使该混合物与固定载体接触,然后在短接触时间后以所需速率旋转该载体。在旋转后,有利地,通过使负载层保持在高湿度环境中而使二氧化硅老化,随后有利地首先在室温下然后在炉中干燥。

[0437] 作为又一选项,提供一种在多孔载体上制造包含结晶分子筛的层的方法,其包括通过浸涂向该载体施加具有最多100纳米的平均粒度和有利地使得至少95%的粒子具有在

平均值的 $\pm 15\%$,优选 $\pm 10\%$,更优选 $\pm 7.5\%$ 内的粒度的粒度分布的分子筛晶体的胶体悬浮液,干燥所得在载体上的凝胶,如果需要或要求,活化所得层。再一选项可包括在载体上原位合成分子筛晶体。

[0438] 储存用途

[0439] 在各种方面中,如上所述的吸附剂结构也可用于流体储存。可以以任何方便的方式,如根据上述吸附工艺使流体或流体组分初始吸附到吸附剂结构中。任选地,用于储存的流体的吸附可以使用基本由单组分构成的输入气体进行,而非在吸附过程中还进行分离。

[0440] 在一些方面中,在流体吸附在吸附剂结构中之后,可以将该吸附剂结构保持在与吸附过程中使用的条件类似的温度和/或压力下。在另一些方面中,可以改变温度和/或压力的至少一种以助于将该流体保持在吸附剂结构中。例如,在第一温度下吸附流体后,可以降低吸附剂结构的温度以助于将该流体保持在吸附剂结构内。

[0441] 使吸附的流体保持在吸附剂结构内的条件可部分取决于吸附的组分的性质。例如,氢气可容易地被ITQ-55吸附,但氢气也很可能在宽温度范围内从ITQ-55中解吸。为了将所需储存量的氢气保持在吸附剂结构内,可能需要氢气的外部压力,以使吸附剂结构外的氢气与吸附剂结构内的氢气平衡。这种情况可与甲烷、乙烯、甲醇、乙烷或另一烃/有机化合物在吸附剂结构中的储存形成对照。烃和有机化合物在较低温度和/或压力下具有有限的进入ITQ-55的孔隙结构和/或在其内扩散的能力。因此,可以在吸附剂结构外没有相应平衡量的储存组分的情况下将一定量的烃和/或有机化合物储存在基于ITQ-55的吸附剂结构内。

[0442] 在初始吸附步骤的过程中,可以将流体组分吸附到吸附剂结构中。吸附过程中的条件可包括例如a)至少大约325K或至少大约375K或至少大约425K或至少大约475K的温度;b)至少大约100巴(10MPaa)或至少大约300巴(30MPaa)或至少大约500巴(50MPaa)或至少大约700巴(70MPaa)的压力;或c)它们的组合。不受制于任何特定理论,但升高的温度和/或压力能将更高载量的有机组分引入吸附剂结构中。

[0443] 在吸附剂结构负载后,可以降低温度和/或压力。在升高的压力下进行吸附剂结构的负载的方面中,可以将压力降低到大约100巴(10MPaa)或更低、或大约10巴(1MPaa)或更低、或大约2巴(0.2MPaa)或更低、或大约1巴(0.1MPaa)或更低。在升高的温度下进行吸附剂结构的负载的方面中,可以将温度降低到大约325K或更低、或大约300K或更低、或大约275K或更低、或大约250K或更低、或大约225K或更低、或大约200K或更低。在负载过程中提高温度和压力二者的方面中,可任选首先降低温度,然后可以降低压力。在降低温度和/或压力后,可发生吸附的组分的一定解吸。但是,基于降低的温度和/或压力条件,一部分组分可保持动力学截留在吸附剂结构内。这允许吸附剂结构将一定量的流体组分保留在吸附剂结构内,即使吸附剂外的气氛可能不再含有该吸附组分。保留在吸附剂内的载量可对应于在吸附过程中实现的载量的一定百分比,如在吸附过程中的载量的至少大约10重量%、或至少大约20重量%、或至少大约30重量%、或至少大约40重量%、或至少大约50重量%、或至少大约60重量%。吸附剂结构可随后任选在降低的温度和/或压力条件下运输。

[0444] 在储存所需量的时间后,可以提高温度以使吸附的组分离开吸附剂结构。这可允许在较不苛刻的条件下储存和任选运输对应于燃料和/或潜在反应物的吸附组分。换言之,相对于在不存在吸附剂结构的情况下储存该吸附组分所需的条件,可以降低将该吸附组分

储存在吸附剂结构中所需的温度和/或压力。储存时间的量可以是任何方便的时间量,如至少一天或至少一个月或多达一年或更久。

[0445] 催化工艺和使用方法

[0446] 除分离外,沸石ITQ-55也适合用作各种反应的催化剂。在一些方面中,ITQ-55可适用于催化通常可用具有8元环作为最大环尺寸的沸石催化的反应。例如,氮氧化物任选在氨存在下的选择性催化还原是可使用8元环沸石催化的反应。

[0447] 沸石ITQ-55的合适的催化用途的其它实例可能包括,但不限于,(a) 重石油残余原料、环状油料和其它加氢裂化产物进料的加氢裂化,通常在选自元素周期表第6和8至10族的氢化组分存在下进行;(b) 脱蜡,包括异构化脱蜡,以从通常在177℃以上沸腾的烃原料,包括残液和润滑油基础油中选择性除去直链烷烃;(c) 烃原料,如石脑油、瓦斯油和残油通常在大孔裂化催化剂,如沸石Y存在下的催化裂化;(d) 具有大约2至21,优选2至5个碳原子的直链和支化烯烃的低聚,以产生可用于燃料,即汽油或汽油调和原料,和化学品的中至重烯烃;(e) 烯烃,特别是具有4至6个碳原子的烯烃,尤其是正丁烯的异构化以产生异烯烃;(f) 低碳链烷,如甲烷改质成更高级烃,如乙烯和苯;(g) 烷基芳烃,如甲苯的歧化,以产生二烷基芳烃,如二甲苯;(h) 芳烃如苯用烯烃如乙烯和丙烯的烷基化,以产生乙基苯和枯烯;(i) 二烷基芳烃如二甲苯的异构化,(j) 氮氧化物的催化还原,(k) 单烷基胺和二烷基胺的合成,(l) 甲醇转化成二甲醚,(m) 甲醇(和/或其它含氧物)转化成烯烃和(n) 甲醇(和/或其它含氧物)转化成芳烃。

[0448] 对于至少一些上述反应类型,通过沸石ITQ-55有效催化反应可涉及一种或多种反应物至少部分进入沸石的孔隙结构。沸石ITQ-55的孔隙结构包括8元环通道。在环境温度下8元环通道包括5.9埃x 2.1埃的孔隙网络中的最小孔隙通道尺寸。这种最小孔隙通道尺寸可限制可有效进入和/或穿过孔隙网络的化合物的类型。但是,提供该最小尺寸的8元环也据信具有挠性。这种挠性允许8元环变形,如由于热波动和/或由于在升高的压力下引起的波动,这可造成孔隙通道尺寸的可能的暂时变化。不受制于任何特定理论,但相信,决定孔隙通道的尺寸的8元环的挠性可允许基于温度和/或压力另外调节各种反应的催化。

[0449] 附加地或替代性地,用于吸附剂结构或膜结构中的ITQ-55晶体的粒度可影响该吸附剂结构或膜结构实施催化的能力。作为一个实例,ITQ-55晶体的粒度可影响存在于吸附剂结构或膜结构的表面和/或内部的“死区”的量。在数学上,具有类似大小的硬球的集合的堆积密度取决于球体的半径。对于硬球的集合,平均半径越大,硬球之间的空间或空隙的尺寸越大。不受制于任何特定理论,但相信,对于具有类似大小的ITQ-55晶体的集合,在晶体紧密堆积后产生的空隙或死区的尺寸与平均粒度有关。较小粒度可减小这样的死区,由此提供提高的用于接收要催化的流体组分的孔隙表面积。

[0450] 附加地或替代性地,所用ITQ-55晶体的组成可影响催化剂的催化性质。在一些方面中,可以合成ITQ-55以具有主要由硅和氧构成的骨架结构。在另一些方面中,ITQ-55结构中的一部分骨架原子可以被其它元素替代。例如,骨架结构中的一部分硅可被来自周期表中不同族的原子,如Al、P或B替代。在一个方面中,骨架结构中的一部分硅可被Al替代。作为另一实例,骨架中的一部分硅可被来自周期表不同行的原子,如Ge或P替代。这样的组成变化可改变晶体结构内的孔隙尺寸和/或改变ITQ-55对一种或多种潜在反应物的亲合力,这可影响催化反应的能力。附加地或替代性地,这样的组成变化还可改变ITQ-55晶体的性质,

如晶体的酸度,这也可影响催化活性。

[0451] 当用作催化剂时,可以通过任何方便的方法将ITQ-55晶体并入催化剂中。在一些方面中,挤出的催化剂粒子可能是方便的催化剂形式。这样的挤出催化剂粒子可包括沸石晶体以及任选粘合剂。任选地,可以例如通过浸渍将催化金属添加到这样的催化剂粒子中。对于包括任选粘合剂的催化剂粒子,该任选粘合剂可以以任何方便的量,如大约10重量%至大约90重量%,更通常大约30重量%至大约70重量%存在。合适的粘合剂可包括,但不限于,金属氧化物,如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其组合。合适的催化金属可包括,但不限于,过渡金属。合适的过渡金属的实例包括第VI族金属(Mo、W)、第VIII族金属(Co、Ni、Pt、Pd、Fe、Ir)及其组合。这样的催化金属可以以催化剂粒子重量的大约0.1重量%至大约40重量%的量存在。附加地或替代性地,在一些方面中,包括ITQ-55晶体的催化粒子(例如负载型催化剂粒子)可进一步包括一种或多种附加沸石,如具有MFI骨架结构(例如ZSM-5)、FAU骨架结构(例如沸石Y)的分子筛或基于任何其它方便的骨架结构的分子筛。

[0452] 在另一些方面中,可以使用含有和/或由沸石晶体构成的整料或其它大结构。例如,任意上述吸附剂和/或膜结构可适用于一些催化应用中。任选地,这样的结构还可包括其它催化金属,如浸渍在该结构表面上的其它催化金属。

[0453] 作为一个具体实例,沸石ITQ-55可用于含氧物催化转化成一种或多种烯烃,特别是乙烯和丙烯。本文所用的术语“含氧物”被定义为包括,但不必限于脂族醇、醚、羰基化合物(醛、酮、羧酸、碳酸酯等)以及含杂原子的化合物,如卤化物、硫醇、硫化物、胺及其混合物。脂族部分通常含有大约1至大约10个碳原子,如大约1至大约4个碳原子。

[0454] 代表性的含氧物包括低碳直链或支化脂族醇、它们的不饱和对应物和它们的氮、卤素和硫类似物。合适的含氧物化合物的实例包括甲醇;乙醇;正丙醇;异丙醇; C_4 - C_{10} 醇;甲乙醚;二甲醚;乙醚;二异丙基醚;甲基硫醇;甲硫醚;甲胺;乙基硫醇;二乙硫醚;二乙胺;氯乙烷;甲醛;碳酸二甲酯;二甲基酮;乙酸;具有包含大约3至大约10个碳原子的正烷基的正烷基胺、正烷基卤、正烷基硫;及其混合物。特别合适的含氧物化合物是甲醇、二甲醚或其混合物,最优选甲醇。本文所用的术语“含氧物”仅是指用作进料的有机材料。供入反应区的总装料可含有附加化合物,如稀释剂。

[0455] 在含氧物转化工艺中,使包含有机含氧物的原料,任选与一种或多种稀释剂一起,在气相中在反应区中与包含本发明的分子筛的催化剂在有效工艺条件下接触以产生所需烯烃。或者,该工艺可以在液相或混合气/液相中进行。当该工艺在液相或混合气/液相中进行时,可根据催化剂和反应条件产生原料到产物的不同转化速率和选择性。

[0456] 要指出,甲醇和二甲醚都可具有至少类似于甲烷的动力学直径。在接近25℃的温度和接近0.1MPaa的压力下,甲醇和/或二甲醚可具有有限的进入沸石ITQ-55的孔隙结构的能力。但是,随着温度和/或压力提高,甲醇和二甲醚可具有递增的进入ITQ-55的孔隙结构的能力,由此能够提高催化含氧物至烯烃反应的能力。温度和/或压力的进一步提高能使其它含氧物,如乙醇转化。因此,在含氧物转化成烯烃的过程中的温度和/或压力变化能够调节该转化反应。

[0457] 作为一个实例,可以在第一压力下将初始载量的甲醇或二甲醚引入包含ITQ-55的催化剂结构和/或催化剂粒子中。在第一压力下,甲醇和/或二甲醚的压力可足以载入催化

剂结构和/或催化剂粒子。然后可以在保持温度的同时降低压力,其中甲醇和/或二甲醚具有降低或最小的在ITQ-55孔隙结构内的扩散量。这导致含氧物被禁锢在受限孔隙结构内,这能以提高的收率选择性生产乙烯。任选地,可以使用甲烷代替甲醇和/或二甲醚,同时使用合适的氧化剂,如水或分子氧。

[0458] 当存在时,稀释剂通常对原料或分子筛催化剂组合物是非反应性的并通常用于降低原料中的含氧物浓度。合适的稀释剂的非限制性实例包括氦气、氩气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、水、基本非反应性链烷烃(尤其是链烷,如甲烷、乙烷和丙烷)、基本非反应性芳族化合物及其混合物。更优选的稀释剂是水和氮气,水特别优选。稀释剂可构成总进料混合物的大约1摩尔%至大约99摩尔%。

[0459] 含氧物转化工艺中所用的温度可在宽范围内变化,如大约200℃至大约1000℃,例如大约250℃至大约800℃,包括大约250℃至大约750℃,方便地大约300℃至大约650℃,通常大约350℃至大约600℃,特别是大约400℃至大约600℃。

[0460] 在宽压力范围,包括但不限于自生压力和大约0.1kPa至大约10MPaa的压力下会形成轻烯烃产物,尽管不一定为最佳量。方便地,压力在大约7kPa至大约5MPaa的范围内,如在大约50kPa至大约1MPaa的范围内。上述压力不包括稀释剂(如果存在的话),并且是指原料的分压,因为其涉及含氧物化合物和/或其混合物。压力的下限和上限可能不利地影响选择性、转化率、结焦速率和/或反应速率;但是,仍可能形成轻烯烃,如乙烯。

[0461] 该工艺可以持续足以产生所需烯烃产物的时间。该反应时间可以为十分之几秒至数小时不等。该反应时间极大取决于反应温度、压力、所选催化剂、重时空速、相(液相或气相)和所选工艺设计特征。

[0462] 在该含氧物转化工艺中可以使用宽范围的原料重时空速(WHSV)。WHSV被定义为进料(不包括稀释剂)重量/小时/分子筛催化剂的总反应体积的重量(不包括惰性物和/或填料)。WHSV通常应该在大约0.01hr⁻¹至大约500hr⁻¹的范围内,如在大约0.5hr⁻¹至大约300hr⁻¹的范围内,例如在大约0.1hr⁻¹至大约200hr⁻¹的范围内。

[0463] 用于该含氧物转化工艺的反应器系统的一个实施方案是类似于modern流体催化裂化器的具有连续再生的循环流化床反应器。固定床通常不优选用于该工艺,因为含氧物转化成烯烃是高度放热的工艺,其需要几个具有中间冷却器或其它冷却装置的阶段。该反应还由于产生低压低密度气体而造成高压降。

[0464] 由于这种含氧物至烯烃工艺中的催化剂必须频繁再生,该反应器应该运行容易地将一部分催化剂取出到再生器中,在此对该催化剂施以再生介质,如含氧气体,例如空气,以从该催化剂中烧除焦炭,这恢复催化剂活性。应该选择再生器中的温度、氧气分压和停留时间的条件以实现小于大约0.5重量%的再生催化剂上的焦炭含量。应该将至少一部分再生催化剂送回反应器。

[0465] 作为另一实例,对甲醇(和/或其它含氧物)转化成烯烃有效的催化剂通常也对甲醇和/或其它含氧物转化成芳族化合物有效。用于由甲醇形成芳烃的反应条件通常类似于用于形成烯烃的反应条件,有时通过趋于更高剧烈度(severity)的条件促进芳烃形成。因此,在一些方面中,可促进芳烃形成的条件可包括较低WHSV值、较高温度和/或较高的反应物分压。芳族产物通常可包括C₆至C₁₁芳烃,其中C₆、C₇和/或C₈芳烃通常是优选的。例如,优选产物可包括苯(C₆)、甲苯(C₇)和/或二甲苯(C₈)。

[0466] 借助不试图限制本发明的下列实施例举例说明本发明。

实施例

[0467] 实施例1. $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物的制备

[0468] 向5.6克 $NaHCO_3$ 在360.0毫升 H_2O 中的新制备并充分混合的溶液(pH=8)中加入48.2毫升(526.3毫摩尔)1,3-丙酮二甲酸二甲酯,接着23.0毫升(263.2毫摩尔)2,3-丁二酮。该混合物保持在连续搅拌下72小时。在此期间后,大量所得沉淀物在真空下过滤并在冰浴中冷却,用HCl(5%)酸化至pH=5。该粗沉淀物用 $CHCl_3$ 萃取三次,用盐水洗涤该组有机相并在 $MgSO_4$ 上干燥。该混合物经折叠式过滤器过滤,所得滤液在真空下浓缩并且不经额外提纯即用于下一阶段。

[0469] 将所得固体悬浮在300.00毫升HCl(1M)和30.0毫升冰醋酸的混合物中,此后在回流下加热24小时。首先将所得混合物冷却至室温,然后在冰浴中冷却,此后用 CH_2Cl_2 萃取五次,经 $MgSO_4$ 干燥该组有机相。所得粗沉淀物经折叠式过滤器过滤并在真空下浓缩,以获得32.7克(75%)所需二酮,即 $3a, 6a$ -二甲基四氢并环戊二烯-2,5(1H,3H)-二酮。

[0470] 借助下述方法将这种二酮转化成相应的二胺。将350.0毫升1.0M二甲胺的甲醇溶液在冰浴中冷却并向其上滴加在MeOH中的HCl 5N溶液直至获得pH=7-8。然后加入溶解在尽可能最少量的MeOH中的16.7克(100.7毫摩尔)之前制备的二酮,接着10.2克(161.2毫摩尔) $NaBH_3CN$ 。使温度升高至室温并保持在连续搅拌下72小时。

[0471] 通过添加在MeOH中的HCl 5N直至达到pH=2、用氮气料流置换形成的HCN直至获得在KOH中的饱和溶液,中和可能过量的 $NaBH_3CN$ 。该混合物在真空下部分浓缩,粗产物用KOH溶液(25%)碱化直至达到pH=12并用NaCl饱和。所得粗产物用 CH_2Cl_2 萃取三次,在 $MgSO_4$ 上干燥该组有机相。其在真空下浓缩,以获得21.4克(95%)所需二胺,即 $N^2, N^2, N^5, N^5, 3a, 6a$ -六甲基八氢-并环戊二烯-2,5-二胺。

[0472] 随后,将该二胺转化成季二铵酮。为此,将21.6克之前获得的二胺溶解在100.0毫升MeOH中并借助补偿压力漏斗向其中缓慢加入稀释在40.0毫升MeOH中的45.0毫升(722.8毫摩尔) CH_3I 。几乎立即出现黄色沉淀物。该混合物保持在连续搅拌下72小时,然后加入45.0毫升(722.8毫摩尔) CH_3I ,保持在连续搅拌下直至达到一周。所得沉淀物在真空下过滤,用大量乙醚洗涤,以提供37.1克碘化物形式的所需季铵盐,即 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二碘化物。

[0473] 滤液在真空下浓缩,所得粘性固体用大量丙酮洗涤,出现新沉淀物,其在过滤和在真空下干燥后提供另外2.0克铵盐(80%)。

[0474] 根据下列方法使用离子交换树脂将该阳离子碘化物交换成氢氧化物:将20克(44毫摩尔)该阳离子碘化物(RI_2)溶解在水中。向所得溶液中加入89克Dowex SBR树脂,其保持在搅拌下直至第二天。随后将其过滤,用蒸馏水洗涤并获得 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ 二氢氧化物的溶液-八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵($R(OH)_2$),其用HCl(aq.)滴定,使用酚酞作为指示剂,在该交换中获得大于92%的效率。

[0475] 最终溶液含有0.47当量氢氧化物/1000克溶液。

[0476] 实施例2.沸石制备ITQ-55

[0477] 将6克胶体二氧化硅的40%水溶液(Ludox ACE-40)添加到42.5克 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物($R(OH)_2$)的溶液(其含有0.47当量氢氧化物/1000克)中。使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除过剩的水直至达到所示的最终组成。最后,加入0.74克氟化铵在2.5克水中的溶液。该凝胶的组成为:

[0478] $SiO_2:0.25R(OH)_2:0.5NH_4F:5H_2O$

[0479] 将所得混合物引入带有聚四氟乙烯内套的高压釜中并在带有旋转系统的电炉中在150℃下温热10天。在过滤、用蒸馏水洗涤和在100℃下干燥后获得的固体的X-射线衍射图显示在图1中并呈现表III中显示的最特征性峰的列表。在空气中在800℃下煅烧3小时能够消除吸留的有机物类。煅烧沸石ITQ-55的X-射线衍射图样显示在图2中并呈现表IV中显示的最特征性峰,表明该材料在此方法的过程中稳定。

[0480] 实施例3.沸石制备ITQ-55

[0481] 将8克原硅酸四乙酯(TEOS)添加到40.8克 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物($R(OH)_2$)的溶液(其含有0.47当量氢氧化物/1000克)中。使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除由TEOS的水解产生的乙醇以及必要量的水直至达到所示的最终组成。最后,加入0.77克氢氟酸溶液(50重量%HF)。该凝胶的组成为:

[0482] $SiO_2:0.25R(OH)_2:0.5HF:5H_2O$

[0483] 将所得混合物引入带有聚四氟乙烯内套的高压釜中并在带有旋转系统的电炉中在150℃下温热10天。在过滤、用蒸馏水洗涤和在100℃下干燥后获得的固体是ITQ-55。

[0484] 实施例4.沸石制备ITQ-55

[0485] 将6克胶体二氧化硅的40%水溶液(Ludox ACE-40)添加到42.5克 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物($R(OH)_2$)的溶液(其含有0.47当量氢氧化物/1000克)中。此后加入0.14克氢氧化铝(57% Al_2O_3)并使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除过剩的水直至达到所示的最终组成。最后,加入0.74克氟化铵在2.5克水中的溶液。该凝胶的组成为:

[0486] $SiO_2:0.02Al_2O_3:0.25R(OH)_2:0.5NH_4F:5H_2O$

[0487] 将所得混合物引入带有聚四氟乙烯内套的高压釜中并在带有旋转系统的电炉中在150℃下温热14天。在过滤、用蒸馏水洗涤和在100℃下干燥后获得的固体表现出图3中所示的X-射线衍射图,表明其是沸石ITQ-55。

[0488] 实施例5.沸石制备ITQ-55

[0489] 向0.087克四乙醇钛(IV)(TEOTi)中加入8克原硅酸四乙酯(TEOS)。接着加入40.8克 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物($R(OH)_2$)的溶液(其含有0.47当量氢氧化物/1000克)。使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除由TEOS和TEOTi的水解产生的乙醇以及必要量的水直至达到所示的最终组成。最后,加入0.77克氢氟酸溶液(50重量%HF)。该凝胶的组成为:

[0490] $SiO_2:0.01TiO_2:0.25R(OH)_2:0.5HF:5H_2O$

[0491] 将所得混合物引入带有聚四氟乙烯内套的高压釜中并在带有旋转系统的电炉中在150℃下温热14天。在过滤、用蒸馏水洗涤和在100℃下干燥后获得的固体是ITQ-55。

[0492] 实施例6.沸石制备ITQ-55

[0493] 将6克胶体二氧化硅的40%水溶液(Ludox ACE-40)添加到42.5克 $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物($R(OH)_2$)的溶液(其含有0.47当量氢氧化物/1000克)中。使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除由TEOS的水解产生的乙醇以及必要量的水直至达到所示的最终组成。最后,加入0.77克氢氟酸溶液(50重量%HF)。该凝胶的组成为:

N⁵,3a,6a-八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物(R(OH)₂)的溶液(其含有0.47当量氢氧化物/1000克)中。接着加入0.1克H₃BO₃并使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除过剩的水直至达到所示的最终组成。最后,加入0.74克氟化铵在2.5克水中的溶液。该凝胶的组成为:

[0494] SiO₂:0.02B₂O₃:0.25R(OH)₂:0.5NH₄F:5H₂O

[0495] 将所得混合物引入带有聚四氟乙烯内套的高压釜中并在带有旋转系统的电炉中在150℃下温热14天。在过滤、用蒸馏水洗涤和在100℃下干燥后获得的固体是沸石ITQ-55。

[0496] 实施例7.沸石制备ITQ-55

[0497] 向8克原硅酸四乙酯(TEOS)中加入36.6克N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物(R(OH)₂)的溶液(其含有0.53当量氢氧化物/1000克)。接着加入0.0476克H₃BO₃。使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除由TEOS的水解产生的乙醇以及必要量的水直至达到所示的最终组成。该凝胶的组成为:

[0498] SiO₂:0.01B₂O₃:0.25R(OH)₂:10H₂O

[0499] 将所得混合物引入带有聚四氟乙烯内套的高压釜中并在带有旋转系统的电炉中在150℃下温热14天。在过滤、用蒸馏水洗涤和在100℃下干燥后获得的固体是ITQ-55。

[0500] 实施例8.沸石制备ITQ-55

[0501] 向8克原硅酸四乙酯(TEOS)中加入36.3克N²,N²,N²,N⁵,N⁵,N⁵,3a,6a-八甲基八氢并环戊二烯-2,5-二铵二氢氧化物(R(OH)₂)的溶液(其含有0.532当量氢氧化物/1000克)。接着加入0.805克GeO₂。使该混合物在搅拌下蒸发直至完全消除由TEOS的水解产生的乙醇以及必要量的水直至达到所示的最终组成。该凝胶的组成为:

[0502] SiO₂:0.2GeO₂:0.25R(OH)₂:10H₂O

[0503] 将所得混合物引入带有聚四氟乙烯内套的高压釜中并在带有旋转系统的电炉中在150℃下温热14天。在过滤、用蒸馏水洗涤和在100℃下干燥后获得的固体是ITQ-55。

[0504] 实施例9.在30℃下在实施例2的ITQ-55材料中的CO₂吸附

[0505] 根据实施例2制成的ITQ-55材料在30℃和9巴下的CO₂吸附容量的测量对应于2.96mmoles/g。同样地,在进行20个吸附/解吸循环后获得的值为2.95mmoles/g,这证实该材料ITQ-55在大量循环后保持其吸附容量。

[0506] 实施例10.在60℃下在实施例2的ITQ-55材料中的CO₂吸附

[0507] 根据实施例2制成的ITQ-55材料在60℃和9巴下的CO₂吸附容量的测量对应于2.35mmoles/g。

[0508] 实施例11.在60℃下在实施例2的ITQ-55材料中的甲烷吸附

[0509] 根据实施例2制成的ITQ-55材料在60℃和9巴下的甲烷吸附容量的测量在此温度和压力下平衡24小时后对应于0.22mmoles/g。

[0510] 实施例12.在30℃下在实施例2的ITQ-55材料中的甲烷吸附

[0511] 根据实施例2制成的ITQ-55材料在30℃和9巴下的甲烷吸附容量的测量在此温度和压力下平衡24小时后对应于0.18mmoles/g。对在实施例5中观察到的材料,在这些条件下的最低吸附容量表明甲烷经过沸石ITQ-55孔隙的扩散容量降低。

[0512] 实施例13.在实施例2的ITQ-55材料中的CO₂和甲烷分离中的选择性的测定

[0513] 已通过CO₂和甲烷的纯气体在相同压力和温度下的等温线的吸附值的比率考量在

甲烷和CO₂分离中的选择性。认为这些值之间的比率越大,该分离工艺中的选择性越好。在图4中显示这一比率在该气体压力下在不同温度下的变化。

[0514] 实施例14.在30℃下在实施例2的ITQ-55材料中的乙烷吸附

[0515] 根据实施例2制成的ITQ-55材料在30℃和9巴下的乙烷吸附容量的测量在此温度和压力下平衡24小时后对应于0.14mmoles/g。

[0516] 实施例15.在30℃下在实施例2的ITQ-55材料中的乙烯吸附

[0517] 根据实施例2制成的ITQ-55材料在30℃和9巴下的乙烯吸附容量的测量在此温度和压力下平衡24小时后对应于0.75mmoles/g。

[0518] 工艺实施例1.沸石结构波动的建模

[0519] 为了进一步研究ITQ-55的孔隙结构,对晶胞进行ITQ-55结构的分子动力学模拟,使用密度泛函理论测定晶胞中的原子之间的相互作用。使用重复晶胞边界条件有效提供“无限”晶格。在NPT系综中进行分子动力学模拟以允许晶胞的体积波动。使用密度泛函理论,计算以埃计的最优化晶胞结构为22.58 (a) ;13.51 (b) ;和14.74 (c) 。这与通过X-射线衍射测定的晶胞结构相当,其为22.39 (a) ;13.34 (b) ;14.5 (c) 。关于最小孔隙窗口的尺寸,通过密度泛函理论对最优化结构测得的最小尺寸窗口为2.37埃。由X-射线衍射数据测得的最小孔隙窗口为2.07埃(最小)。要指出,这些最小尺寸的任一种明显小于被观察到吸附在ITQ-55孔隙网络内的几种分子(如N₂和CO₂)的尺寸。

[0520] 图11显示晶胞尺寸在分子动力学模拟过程中如何波动,其中对相互作用势使用密度泛函理论。在图11中,线1110、1120和1130分别显示由X-射线衍射数据测定的晶胞的a、b和c参数(以埃计)。线1112、1122和1132分别显示通过密度泛函理论测定的最优化结构的晶胞的a、b和c参数。线1114、1124和1134分别显示当晶胞在300K的温度下的NPT系综分子动力学情况过程中波动时晶胞的a、b和c参数。如图11中所示,晶胞的“c”参数显示最优化DFT结构和在300K下计算出的尺寸变化之间的最大尺寸变化。

[0521] 图12显示与晶胞中的最小孔径(或孔隙)大小相关的来自分子动力学模拟的附加结果。图12显示在各种温度下的分子动力学模拟过程中在晶胞结构中的最小8元环的相对侧上的氧原子之间的距离的变化。模拟温度对应于200K (1210)、300K (1220)、400K (1230)、600K (1240)和1100K (1250)。要指出,为生成图12中的结果而模拟的时间总量对应于大约6皮秒。尽管时间量短,但如图12中所示,最小孔隙距离的尺寸可显著变化。特别地,在较高温度下,通过模拟计算出的最大的最小孔隙距离接近3.6埃,这对应于据信能够进入ITQ-55孔隙网络的最大分子(如N₂)的尺寸。不受制于任何特定理论,但在较高温度下的模拟结果倾向于表明ITQ-55最小尺寸孔隙通道扩大以使一些较大分子可进入、同时排除超过截止尺寸的其它分子的能力。还要指出,随着温度降低,该最小距离的平均尺寸呈现高(如峰最大值的位置所示),但围绕该平均尺寸的波动量降低(较窄分布)。

[0522] 工艺实施例2.吸附特征

[0523] 图13显示ITQ-55晶体在接近环境压力下在28℃下的吸附等温线。在图13中,显示以毫摩尔/克ITQ-55计的吸附组分量,相对压力。如图13中所示,CO₂容易被ITQ-55吸附。N₂和Ar也被吸附,尽管量较小。相反,在28℃下基本没有观察到甲烷吸附。图13中的等温线看起来表明ITQ-55可适用于将CO₂、N₂或Ar与较大分子如甲烷分离。另外,图13中的等温线表明CO₂与N₂的分离也可行。

[0524] 图14显示在30℃下在扩大的压力范围内对CO₂和N₂的吸附等温线。如图14中所示, ITQ-55表现出随着压力提高具有显著的CO₂和N₂吸附容量。图14中的数据表明涉及CO₂和N₂的平衡分离在选择性上可能是有限的。

[0525] 图15显示对CO₂和N₂的等量吸附热。如图15中所示, 对CO₂的吸附热显示为对N₂的吸附热的值的大约两倍, 吸附热很大程度上不依赖于在先吸收的量。

[0526] 图16显示ITQ-55在5℃和25℃下以摩尔/千克计的N₂平衡载量。如图16中所示, ITQ-55显示随着温度降低具有提高的N₂吸附容量。基于ITQ-55对甲烷和更大烃的最小吸附, 图16表明ITQ-55可适用于在接近环境温度或在低于环境温度进行N₂与甲烷(或更大化合物)的选择性分离。

[0527] 图17显示ITQ-55与沸石5A(用于分离的传统沸石)相比的H₂O平衡载量。如图17中所示, ITQ-55具有比传统沸石低的吸水容量。这可在气体料流中涉及两种其它组分且其中水是痕量组分的分离工艺过程中有益于降低或最小化水吸附。

[0528] 图18显示在28℃下对C₂H₄、Ar、Kr和CH₄的吸附等温线。类似于图13, 观察到极低或甚至没有CH₄吸附。这与被充分吸附的乙烯形成对照, 表明ITQ-55可适用于将乙烯与甲烷分离。Ar和Kr也表现出充分吸附从而可与甲烷和更大的烃分离。

[0529] 图19显示在1bara (101kPa) 和28℃下甲烷和乙烯的平衡吸附的比较。如图19中所示, 相对于甲烷, ITQ-55具有显著的乙烯吸附选择性。

[0530] 图20显示在-10℃下在最多10bar (大约1MPaa) 下对H₂和在28℃下对CH₄的吸附等温线。类似于其它比较, H₂比CH₄明显更大量地被吸附。图20中的数据表明ITQ-55可适用于H₂与CH₄的动力学分离。

[0531] 尽管ITQ-55从动力学角度仅提供CH₄的最小吸附, 但发生的CH₄的所有吸附看起来比乙烯吸附快。图21显示在1巴 (101kPa) 和30℃下对CO₂ (2110)、N₂ (2120)、CH₄ (2130) 和C₂H₄ (2140) 的吸附vs时间平方根。图21还显示基于对CO₂吸附的扩散模型 (2150) 的曲线拟合。基于扩散与时间平方根的典型关系选择x轴。相对于吸附量标准化y轴以易于比较扩散速率。如图21中所示, N₂和CO₂比CH₄更快吸附, 但乙烯实际上更慢吸附。

[0532] 表101显示基于图21中的测量吸附值计算出的扩散率值。表101中的扩散率值是对60微米的ITQ-55晶体粒度计算的。基于扩散率值, 表101还显示动力学选择性。如表101中所示, ITQ-55表现出相对于CH₄出乎意料的高的对CO₂的动力学选择性。

[0533] 表101. 在30℃下测得的在图23A和23B中所示的60微米ITQ-55晶体中的N₂、CO₂、CH₄、C₂H₄和C₂H₆的扩散时间常数D/R²[1/s]和理想动力学选择性

[0534]

N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂ /CH ₄ 动力学选择性	N ₂ /CH ₄ 动力学选择性	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ 动力学选择性
2.4 x10 ⁻⁴	3.3 x10 ⁻³	<1.0x10 ⁻⁵	3.0 x10 ⁻⁷	<6.6 x10 ⁻⁹	>300	>20	>40

[0535] 图22显示与对N₂ (2210)、CO₂ (2220)、CH₄ (2230)、C₂H₆ (2240) 和C₂H₄ (2250) 的吸收vs时间有关的附加数据。图22中的数据对应于在700毫巴 (70kPa) 下的吸收, N₂除外, 其在1000毫巴 (101kPa) 下。如图22中所示, 几乎或完全没有发生CH₄和C₂H₆的吸收。C₂H₄和N₂都表现出随时间的缓慢吸收, 在长时期下实现C₂H₄的更显著负载。CO₂的吸附比C₂H₄或N₂的吸附快, 表

明相对于这些组分对CO₂动力学分离的能力。

[0536] 还计算了衡吸附选择性。表102显示基于图22中的测量吸附值计算出的吸收值。要指出,CH₄和C₂H₆都表现出在ITQ-55上的极低吸附。基于吸收值,表102还表明吸附选择性。如表102中所示,ITQ-55表现出出乎意料的高的CO₂相对于CH₄的吸附选择性。

[0537] 表102. 在30℃下测得的在ITQ-55上的N₂、CO₂、CH₄、C₂H₄和C₂H₆吸收容量和理想吸附选择性

[0538]

N ₂ 吸收, mmol/g (压力)	CO ₂ 吸收, mmol/g (压力)	CH ₄ 吸收*, mmol/g (压力)	C ₂ H ₄ 吸收, mmol/g (压力)	C ₂ H ₆ 吸收*, mmol/g (压力)	CO ₂ /CH ₄ 吸 附 选 择 性	N ₂ /CH ₄ 吸 附 选 择 性	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ 吸 附 选 择 性
0.16 (970 毫巴)	0.94 (536 毫巴)	0.015 (600 毫巴)	0.40 (570 毫巴)	0.08 (595 毫巴)	62.7	10.7	5.0

[0539] 图28显示在ITQ-55上对乙炔的计算吸附等温线。乙炔据信具有类似于CO₂的动力学直径并因此预计能够进入/扩散到ITQ-55的孔隙结构中。为了研究乙炔的吸附,进行关于ITQ-55晶体表面上的乙炔吸附的Grand Canonical Monte Carlo模拟。作为比较,也进行关于CO₂和N₂的吸附的模拟以计算吸附等温线。如图28中所示,预测在大约0巴至大约30巴(3MPaa)的低压力范围下乙炔(C₂H₂)比N₂更高量,但比CO₂更低量地被吸附。

[0540] 工艺实施例3. 附加SEM表征

[0541] 图23A和23B显示ITQ-55晶体的扫描电子显微(SEM)图像。这些图像显示尺寸为大约50微米至大约70微米的大层状晶体。

[0542] 工艺实施例4. 扩散特征

[0543] 图24和25显示在ITQ-55样品上对CH₄和CO₂(图24)和N₂(图25)的频率响应的动力学研究。图24对应于在30℃和0.1巴(10kPa)的压力下的CH₄和CO₂。在图24中,对CH₄数据拟合的线对应于线2411,而对CO₂数据拟合的线对应于线2421。结果表明CH₄在ITQ-55上表现得像He,在研究的频率范围内没有看出可见的吸附。在图23A和23B中所示的ITQ-55样品的60微米晶体中的CO₂扩散时间常数为0.003/s。

[0544] 图25对应于在三种温度-70℃(2510)、-20℃(2520)、30℃(2530)和同氧压力1巴(101kPa)下的N₂吸附。为了比较,还显示在30℃和1巴下的He吸附(2540)。在低频率下,频率响应曲线接近平台,反映了平衡状态,并可以通过N₂和氦气实验的平台之间的差值量化等温线斜率。结果显示N₂在-70℃下吸附更多但扩散率较慢。N₂在-70℃下的容量为30℃的~3倍。在图23A和23B中所示的ITQ-55样品的60微米晶体中的N₂扩散时间常数在30℃下为0.0004/s并在-20℃下减慢至0.00028/s。比较在类似条件(30℃)下的N₂和CO₂扩散率,动力学选择性为大约8。用于N₂和CH₄/CO₂的分离的动力学选择性更大。

[0545] 图27显示在ITQ-55中对CO₂的ZLC结果。在小色谱柱中使用氦气中的10%CO₂进行ZLC实验。用ZLC模型2722拟合部分负载实验2721的实验数据并用模型2712使用相同参数预测完全平衡实验2711。在图23A和23B中所示的ITQ-55样品的60微米晶体中的扩散速率已量化为0.003sec⁻¹。

[0546] 在图26中,由在可获自Hiden Isochema的HIDEN IMI容积式气体吸附装置上进行

的单气体吸附实验评估乙烷和乙烯的扩散时间常数的温度依赖性。沸石ITQ-55首先在动态真空下在300℃下活化4小时以除去湿气和之前吸附的物类,然后冷却至所选温度。将目标气体在1.1巴下引入样品池。样品池中的逐渐压降被解释为气体在沸石上的吸附。使用测得的气体吸附曲线评估扩散时间常数。尽管在图26中所示的条件下没有达到平衡载量,但使用模拟值测定平衡载量。在下一温度下和/或对下一吸附气体重复该程序。如图26中所示,扩散时间常数的温度依赖性表明对乙烷的扩散活化能高于乙烯。在接近25℃的温度下,乙烯表现出具有大约50的较高动力学选择性。随着温度提高,图26表明乙烯相对于乙烷的动力学选择性降低。

[0547] 预言性实施例1. N₂与甲烷、天然气和其它烃的分离

[0548] 下面是预言性实施例。天然气矿藏通常可包括氮气作为总气体组成的一部分。另外,在天然气的开采过程中,可将氮气引入井中以助于开采。这种方法有时可被称作“氮气充溢(nitrogen flooding)”。因此,天然气通常可包括氮气作为“污染物”。氮气通常对许多天然气用途无害,但氮气可充当稀释剂,而降低天然气进料的燃料价值。因此,降低或最小化天然气进料的氮气含量是有益的。要指出,天然气通常可含有显著部分的甲烷以及各种其它小(C₂-C₄)烃。因此,本文所述的用于从天然气中分离氮气的技术也更一般适用于氮气与甲烷、乙烷和其它含有3个或更多个重原子的有机化合物的分离。这些技术也可适用于氮气与乙烯和/或乙炔的分离,尽管选择性可能不同于对链烷或醇的选择性。

[0549] 可以使用包括沸石ITQ-55的吸附剂和/或膜从天然气(或其它含有链烷/有机化合物的料流)中分离氮气。可以使用任何方便的工艺类型,如变动吸附工艺进行吸附。为了通过吸附分离,可以使也含氮气的天然气(或其它含有链烷/有机化合物的料流)暴露于吸附剂结构。吸附剂结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入吸附剂结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷允许一些流体进入吸附剂结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入吸附剂结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0550] 类似地,为了通过膜渗透而分离,可以使也含氮气的天然气(或其它含有链烷/有机化合物的料流)暴露于膜结构。膜结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入膜结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入膜结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入膜结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0551] 在分离工艺的过程中,可以使包含天然气(或其它烃或有机组分)和氮气的流体暴露于吸附剂或膜结构。基于动力学直径和/或氮气对ITQ-55的亲合力,氮气可相对于甲烷或其它有机化合物优先进入吸附剂或膜结构。对于吸附或经膜分离,这可以使氮气/甲烷或另一有机化合物的选择性为至少大约5或至少大约10或至少大约20或至少大约30。

[0552] 任选地,吸附分离或膜分离可以在低于300K,如275K或更低、或250K或更低、或225K或更低、或200K或更低的温度下进行。这可增强ITQ-55实施分离的选择性,以及可能提高吸附剂结构容纳氮气的容量。任选地,在低温下进行分离也可获益于在使流体暴露于吸附剂或膜结构之前从流体中冷凝出水。任选地,可以在任何方便的压力,如1000巴

(100MPaa)或更低的压力下进行低温分离。要指出,在这些分离条件下,分离的流体可任选对应于液体。

[0553] 作为另一选项,可以在大约270K至大约375K的温度下和在大约700巴(70MPaa)或更低、或大约500巴(50MPaa)或更低、或大约300巴(30MPaa)或更低、或大约100巴(10MPaa)或更低的压力下进行分离。在这些条件下,可以减少、最小化或可能消除甲烷或其它有机化合物的进入。甲烷或其它有机化合物在最小程度上进入吸附剂结构或膜结构可有利于以高选择性进行分离。

[0554] 作为再一选项,可以在大于大约270K或大于大约325K或大于大约375K,如高达大约600K或更高的温度下进行分离。附加地或替代性地,可以在大于大约100巴(10MPaa)或大于大约300巴(30MPaa)或大于大约500巴(50MPaa)或大于大约700巴(70MPaa),如高达大约1500巴(150MPaa)或更高的压力下进行分离。附加地或替代性地,可以在这一段中列举的温度和压力范围的任何组合下进行分离。在这些条件下,一些甲烷或其它有机化合物能够进入吸附剂结构或膜结构,但可以以如上所述的选择性进行分离。

[0555] 预言性实施例2. CO₂与甲烷、天然气和其它烃的分离

[0556] 下面是预言性实施例。天然气矿藏通常可包括CO₂作为总气体组成的一部分。CO₂通常对许多天然气用途无害,但CO₂可充当稀释剂,而降低天然气进料的燃料价值。另外,对于一些天然气来源,CO₂可能由于CO₂作为强化采油工艺的一部分注入烃储层而存在。因此,降低或最小化天然气进料的CO₂含量可以是有益的。要指出,天然气通常可含有显著部分的甲烷以及各种其它小(C₂-C₄)烃。因此,本文所述的用于从天然气中分离CO₂的技术也更一般适用于氮气与甲烷、乙烷和其它含有3个或更多个重原子的有机化合物的分离。这些技术也可适用于CO₂与乙烯和/或乙炔的分离,尽管选择性可能不同于对链烷或醇的选择性。

[0557] 可以使用包括沸石ITQ-55的吸附剂和/或膜从天然气(或其它含有链烷/有机化合物的料流)中分离CO₂。可以使用任何方便的工艺类型,如变动吸附工艺进行吸附。为了通过吸附分离,可以使也含CO₂的天然气(或其它含有链烷/有机化合物的料流)暴露于吸附剂结构。吸附剂结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入吸附剂结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入吸附剂结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入吸附剂结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0558] 类似地,为了通过膜渗透而分离,可以使也含CO₂的天然气(或其它含有链烷/有机化合物的料流)暴露于膜结构。膜结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入膜结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入膜结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入膜结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0559] 在分离工艺的过程中,可以使包含天然气(或其它烃或有机组分)和CO₂的流体暴露于吸附剂或膜结构。基于的动力学直径和/或氮气对ITQ-55的亲合力,CO₂可相对于甲烷或其它有机化合物优先进入吸附剂或膜结构。对于吸附或经膜分离,这可以使对CO₂/甲烷或另一有机化合物的选择性为至少大约5或至少大约10或至少大约20或至少大约30。

[0560] 任选地,该吸附分离或膜分离可以在低于300K,如275K或更低、或250K或更低、或225K或更低、或200K或更低的温度下进行。这可增强ITQ-55实施分离的选择性,以及可能提高吸附剂结构容纳CO₂的容量。任选地,在低温下进行分离也可获益于在使流体暴露于吸附剂或膜结构之前从流体中冷凝出水。任选地,可以在任何方便的的压力,如1000巴(100MPaa)或更低的压力下进行低温分离。要指出,在这些分离条件下,分离的流体可任选对应于液体。

[0561] 作为另一选项,可以在大约270K至大约375K的温度下和在大约700巴(70MPaa)或更低、或大约500巴(50MPaa)或更低、或大约300巴(30MPaa)或更低、或大约100巴(10MPaa)或更低的压力下进行分离。在这些条件下,可以减少、最小化或可能消除甲烷或其它有机化合物的进入。甲烷或其它有机化合物在最小程度上进入吸附剂结构或膜结构可有利于以高选择性进行分离。

[0562] 作为再一选项,可以在大于大约270K或大于大约325K或大于大约375K,如高达大约600K或更高的温度下进行分离。附加地或替代性地,可以在大于大约100巴(10MPaa)或大于大约300巴(30MPaa)或大于大约500巴(50MPaa)或大于大约700巴(70MPaa),如高达大约1500巴(150MPaa)或更高的压力下进行分离。附加地或替代性地,可以在这一段中列举的温度和压力范围的任何组合下进行分离。在这些条件下,一些甲烷或其它有机化合物能够进入吸附剂结构或膜结构,但可以以如上所述的选择性进行分离。

[0563] 预言性实施例3.合成气分离

[0564] 下面是预言性实施例。合成气通常是指含有H₂、CO、CO₂和H₂O的组合的气体混合物。任选地,合成气有时是指H₂、CO、CO₂和H₂O的至少两种,或H₂、CO、CO₂和H₂O的至少三种。任选地,合成气料流还可含有一种或多种其它组分,如N₂、CH₄、O₂和/或其它小烃。对于合成气的至少一些用途,降低或最小化H₂、CO、CO₂和H₂O以外的组分的含量是有益的。附加地或替代性地,在一些方面中,将一种或多种合成气组分与合成气料流的其余部分分离是有益的。例如,可能合意的是从合成气中分离氢气以用作燃料,或从合成气中分离CO₂以使该CO₂可以使用和/或储存(sequestered)。

[0565] 可以使用包括沸石ITQ-55的吸附剂和/或膜从合成气(和任选从存在于合成气料流中的其它组分,如N₂或CH₄)中分离氢气。可以使用任何方便的工艺类型,如变动吸附工艺进行吸附。为了通过吸附分离,可以使合成气料流暴露于吸附剂结构。吸附剂结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入吸附剂结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入吸附剂结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入吸附剂结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0566] 类似地,为了通过膜渗透而分离氢气,可以使合成气料流暴露于膜结构。膜结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入膜结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入膜结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入膜结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0567] 在分离工艺的过程中,可以使包含合成气的流体暴露于吸附剂或膜结构。基于动力学直径和/或氢气对ITQ-55的亲合力,氢气可相对于合成气的其它组分优先进入吸附剂

或膜结构。对于吸附或经膜分离,这可以使氢气/其它合成气组分的选择性为至少大约5或至少大约10或至少大约20或至少大约30。

[0568] 另一选项可以是使用包括沸石ITQ-55的吸附剂和/或膜从合成气中分离CO₂。相对于其它合成气组分,CO₂可以是优先不吸附的组分,以使具有提高的CO₂浓度的产物可以是未吸附的料流的一部分。可以使用任何方便的工艺类型,如变动吸附工艺进行吸附。为了通过吸附分离,可以使合成气料流暴露于吸附剂结构。吸附剂结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入吸附剂结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入吸附剂结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入吸附剂结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0569] 类似地,为了使用膜分离CO₂,可以使合成气料流暴露于膜结构。由于其它合成气组分可能倾向于优先进入由ITQ-55构成的膜,富集CO₂的料流可对应于该膜分离的渗余物。膜结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入膜结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入膜结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入膜结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0570] 在分离工艺的过程中,可以使包含合成气的流体暴露于吸附剂或膜结构。基于动力学直径和/或CO₂相对于其它合成气组分对ITQ-55的亲合力,CO₂可相对于合成气的其它组分优先不进入吸附剂或膜结构。对于吸附或经膜分离,这可以使CO₂/其它合成气组分的选择性为至少大约5或至少大约10或至少大约20或至少大约30。要指出,另外含有其它非合成气组分,如N₂或CH₄的合成气料流可获益于两个分离步骤。第一步骤可将CO₂、N₂和CH₄与其余合成气组分分离,作为未吸附或渗余物料流。第二分离可随后利用CO₂相对于N₂和/或CH₄的提高了的对ITQ-55的亲合力形成富集的吸附料流或渗透物料流。

[0571] 任选地,吸附分离或膜分离可以在低于300K,如275K或更低、或250K或更低、或225K或更低、或200K或更低的温度下进行。这可增强ITQ-55用于实施分离的选择性,以及可能提高吸附剂结构容纳氢气和/或CO₂的容量。任选地,在低温下进行分离也可获益于在使流体暴露于吸附剂或膜结构之前从流体中冷凝出水。任选地,可以在任何方便的压力,如1000巴(100MPaa)或更低的压力下进行低温分离。要指出,在这些分离条件下,分离的流体可任选对应于液体。

[0572] 作为另一选项,可以在大约270K至大约375K的温度下和在大约700巴(70MPaa)或更低、或大约500巴(50MPaa)或更低、或大约300巴(30MPaa)或更低、或大约100巴(10MPaa)或更低的压力下进行分离。在这些条件下,可以减少、最小化或可能消除甲烷或其它有机化合物的进入。甲烷或其它有机化合物在最小程度上进入吸附剂结构或膜结构可有利于以高选择性进行分离。

[0573] 作为再一选项,可以在大于大约270K或大于大约325K或大于大约375K,如高达大约600K或更高的温度下进行分离。附加地或替代性地,可以在大于大约100巴(10MPaa)或大于大约300巴(30MPaa)或大于大约500巴(50MPaa)或大于大约700巴(70MPaa),如高达大约1500巴(150MPaa)或更高的压力下进行分离。附加地或替代性地,可以在这一段中列举的温度和压力范围的任何组合下进行分离。在这些条件下,一些甲烷或其它有机化合物能够进

入吸附剂结构或膜结构,但可以以如上所述的选择性进行分离。

[0574] 预言性实施例4.0₂与N₂的分离

[0575] 下面是预言性实施例。一种商业上重要的分离类型是O₂与N₂的分离。尽管空气可用作一些反应的进料,但在许多情况下,可能希望提供相对于空气富氧或贫氧的料流。除借助起始空气料流将氧气与氮气分离外,通常也可对其它含有氧气和氮气的料流进行这样的分离。

[0576] 可以使用包括沸石ITQ-55的吸附剂和/或膜将氮气与氧气分离。可以使用任何方便的工艺类型,如变动吸附工艺进行吸附。为了通过吸附进行分离,可以使含有氮气和氧气的料流暴露于吸附剂结构。氧气可通常具有较小的动力学直径和/或较高的对ITQ-55的亲合力,因此据信氧气可优先进入沸石ITQ-55的孔隙结构。吸附剂结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入吸附剂结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入吸附剂结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入吸附剂结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0577] 类似地,为了通过渗透膜而分离,可以使包含氮气和氧气的料流暴露于膜结构。膜结构的表面可以由沸石ITQ-55构成和/或包括沸石ITQ-55以使进入膜结构的流体可穿过ITQ-55的孔隙进入。取决于吸附剂结构,ITQ-55晶体结构中的缺陷和/或晶体之间的缺陷可允许一些流体进入膜结构而不穿过ITQ-55。由于这样的缺陷,进入膜结构的流体的少于100%可穿过ITQ-55晶体,如至少大约90体积%或至少大约95%或至少大约98%。

[0578] 在分离工艺的过程中,可以使包含氧气和氮气的流体暴露于吸附剂或膜结构。基于相对动力学直径和/或氧气和氮气对ITQ-55的相对亲合力,据信氧气可相对于氮气优先进入吸附剂或膜结构。对于吸附或经膜分离,这可以使氧气或氮气的选择性(取决于与所需输出物对应的产物料流)为至少大约5或至少大约10或至少大约20或至少大约30。

[0579] 任选地,吸附分离或膜分离可以在低于300K,如275K或更低、或250K或更低、或225K或更低、或200K或更低的温度下进行。这可增强ITQ-55实施分离的选择性,以及可能提高吸附剂结构容纳氮气的容量。任选地,在低温下进行分离也可获益于在使流体暴露于吸附剂或膜结构之前从流体中冷凝出水。任选地,可以在任何方便的压力,如1000巴(100MPaa)或更低的压力下进行低温分离。要指出,在这些分离条件下,分离的流体可任选对应于液体。

[0580] 作为另一选项,可以在大约270K至大约375K的温度下和在大约700巴(70MPaa)或更低、或大约500巴(50MPaa)或更低、或大约300巴(30MPaa)或更低、或大约100巴(10MPaa)或更低的压力下进行分离。在这些条件下,可以减少、最小化或可能消除甲烷或其它有机化合物的进入。甲烷或其它有机化合物在最小程度上进入吸附剂结构或膜结构可有利于以高选择性进行分离。

[0581] 作为再一选项,可以在大于大约270K或大于大约325K或大于大约375K,如高达大约600K或更高的温度下进行分离。附加地或替代性地,可以在大于大约100巴(10MPaa)或大于大约300巴(30MPaa)或大于大约500巴(50MPaa)或大于大约700巴(70MPaa),如高达大约1500巴(150MPaa)或更高的压力下进行分离。附加地或替代性地,可以在这一段中列举的温度和压力范围的任何组合下进行分离。在这些条件下,一些甲烷或其它有机化合物能够进

入吸附剂结构或膜结构,但可以以如上所述的选择性进行分离。

[0582] 预言性实施例5. 烃和/或小有机化合物的储存

[0583] 下面是预言性实施例。尽管可以使用含有多种组分的料流开始烃储存工艺,但为描述清楚性,这一预言性实施例基于对单组分料流进行储存。

[0584] 在一些方面中,可以通过最初在升高的温度和/或压力下吸附 ITQ-55 而进行在包含 ITQ-55 的吸附剂结构中的烃储存。适用于储存的化合物可包括,但不限于,甲烷、乙烷、乙烯、甲醛、甲醇、二甲醚及其组合。

[0585] 在初始吸附步骤的过程中,可以将流体组分吸附到吸附剂结构中。吸附过程中的条件可包括例如, a) 至少大约 325K 或至少大约 375K 或至少大约 425K 或至少大约 475K 的温度; b) 至少大约 100 巴 (10MPaa) 或至少大约 300 巴 (30MPaa) 或至少大约 500 巴 (50MPaa) 或至少大约 700 巴 (70MPaa) 的压力; 或 c) 它们的组合。不受制于任何特定理论,升高的温度和/或压力能将更高载量的有机组分引入吸附剂结构中。

[0586] 在吸附剂结构负载后,可以降低温度和/或压力。在升高的压力下进行吸附剂结构的负载的方面中,可以将压力降低到大约 100 巴 (10MPaa) 或更低、或大约 10 巴 (1MPaa) 或更低、或大约 2 巴 (0.2MPaa) 或更低、或大约 1 巴 (0.1MPaa) 或更低。在升高的温度下进行吸附剂结构的负载的方面中,可以将温度降低到大约 325K 或更低、或大约 300K 或更低、或大约 275K 或更低、或大约 250K 或更低、或大约 225K 或更低、或大约 200K 或更低。在负载过程中提高温度和压力的方面中,可任选首先降低温度,然后可以降低压力。在降低温度和/或压力后,可发生吸附的组分的一定解吸。但是,基于降低的温度和/或压力条件,一部分组分可保持动力学截留在吸附剂结构内。这可允许吸附剂结构将一定量的流体组分保留在吸附剂结构内,即使吸附剂外的气氛不再含有该吸附组分。保留在吸附剂内的载量可对应于在吸附过程中实现的载量的一定百分比,如在吸附过程中的载量的至少大约 10 重量%、或至少大约 20 重量%、或至少大约 30 重量%、或至少大约 40 重量%、或至少大约 50 重量%、或至少大约 60 重量%。该吸附剂结构可随后任选在降低的温度和/或压力条件下运输。

[0587] 在储存所需时间量后,可以提高温度以使吸附的组分离开吸附剂结构。这可允许在较不苛刻的条件下储存和任选运输对应于燃料和/或潜在反应物的吸附组分。换言之,相对于在不存在吸附剂结构的情况下储存该吸附组分所需的条件,可以降低将该吸附组分储存在吸附剂结构中所需的温度和/或压力。

[0588] 附加分离实施方案

[0589] 实施方案 1. 一种分离流体的方法,其包括:使包含第一流体组分和第二流体组分的输入流体料流暴露于包含沸石 ITQ-55 的吸附剂以形成拒斥 (rejection) 产物流体料流,所述拒斥产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比小于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比;收集所述拒斥产物流体料流;形成吸附产物流体料流,所述吸附产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比大于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比;和收集所述吸附产物流体料流,其中所述沸石 ITQ-55 具有通过桥连原子连接的四面体 (T) 原子的骨架,其中所述四面体原子通过以下表中描述的方式与最近的 T 原子相连而界定:

[0590] ITQ-55 四面体原子互连

T 原子	连向:
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25

[0591]

T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74
T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54
T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
[0592] T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63

	T57	T39, T45, T56, T61
	T58	T4, T62, T63, T75
	T59	T5, T34, T56, T62
	T60	T6, T35, T55, T62
	T61	T7, T32, T55, T57
	T62	T33, T58, T59, T60
	T63	T9, T39, T56, T58
	T64	T10, T69, T70, T76
	T65	T11, T66, T68, T72
[0593]	T66	T48, T54, T65, T70
	T67	T13, T71, T72, T76
	T68	T14, T25, T65, T71
	T69	T15, T26, T64, T71
	T70	T16, T23, T64, T66
	T71	T24, T67, T68, T69
	T72	T18, T48, T65, T67
	T73	T1, T4, T19, T22
	T74	T10, T13, T28, T31
	T75	T37, T40, T55, T58
	T76	T46, T49, T64, T67.

[0594] 实施方案2.一种分离流体的方法,其包括:使包含第一流体组分和第二流体组分的输入流体料流暴露于包含沸石ITQ-55的吸附剂以形成拒斥产物流体料流,所述拒斥产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比小于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比;收集所述拒斥产物流体料流;形成吸附产物流体料流,所述吸附产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比大于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比;和收集所述吸附产物流体料流,其中所述沸石ITQ-55在合成态下具有包括至少下列角度值 2θ (°)和相对强度(I/I₀)的X-射线衍射图样:

	2θ (°)±0.5	强度 (I/I₀)
[0595]	5.8	w
	7.7	w

	8.9	w
	9.3	mf
	9.9	w
	10.1	w
	13.2	m
	13.4	w
	14.7	w
	15.1	m
	15.4	w
[0596]	15.5	w
	17.4	m
	17.7	m
	19.9	m
	20.6	m
	21.2	f
	21.6	f
	22.0	f
	23.1	mf
	24.4	m
	27.0	m

[0597] 其中 I_0 是来自被赋值100的最强峰的强度

[0598] w是在0至20%之间的弱相对强度，

[0599] m是在20至40%之间的平均相对强度，

[0600] f是在40至60%之间的强相对强度，

[0601] 且mf是在60至100%之间的极强相对强度。

[0602] 实施方案3.上述实施方案任一项的方法，其中所述沸石ITQ-55在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式

[0603] $x(M_{1/n}XO_2):yY_2O_3:gGeO_2:(1-g)SiO_2$

[0604] 其中

[0605] M选自 H^+ 、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物，

[0606] X是至少一种氧化态为+3的化学元素，

[0607] Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素，

[0608] x取0至0.2之间的值，包括两个端点，

[0609] y取0至0.1之间的值，包括两个端点，

[0610] g取0至0.5之间的值，包括两个端点。

[0611] 实施方案4.实施方案3的方法，其中x取基本0的值，y取基本0的值，且g取基本0的值。

[0612] 实施方案5.实施方案3的方法,其中a) x取大于0的值,b) y取大于0的值,c) g取大于0的值,或d) 它们的组合。

[0613] 实施方案6.上述实施方案任一项的方法,其中形成吸附产物流体料流包括改变所述吸附剂的温度或压力的至少一种。

[0614] 实施方案7.上述实施方案任一项的方法,其中形成吸附产物流体料流包括使包含第三组分的流体料流暴露于所述包含沸石ITQ-55的吸附剂,至少一部分第三组分被所述包含沸石ITQ-55的吸附剂吸附。

[0615] 实施方案8.上述实施方案任一项的方法,其中使所述输入流体料流暴露于吸附剂包括在变动吸附容器中使所述输入流体料流暴露于吸附剂。

[0616] 实施方案9.实施方案8的方法,其中使所述输入流体料流暴露于吸附剂包括在变压吸附条件、变温吸附条件、快速循环变压吸附条件,或它们的组合下使所述输入流体料流暴露于所述吸附剂。

[0617] 实施方案10.上述实施方案任一项的方法,其中在实施第一组分与第二组分的动力学分离的有效条件下、在实施第一组分与第二组分的平衡分离的有效条件下或在其组合下使所述输入流体料流暴露于吸附剂。

[0618] 实施方案11.上述实施方案任一项的方法,其中所述吸附剂在具有大于大约20埃和小于大约1微米的直径的孔隙中具有开孔体积的小于大约20%。

[0619] 实施方案12.一种分离流体的方法,其包括:使包含第一流体组分和第二流体组分的输入流体料流暴露于包含结晶沸石ITQ-55的粒子的膜以形成渗透产物流体料流和拒斥产物流体料流,所述渗透产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比大于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的比率,所述拒斥产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比小于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的比率,其中所述四面体原子通过以下表中描述的方式与最近的T原子相连而界定:

[0620] ITQ-55四面体原子互连

T 原子	连向:
T1	T6, T7, T55, T73
T2	T3, T5, T9, T56
T3	T2, T7, T21, T27
T4	T8, T9, T58, T73
T5	T2, T8, T52, T59
T6	T1, T8, T53, T60
T7	T1, T3, T50, T61
T8	T4, T5, T6, T51
T9	T2, T4, T21, T63
T10	T15, T16, T64, T74
T11	T12, T14, T18, T65
T12	T11, T16, T30, T36
T13	T17, T18, T67, T74
[0621] T14	T11, T17, T43, T68
T15	T10, T17, T44, T69
T16	T10, T12, T41, T70
T17	T13, T14, T15, T42
T18	T11, T13, T30, T72
T19	T24, T25, T37, T73
T20	T21, T23, T27, T38
T21	T3, T9, T20, T25
T22	T26, T27, T40, T73
T23	T20, T26, T41, T70
T24	T19, T26, T42, T71
T25	T19, T21, T43, T68
T26	T22, T23, T24, T69
T27	T3, T20, T22, T45
T28	T33, T34, T46, T74

T29	T30, T32, T36, T47
T30	T12, T18, T29, T34
T31	T35, T36, T49, T74
T32	T29, T35, T50, T61
T33	T28, T35, T51, T62
T34	T28, T30, T52, T59
T35	T31, T32, T33, T60
T36	T12, T29, T31, T54
T37	T19, T42, T43, T75
T38	T20, T39, T41, T45
T39	T38, T43, T57, T63
T40	T22, T44, T45, T75
T41	T16, T23, T38, T44
T42	T17, T24, T37, T44
T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
[0622] T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58

	T64	T10, T69, T70, T76
	T65	T11, T66, T68, T72
	T66	T48, T54, T65, T70
	T67	T13, T71, T72, T76
	T68	T14, T25, T65, T71
	T69	T15, T26, T64, T71
[0623]	T70	T16, T23, T64, T66
	T71	T24, T67, T68, T69
	T72	T18, T48, T65, T67
	T73	T1, T4, T19, T22
	T74	T10, T13, T28, T31
	T75	T37, T40, T55, T58
	T76	T46, T49, T64, T67.

[0624] 实施方案13. 一种分离流体的方法, 其包括: 使包含第一流体组分和第二流体组分的输入流体料流暴露于包含结晶沸石ITQ-55的粒子的膜以形成渗透产物流体料流和拒斥产物流体料流, 所述渗透产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比大于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的比率, 所述拒斥产物流体料流中第一流体组分与第二流体组分的摩尔比小于所述输入流体料流中第一流体组分与第二流体组分的比率, 其中所述沸石ITQ-55在合成态下具有包括至少下列角度值 2θ (°) 和相对强度 (I/I_0) 的X-射线衍射图样:

	2θ (°)±0.5	强度 (I/I_0)
	5.8	w
	7.7	w
	8.9	w
	9.3	mf
[0625]	9.9	w
	10.1	w
	13.2	m
	13.4	w
	14.7	w
	15.1	m

	15.4	w
	15.5	w
	17.4	m
	17.7	m
	19.9	m
[0626]	20.6	m
	21.2	f
	21.6	f
	22.0	f
	23.1	mf
	24.4	m
	27.0	m

[0627] 其中 I_0 是来自被赋值100的最强峰的强度

[0628] w是在0至20%之间的弱相对强度，

[0629] m是在20至40%之间的平均相对强度，

[0630] f是在40至60%之间的强相对强度，

[0631] 且mf是在60至100%之间的极强相对强度。

[0632] 实施方案14.实施方案12或13任一项的方法，其中所述沸石ITQ-55在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式

[0633] $x(M_{1/n}XO_2):yY_2O_3:gGeO_2:(1-g)SiO_2$

[0634] 其中

[0635] M选自 H^+ 、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物，

[0636] X是至少一种氧化态为+3的化学元素，

[0637] Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素，

[0638] x取0至0.2之间的值，包括两个端点，

[0639] y取0至0.1之间的值，包括两个端点，

[0640] g取0至0.5之间的值，包括两个端点。

[0641] 实施方案15.实施方案14的方法，其中x取基本0的值，y取基本0的值，且g取基本0的值。

[0642] 实施方案16.实施方案14的方法，其中a) x取大于0的值，b) y取大于0的值，c) g取大于0的值，或d) 它们的组合。

[0643] 实施方案17.实施方案12至16任一项的方法，其中所述膜包含具有大约20纳米至大约1微米的平均粒度的结晶沸石ITQ-55的粒子。

[0644] 实施方案18.实施方案12至17任一项的方法，其中结晶沸石ITQ-55的粒子包含粒子毗连层。

[0645] 实施方案19.实施方案12至18任一项的方法，其中结晶沸石ITQ-55的粒子包含在载体上的结晶沸石ITQ-55的粒子层。

[0646] 实施方案20.实施方案19的方法，其中所述载体包含玻璃、熔凝石英、二氧化硅、

硅、粘土、金属、多孔玻璃、烧结多孔金属、二氧化钛、堇青石,或它们的组合。

[0647] 实施方案21.实施方案19或20任一项的方法,其中所述负载的结晶沸石ITQ-55的粒子层包含在微粒基质中的结晶沸石ITQ-55的粒子,孔隙结构由粒子之间、晶体之间以及粒子和晶体之间的间隙界定。

[0648] 实施方案22.实施方案12至21任一项的方法,其中所述膜包含杂化层和复合层的至少一种。

[0649] 实施方案23.实施方案12至22任一项的方法,其进一步包括使所述膜的渗透物侧暴露于吹扫料流。

[0650] 实施方案24.上述实施方案任一项的方法,其中第二流体组分是甲烷、乙烷、甲醇、二甲醚、含有3个或更多个重原子的有机化合物,或它们的组合。

[0651] 实施方案25.实施方案24的方法,其中第一流体组分是CO、CO₂、H₂、H₂O,或它们的组合。

[0652] 实施方案26.实施方案25的方法,其中第一流体组分是CO₂,且第二流体组分是CH₄。

[0653] 实施方案27.实施方案26的方法,其中所述输入流体料流包含天然气。

[0654] 实施方案28.实施方案24的方法,其中第一流体组分是乙烯、乙炔、甲醛,或它们的组合。

[0655] 实施方案29.实施方案24的方法,其中第一流体组分是H₂S、NH₃,或它们的组合。

[0656] 实施方案30.实施方案24的方法,其中第一流体组分是SO₂、N₂O、NO、NO₂、硫氧化物,或它们的组合,所述输入流体任选包含烟道气。

[0657] 实施方案31.实施方案24的方法,其中第一流体组分是N₂,所述输入流体料流任选包含天然气料流。

[0658] 实施方案32.实施方案31的方法,其中在大约223K至大约523K,任选至少大约270K的温度下使所述输入流体料流暴露于吸附剂。

[0659] 实施方案33.实施方案24的方法,其中第一流体组分是稀有气体、分子卤素、卤化氢,或它们的组合。

[0660] 实施方案34.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是甲烷、乙烯、乙烷、甲醇、二甲醚,或它们的组合。

[0661] 实施方案35.上述实施方案任一项的方法,其中第二流体组分是氮气,第一流体组分是氢气、稀有气体、氧气、氮氧化物、CO₂、CO、分子卤素、卤化氢,或它们的组合。

[0662] 实施方案36.实施方案35的方法,其中第一流体组分是CO₂。

[0663] 实施方案37.实施方案36的方法,其中所述输入流体料流包含烟道气。

[0664] 实施方案38.实施方案35的方法,其中第一流体组分是O₂。

[0665] 实施方案39.实施方案26的方法,其中所述输入流体料流包含空气。

[0666] 实施方案40.实施方案35的方法,其中所述分子卤素或所述卤化卤包含F、Cl、Br或它们的组合作为卤素。

[0667] 实施方案41.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是CO₂,且第二流体组分包含一种或多种烃。

[0668] 实施方案42.实施方案29的方法,其中所述一种或多种烃是甲烷、乙烷、乙烯,或它们的组合。

[0669] 实施方案43.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是乙烯,且第二流体组分是乙烷、甲烷,或它们的组合。

[0670] 实施方案44.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是氮氧化物,且第二流体组分是硫氧化物。

[0671] 实施方案45.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是 H_2 ,且第二流体组分是氮氧化物、硫氧化物、烃、碳氧化物,或它们的组合,所述输入流体料流任选包含合成气。

[0672] 实施方案46.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是 H_2 ,且第二流体组分是 H_2S 、 NH_3 ,或它们的组合。

[0673] 实施方案47.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是 H_2O ,且第二流体组分是 H_2 。

[0674] 实施方案48.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是He、Ne、Ar、Kr,且第二流体组分是 N_2 、 H_2O 、CO、 CO_2 、烃,或它们的组合。

[0675] 实施方案49.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是甲醇、二甲醚,或它们的组合。

[0676] 实施方案50.上述实施方案任一项的方法,其中第二流体组分是甲醇、二甲醚,或它们的组合。

[0677] 实施方案51.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是乙炔,且第二流体组分是乙烯、甲烷、乙烷,或它们的组合。

[0678] 实施方案52.实施方案8或9的方法,其中所述输入流体料流包含天然气。

[0679] 实施方案53.实施方案52的方法,其中在大约5psia(大约0.03MPa)至大约5000psia(大约35MPa),任选至少大约250psia(大约1.7MPa)或至少大约500psia(大约3.4MPa)或至少大约1000psia(大约6.9MPa)的压力下使所述输入流体料流暴露于所述包含沸石ITQ-55的吸附剂。

[0680] 实施方案54.实施方案52至53任一项的方法,其中在大约 $-18^{\circ}C$ 至大约 $399^{\circ}C$ 、或大约 $316^{\circ}C$ 或更低、或大约 $260^{\circ}C$ 或更低的温度下使所述输入流体料流暴露于所述吸附剂。

[0681] 实施方案55.实施方案52至54任一项的方法,其中第一流体组分是 N_2 、 H_2O 、 CO_2 ,或它们的组合。

[0682] 实施方案56.实施方案52至54任一项的方法,其中第一流体组分是 N_2 和 H_2O 的至少一种。

[0683] 实施方案57.实施方案52至54任一项的方法,其中第一流体组分是 N_2 。

[0684] 实施方案58.实施方案52至54任一项的方法,其中第一流体组分是 H_2O 。

[0685] 实施方案59.实施方案52至58任一项的方法,其中第二流体组分是 CH_4 、具有比 CH_4 高的分子量的烃,或它们的组合。

[0686] 附加储存实施方案

[0687] 实施方案1.一种吸附和储存流体的方法,其包括:使包含第一流体组分的输入流体料流在第一压力和第一温度下暴露于包含沸石ITQ-55的吸附剂;使所述吸附剂在第二压力和第二温度下保持一定储存期;形成包含第一流体组分的吸附产物流体料流;和收集所述吸附产物流体料流,其中所述四面体原子通过以下表中描述的方式与最近的T原子相连而界

定:

[0688] ITQ-55四面体原子互连

T 原子

连向:

T1 T6, T7, T55, T73

T2 T3, T5, T9, T56

T3 T2, T7, T21, T27

T4 T8, T9, T58, T73

T5 T2, T8, T52, T59

[0689]

T6 T1, T8, T53, T60

T7 T1, T3, T50, T61

T8 T4, T5, T6, T51

T9 T2, T4, T21, T63

T10 T15, T16, T64, T74

T11 T12, T14, T18, T65

	T12	T11, T16, T30, T36
	T13	T17, T18, T67, T74
	T14	T11, T17, T43, T68
	T15	T10, T17, T44, T69
	T16	T10, T12, T41, T70
	T17	T13, T14, T15, T42
	T18	T11, T13, T30, T72
	T19	T24, T25, T37, T73
	T20	T21, T23, T27, T38
	T21	T3, T9, T20, T25
	T22	T26, T27, T40, T73
	T23	T20, T26, T41, T70
	T24	T19, T26, T42, T71
	T25	T19, T21, T43, T68
	T26	T22, T23, T24, T69
	T27	T3, T20, T22, T45
	T28	T33, T34, T46, T74
[0690]	T29	T30, T32, T36, T47
	T30	T12, T18, T29, T34
	T31	T35, T36, T49, T74
	T32	T29, T35, T50, T61
	T33	T28, T35, T51, T62
	T34	T28, T30, T52, T59
	T35	T31, T32, T33, T60
	T36	T12, T29, T31, T54
	T37	T19, T42, T43, T75
	T38	T20, T39, T41, T45
	T39	T38, T43, T57, T63
	T40	T22, T44, T45, T75
	T41	T16, T23, T38, T44
	T42	T17, T24, T37, T44
	T43	T14, T25, T37, T39
	T44	T15, T40, T41, T42
	T45	T27, T38, T40, T57
	T46	T28, T51, T52, T76

T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
[0691] T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67.

[0692] 实施方案2.一种吸附和储存流体的方法,其包括:使包含第一流体组分的输入流体料流在第一压力和第一温度下暴露于包含沸石ITQ-55的吸附剂;使所述吸附剂在第二压力和第二温度下保持一定储存期;形成包含第一流体组分的吸附产物流体料流;和收集所述吸附产物流料流,其中所述沸石ITQ-55在合成态下具有包括至少下列角度值 2θ (°)和相对强度(I/I₀)的X-射线衍射图样:

	2θ (°)±0.5	强度 (I/I ₀)
	5.8	w
	7.7	w
	8.9	w
	9.3	mf
	9.9	w
	10.1	w
	13.2	m
	13.4	w
	14.7	w
	15.1	m
[0693]	15.4	w
	15.5	w
	17.4	m
	17.7	m
	19.9	m
	20.6	m
	21.2	f
	21.6	f
	22.0	f
	23.1	mf
	24.4	m
	27.0	m

[0694] 其中I₀是来自被赋值100的最强峰的强度

[0695] w是在0至20%之间的弱相对强度，

[0696] m是在20至40%之间的平均相对强度，

[0697] f是在40至60%之间的强相对强度，

[0698] 且mf是在60至100%之间的极强相对强度。

[0699] 实施方案3.上述实施方案任一项的方法，其中所述沸石ITQ-55在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式

[0700] $x (M_{1/n}XO_2) : y YO_2 : g GeO_2 : (1-g) SiO_2$

[0701] 其中

[0702] M选自H⁺、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物，

[0703] X是至少一种氧化态为+3的化学元素，

[0704] Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素，

[0705] x取0至0.2之间的值，包括两个端点，

- [0706] y取0至0.1之间的值,包括两个端点,
- [0707] g取0至0.5之间的值,包括两个端点。
- [0708] 实施方案4.实施方案3的方法,其中x取基本0的值,y取基本0的值,且g取基本0的值。
- [0709] 实施方案5.实施方案3的方法,其中a) x取大于0的值,b) y取大于0的值,c) g取大于0的值,或d) 它们的组合。
- [0710] 实施方案6.上述实施方案任一项的方法,其中使所述输入流体料流暴露于吸附剂包括在变动吸附容器中使所述输入流体料流暴露于吸附剂。
- [0711] 实施方案7.上述实施方案任一项的方法,其中第一温度和第二温度相同,其中第一压力和第二压力相同,或它们的组合。
- [0712] 实施方案8.上述实施方案任一项的方法,其中形成吸附产物流体料流包括改变所述吸附剂的第二温度。
- [0713] 实施方案9.上述实施方案任一项的方法,其中形成吸附产物流体料流包括使包含第三组分的流体料流暴露于所述包含沸石ITQ-55的吸附剂,至少一部分第三组分被所述包含沸石ITQ-55的吸附剂吸附。
- [0714] 实施方案10.上述实施方案任一项的方法,其中所述吸附剂在具有大于大约20埃和小于大约1微米的直径的孔隙中具有开孔体积的小于大约20%。
- [0715] 实施方案11.上述实施方案任一项的方法,其中使所述吸附剂在第二压力和第二温度下保持一定储存期包括使所述吸附剂暴露于具有大约0.1MPaa或更小的第一流体组分的分压的环境。
- [0716] 实施方案12.上述实施方案任一项的方法,其中所述输入流体料流进一步包含第二组分,所述吸附产物料流中第一组分与第二组分的摩尔比大于所述输入流体料流中第一组分与第二组分的摩尔比。
- [0717] 实施方案13.实施方案12的方法,其中第二流体组分是甲烷、乙烷、甲醇、二甲醚、含有3个或更多个重原子的有机化合物,或它们的组合。
- [0718] 实施方案14.实施方案12的方法,其中第一流体组分是H₂,且第二流体组分是氮氧化物、硫氧化物、烃、碳氧化物,或它们的组合,所述输入流体料流任选包含合成气。
- [0719] 实施方案15.实施方案12的方法,其中第一流体组分是H₂,且第二流体组分是H₂S、NH₃,或它们的组合。
- [0720] 实施方案16.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是CO₂、H₂,或它们的组合。
- [0721] 实施方案17.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是乙烯、乙炔、甲醛,或它们的组合。
- [0722] 实施方案18.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是稀有气体、分子卤素、卤化氢,或它们的组合。
- [0723] 实施方案19.上述实施方案任一项的方法,其中第一流体组分是甲烷、乙烯、乙烷、甲醇、二甲醚,或它们的组合。
- [0724] 附加催化实施方案
- [0725] 实施方案1.一种转化有机化合物的方法,其包括:使包含有机化合物的输入流体

料流在有效转化条件下暴露于包含沸石ITQ-55的催化剂以形成转化的有机化合物,通过所述包含沸石ITQ-55的催化剂催化所述转化,其中所述四面体原子通过以下表中描述的方式与最近的T原子相连而界定:

[0726] ITQ-55四面体原子互连

[0727]	T 原子	连向:
	T1	T6, T7, T55, T73
	T2	T3, T5, T9, T56
	T3	T2, T7, T21, T27
	T4	T8, T9, T58, T73
	T5	T2, T8, T52, T59
	T6	T1, T8, T53, T60
	T7	T1, T3, T50, T61
	T8	T4, T5, T6, T51
	T9	T2, T4, T21, T63
	T10	T15, T16, T64, T74
	T11	T12, T14, T18, T65
	T12	T11, T16, T30, T36
	T13	T17, T18, T67, T74
	T14	T11, T17, T43, T68
	T15	T10, T17, T44, T69
	T16	T10, T12, T41, T70
	T17	T13, T14, T15, T42
	T18	T11, T13, T30, T72
[0728]	T19	T24, T25, T37, T73
	T20	T21, T23, T27, T38
	T21	T3, T9, T20, T25
	T22	T26, T27, T40, T73
	T23	T20, T26, T41, T70
	T24	T19, T26, T42, T71
	T25	T19, T21, T43, T68
	T26	T22, T23, T24, T69
	T27	T3, T20, T22, T45
	T28	T33, T34, T46, T74
	T29	T30, T32, T36, T47
	T30	T12, T18, T29, T34
	T31	T35, T36, T49, T74
	T32	T29, T35, T50, T61
	T33	T28, T35, T51, T62
	T34	T28, T30, T52, T59
	T35	T31, T32, T33, T60
	T36	T12, T29, T31, T54

	T37	T19, T42, T43, T75
	T38	T20, T39, T41, T45
	T39	T38, T43, T57, T63
	T40	T22, T44, T45, T75
	T41	T16, T23, T38, T44
	T42	T17, T24, T37, T44
	T43	T14, T25, T37, T39
	T44	T15, T40, T41, T42
	T45	T27, T38, T40, T57
	T46	T28, T51, T52, T76
	T47	T29, T48, T50, T54
	T48	T47, T52, T66, T72
	T49	T31, T53, T54, T76
	T50	T7, T32, T47, T53
	T51	T8, T33, T46, T53
	T52	T5, T34, T46, T48
	T53	T6, T49, T50, T51
[0729]	T54	T36, T47, T49, T66
	T55	T1, T60, T61, T75
	T56	T2, T57, T59, T63
	T57	T39, T45, T56, T61
	T58	T4, T62, T63, T75
	T59	T5, T34, T56, T62
	T60	T6, T35, T55, T62
	T61	T7, T32, T55, T57
	T62	T33, T58, T59, T60
	T63	T9, T39, T56, T58
	T64	T10, T69, T70, T76
	T65	T11, T66, T68, T72
	T66	T48, T54, T65, T70
	T67	T13, T71, T72, T76
	T68	T14, T25, T65, T71
	T69	T15, T26, T64, T71
	T70	T16, T23, T64, T66
	T71	T24, T67, T68, T69
	T72	T18, T48, T65, T67
	T73	T1, T4, T19, T22
[0730]	T74	T10, T13, T28, T31
	T75	T37, T40, T55, T58
	T76	T46, T49, T64, T67.
[0731]	实施方案2.一种转化有机化合物的方法,其包括:使包含有机化合物的输入流体	

料流在有效转化条件下暴露于包含沸石ITQ-55的催化剂以形成转化的有机化合物,通过所述包含沸石ITQ-55的催化剂催化所述转化,其中所述沸石ITQ-55在合成态下具有包括至少下列角度值 2θ (°)和相对强度(I/I₀)的X-射线衍射图样:

	2θ (°)±0.5	强度 (I/I₀)
	5.8	w
	7.7	w
	8.9	w
	9.3	mf
	9.9	w
	10.1	w
	13.2	m
	13.4	w
	14.7	w
	15.1	m
[0732]	15.4	w
	15.5	w
	17.4	m
	17.7	m
	19.9	m
	20.6	m
	21.2	f
	21.6	f
	22.0	f
	23.1	mf
	24.4	m
	27.0	m

[0733] 其中I₀是来自被赋值100的最强峰的强度

[0734] w是在0至20%之间的弱相对强度,

[0735] m是在20至40%之间的平均相对强度,

[0736] f是在40至60%之间的强相对强度,

[0737] 且mf是在60至100%之间的极强相对强度。

[0738] 实施方案3.上述实施方案任一项的方法,其中所述沸石ITQ-55在煅烧态下和在其结晶基质中不存在体现为硅烷醇的存在的缺陷的情况下具有经验式

[0739] $x(M_{1/n}XO_2):y YO_2:g GeO_2:(1-g) SiO_2$

[0740] 其中

[0741] M选自H⁺、至少一种电荷为+n的无机阳离子和两者的混合物,

- [0742] X是至少一种氧化态为+3的化学元素，
- [0743] Y是至少一种氧化态为+4的不同于Si的化学元素，
- [0744] x取0至0.2之间的值，包括两个端点，
- [0745] y取0至0.1之间的值，包括两个端点，
- [0746] g取0至0.5之间的值，包括两个端点。
- [0747] 实施方案4.实施方案3的方法，其中x取基本0的值，y取基本0的值，且g取基本0的值。
- [0748] 实施方案5.实施方案3的方法，其中X选自Al、Ga、B、Fe、Cr及其组合，y取值0，且g取值0。
- [0749] 实施方案6.实施方案5的方法，其中所述沸石ITQ-55包含Si、O和Al。
- [0750] 实施方案7.实施方案6的方法，其中Si与Al的比率为大约10:1至大约1000:1，任选至少大约100:1。
- [0751] 实施方案8.上述实施方案任一项的方法，其中使所述输入流体料流暴露于所述包含沸石ITQ-55的催化剂包括使所述输入流体料流暴露于包含沸石ITQ-55的催化剂粒子。
- [0752] 实施方案9.实施方案8的方法，其中在流化床反应器或提升管反应器中使所述输入流体料流暴露于所述包含沸石ITQ-55的催化剂粒子。
- [0753] 实施方案10.实施方案8或9任一项的方法，其中所述包含沸石ITQ-55的催化剂粒子进一步包含载体，所述载体包含二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛，或它们的组合。
- [0754] 实施方案11.实施方案8至10任一项的方法，其中所述催化剂粒子包含第VI族金属、第VIII族金属，或它们的组合。
- [0755] 实施方案12.实施方案8或11任一项的方法，其中所述催化剂粒子进一步包含具有不同于沸石ITQ-55的骨架结构的沸石。
- [0756] 实施方案13.实施方案12的方法，其中所述具有不同于沸石ITQ-55的骨架结构的沸石包含具有MFI或FAU骨架结构的沸石。
- [0757] 实施方案14.上述实施方案任一项的方法，其中所述转化的有机化合物具有比所述有机化合物高的分子量，或其中所述转化的有机化合物具有比所述有机化合物低的分子量。
- [0758] 实施方案15.上述实施方案任一项的方法，其中所述有机化合物包含甲醇、甲烷、二甲醚、乙烯、乙炔，或它们的组合。
- [0759] 实施方案16.实施方案15的方法，其中所述输入进料进一步包含O₂、H₂O，或它们的组合。
- [0760] 实施方案17.实施方案15或16任一项的方法，其中所述转化的有机化合物包含乙烯。
- [0761] 实施方案18.上述实施方案任一项的方法，其中所述有机化合物包含甲醇且所述转化的有机化合物包含二甲醚。
- [0762] 实施方案19.上述实施方案任一项的方法，其中所述有机化合物包含甲醇且所述转化的有机化合物包含烯烃。
- [0763] 实施方案20.上述实施方案任一项的方法，其中所述有机化合物包含甲醇且所述

转化的有机化合物包含C₆-C₁₁芳烃。

[0764] 实施方案21.上述实施方案任一项的方法,其中所述有机化合物包含甲烷且所述转化的有机化合物包含醇、烯烃、C₆-C₁₁芳烃,或它们的组合。

[0765] 实施方案22.上述实施方案任一项的方法,其中使所述输入进料在氢气存在下暴露于所述包含ITQ-55的催化剂。

[0766] 实施方案23.实施方案22的方法,其中有机化合物包含含硫化合物且所述转化的有机化合物包含脱硫有机化合物。

[0767] 实施方案24.上述实施方案任一项的方法,其中使所述输入流体暴露于所述包含沸石ITQ-55的催化剂包括:使所述输入流体在包含第一温度和第一压力的条件下暴露于所述催化剂;和改变所述条件至第二温度和第二压力以使至少一部分所述输入流体在第二温度和第二压力下暴露于所述催化剂,所述有机化合物在第二温度和第二压力下的扩散速率为在第一温度和第一压力下的扩散速率的大约50%或更低、或大约40%或更低、或大约30%或更低、或大约20%或更低、或大约10%或更低。

[0768] 实施方案25.实施方案24的方法,其中第二温度与第一温度相同。

[0769] 实施方案26.实施方案24的方法,其中第二温度低于第一温度。

[0770] 实施方案27.实施方案24至26任一项的方法,其中第一压力为至少大约100巴(10MPaa),且第二压力为大约50巴(5MPaa)或更低。

[0771] 附加通用实施方案

[0772] 下列实施方案适合与上述任何附加分离实施方案、附加储存实施方案或附加催化实施方案组合。

[0773] 实施方案1.上述附加分离实施方案、附加储存实施方案和/或附加催化实施方案任一项的方法,其中所述沸石ITQ-55在合成态下具有包括至少下列角度值 2θ (°)和相对强度(I/I₀)的X-射线衍射图样:

	2θ (°)±0.5	强度 (I/I₀)
	5.8	w
	7.7	w
	8.9	w
[0774]	9.3	mf
	9.9	w
	10.1	w
	13.2	m
	13.4	w

	14.7	w
	15.1	m
	15.4	w
	15.5	w
	17.4	m
	17.7	m
[0775]	19.9	m
	20.6	m
	21.2	f
	21.6	f
	22.0	f
	23.1	mf
	24.4	m
	27.0	m

[0776] 其中 I_0 是来自被赋值100的最强峰的强度

[0777] w是在0至20%之间的弱相对强度，

[0778] m是在20至40%之间的平均相对强度，

[0779] f是在40至60%之间的强相对强度，

[0780] 且mf是在60至100%之间的极强相对强度。

[0781] 实施方案2. 上述附加分离实施方案、附加储存实施方案、附加催化实施方案和/或附加通用实施方案1任一项的方法，其中所述ITQ-55具有通过桥连原子连接的四面体(T)原子的骨架，其中所述四面体原子通过以下表中描述的方式与最近的T原子相连而界定：

[0782] ITQ-55四面体原子互连

	T 原子	连向：
	T1	T6, T7, T55, T73
	T2	T3, T5, T9, T56
[0783]	T3	T2, T7, T21, T27
	T4	T8, T9, T58, T73
	T5	T2, T8, T52, T59
	T6	T1, T8, T53, T60
	T7	T1, T3, T50, T61

	T8	T4, T5, T6, T51
	T9	T2, T4, T21, T63
	T10	T15, T16, T64, T74
	T11	T12, T14, T18, T65
	T12	T11, T16, T30, T36
	T13	T17, T18, T67, T74
	T14	T11, T17, T43, T68
	T15	T10, T17, T44, T69
	T16	T10, T12, T41, T70
	T17	T13, T14, T15, T42
	T18	T11, T13, T30, T72
	T19	T24, T25, T37, T73
	T20	T21, T23, T27, T38
	T21	T3, T9, T20, T25
	T22	T26, T27, T40, T73
	T23	T20, T26, T41, T70
	T24	T19, T26, T42, T71
[0784]	T25	T19, T21, T43, T68
	T26	T22, T23, T24, T69
	T27	T3, T20, T22, T45
	T28	T33, T34, T46, T74
	T29	T30, T32, T36, T47
	T30	T12, T18, T29, T34
	T31	T35, T36, T49, T74
	T32	T29, T35, T50, T61
	T33	T28, T35, T51, T62
	T34	T28, T30, T52, T59
	T35	T31, T32, T33, T60
	T36	T12, T29, T31, T54
	T37	T19, T42, T43, T75
	T38	T20, T39, T41, T45
	T39	T38, T43, T57, T63
	T40	T22, T44, T45, T75
	T41	T16, T23, T38, T44
	T42	T17, T24, T37, T44

T43	T14, T25, T37, T39
T44	T15, T40, T41, T42
T45	T27, T38, T40, T57
T46	T28, T51, T52, T76
T47	T29, T48, T50, T54
T48	T47, T52, T66, T72
T49	T31, T53, T54, T76
T50	T7, T32, T47, T53
T51	T8, T33, T46, T53
T52	T5, T34, T46, T48
T53	T6, T49, T50, T51
T54	T36, T47, T49, T66
T55	T1, T60, T61, T75
T56	T2, T57, T59, T63
T57	T39, T45, T56, T61
T58	T4, T62, T63, T75
T59	T5, T34, T56, T62
[0785] T60	T6, T35, T55, T62
T61	T7, T32, T55, T57
T62	T33, T58, T59, T60
T63	T9, T39, T56, T58
T64	T10, T69, T70, T76
T65	T11, T66, T68, T72
T66	T48, T54, T65, T70
T67	T13, T71, T72, T76
T68	T14, T25, T65, T71
T69	T15, T26, T64, T71
T70	T16, T23, T64, T66
T71	T24, T67, T68, T69
T72	T18, T48, T65, T67
T73	T1, T4, T19, T22
T74	T10, T13, T28, T31
T75	T37, T40, T55, T58
T76	T46, T49, T64, T67.

[0786] 当在本文中列举数值下限和数值上限时,考虑了从任何下限到任何上限的范围。尽管已特别描述了本发明的示例性实施方案,要理解的是,本领域技术人员容易看出并且容易作出各种其它修改而不背离本发明的精神和范围。因此,所述权利要求书的范围无意受本文所述的实施例和描述限制,而是权利要求书被解释为涵盖本发明中存在的所有具有专利新颖性的特征,包括被本发明所述领域的技术人员视为等同的所有特征。

[0787] 上文已参照许多实施方案和具体实施例描述了本发明。本领域技术人员根据上文的详述可想到许多变动。所有这样的明显变动在所附权利要求书的完整预定范围内。

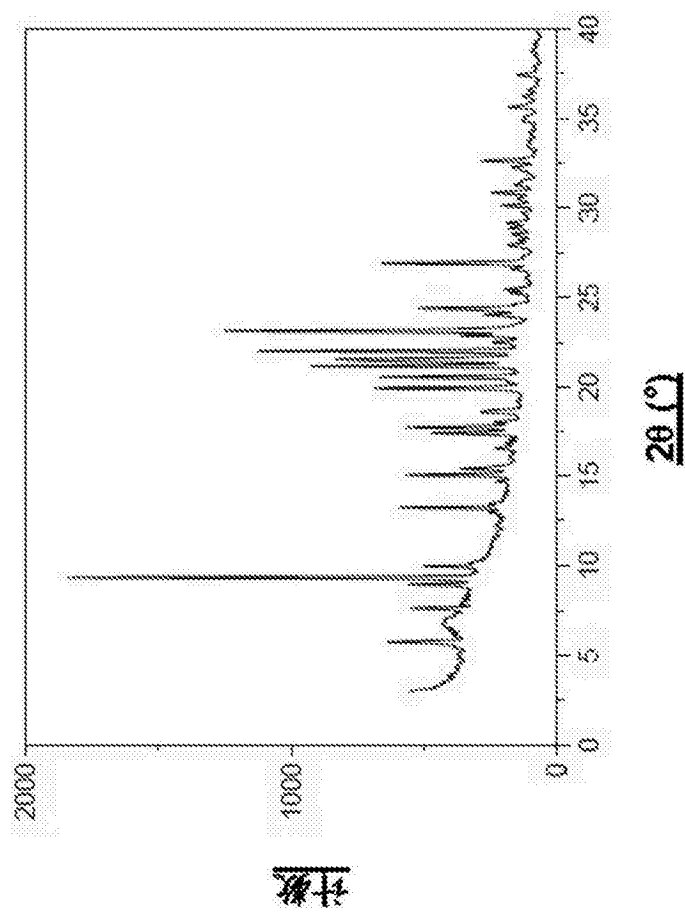


图1

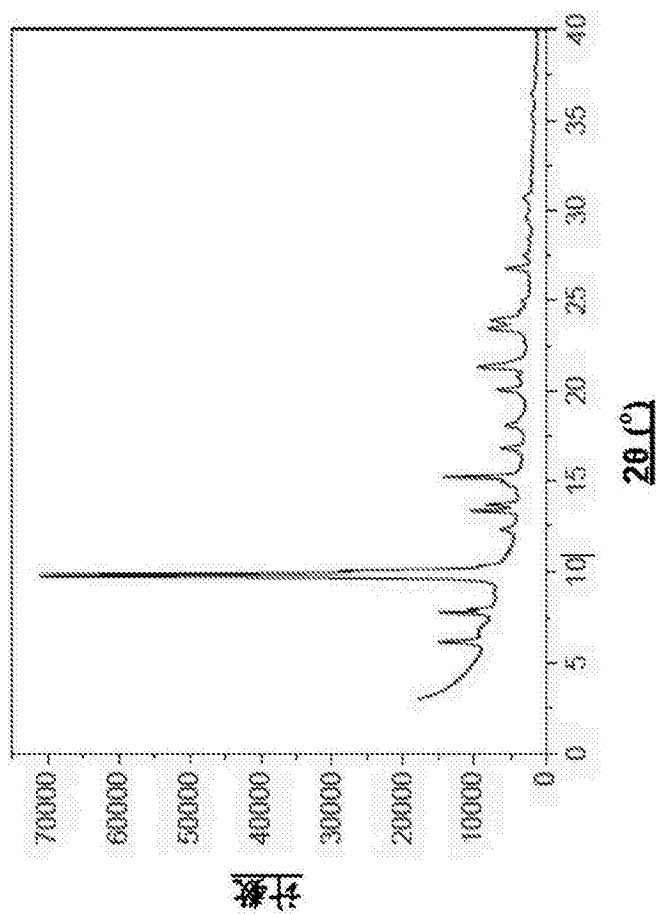


图2

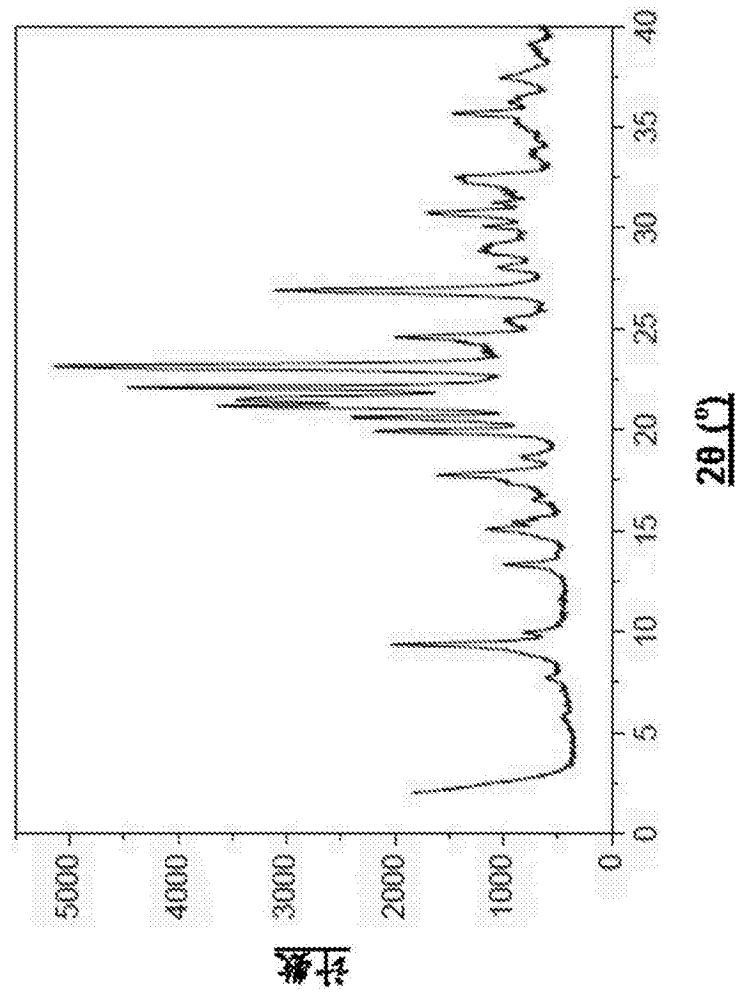


图3

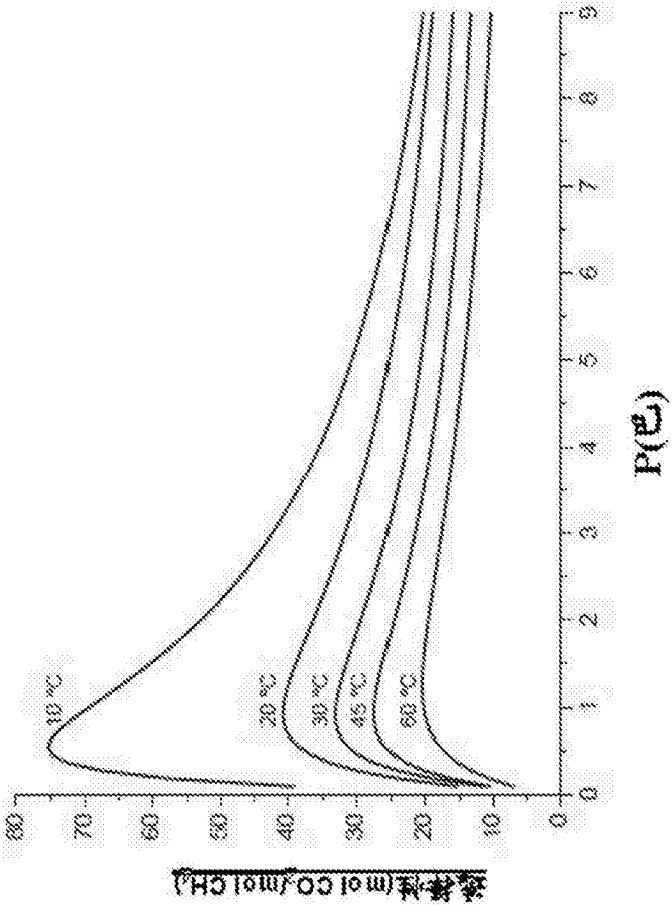


图4

仅显示四面体原子的ITQ-55的骨架结构
单晶胞，其边缘由灰色方框划定

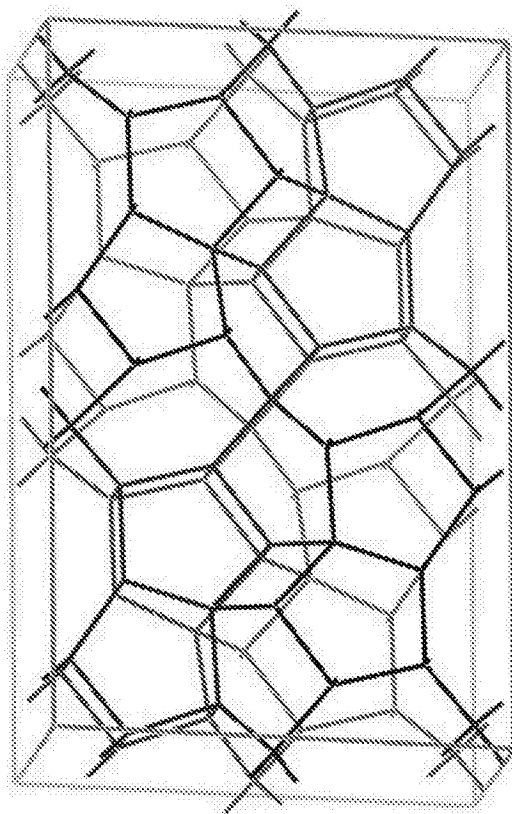


图5

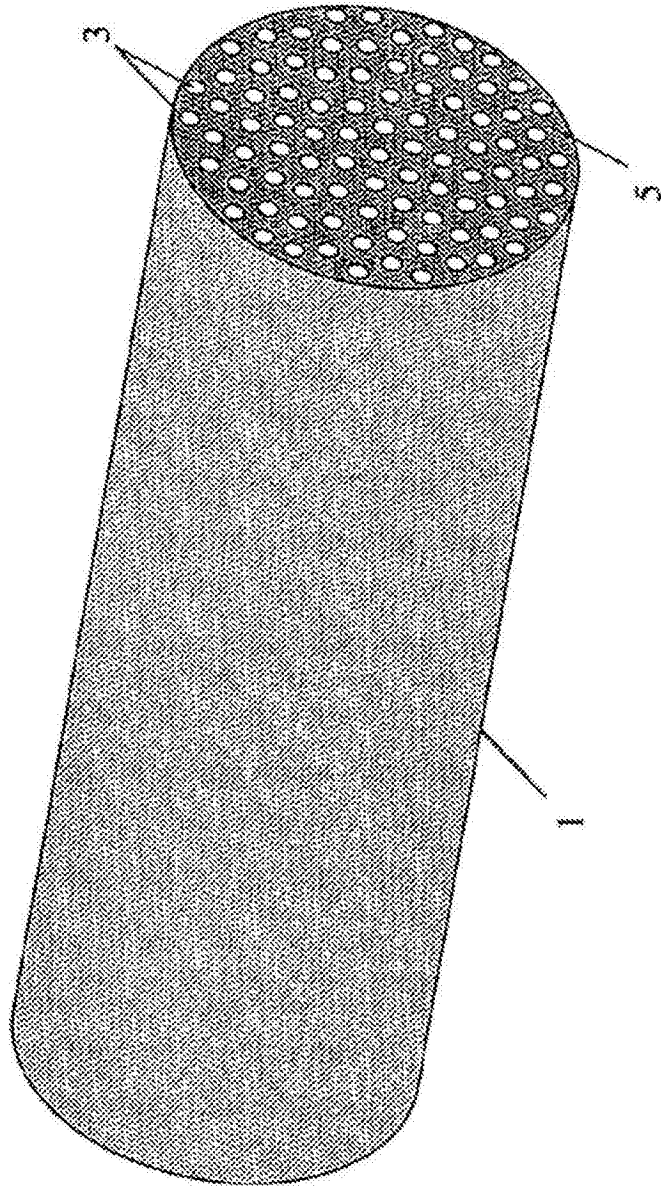


图6

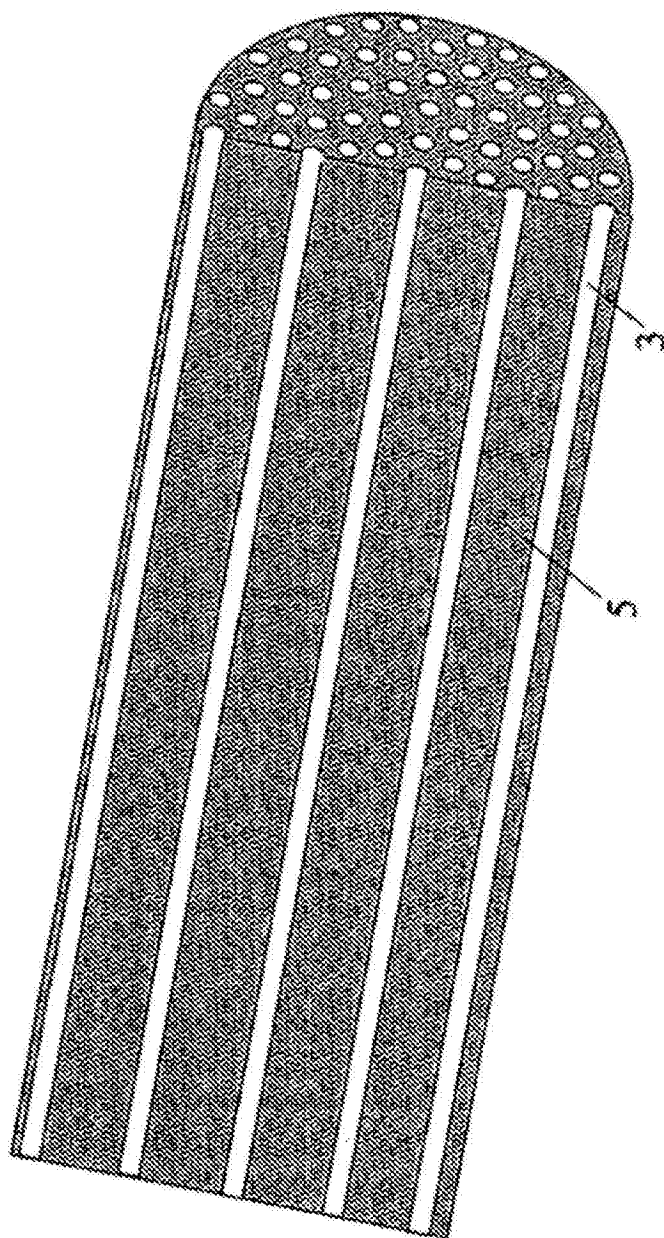


图7

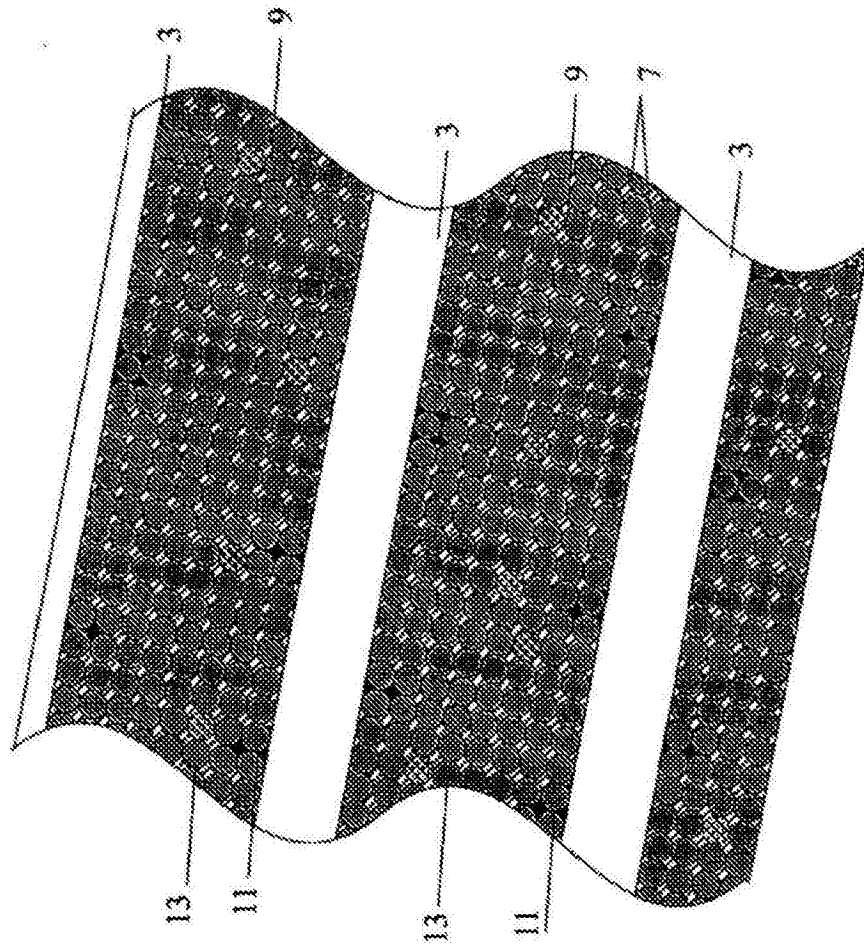


图8

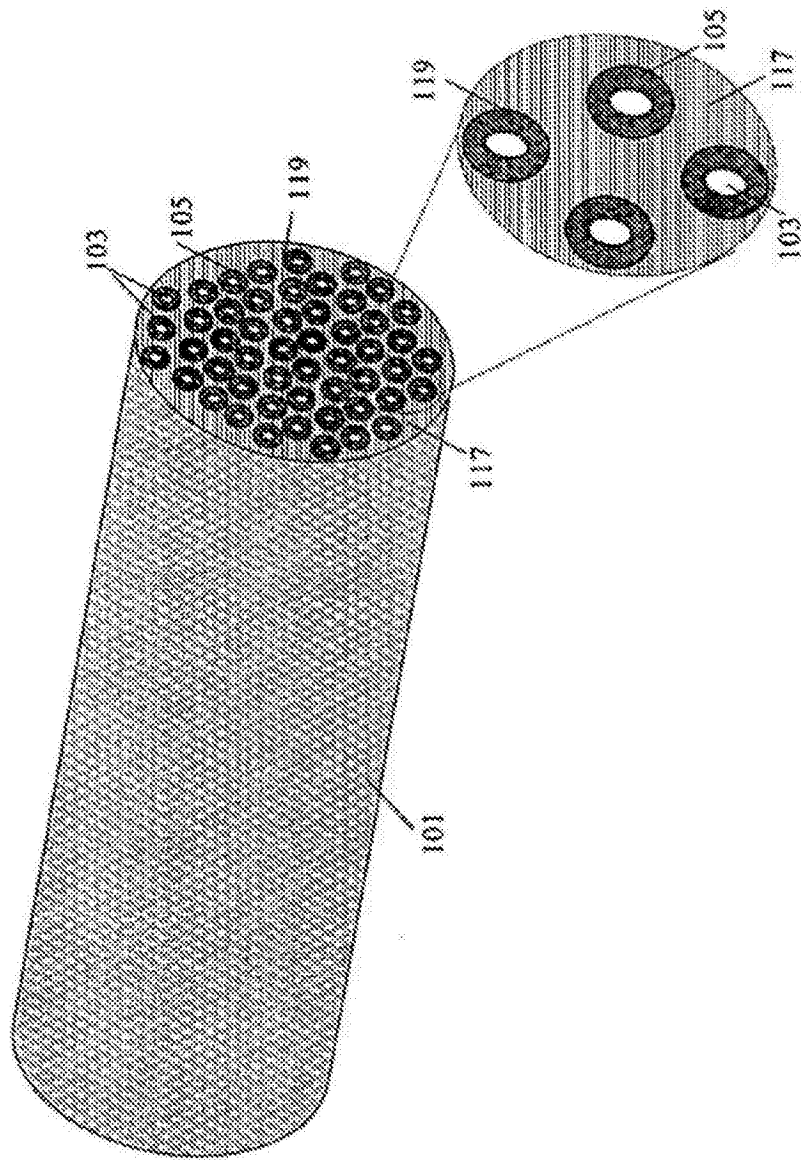


图9

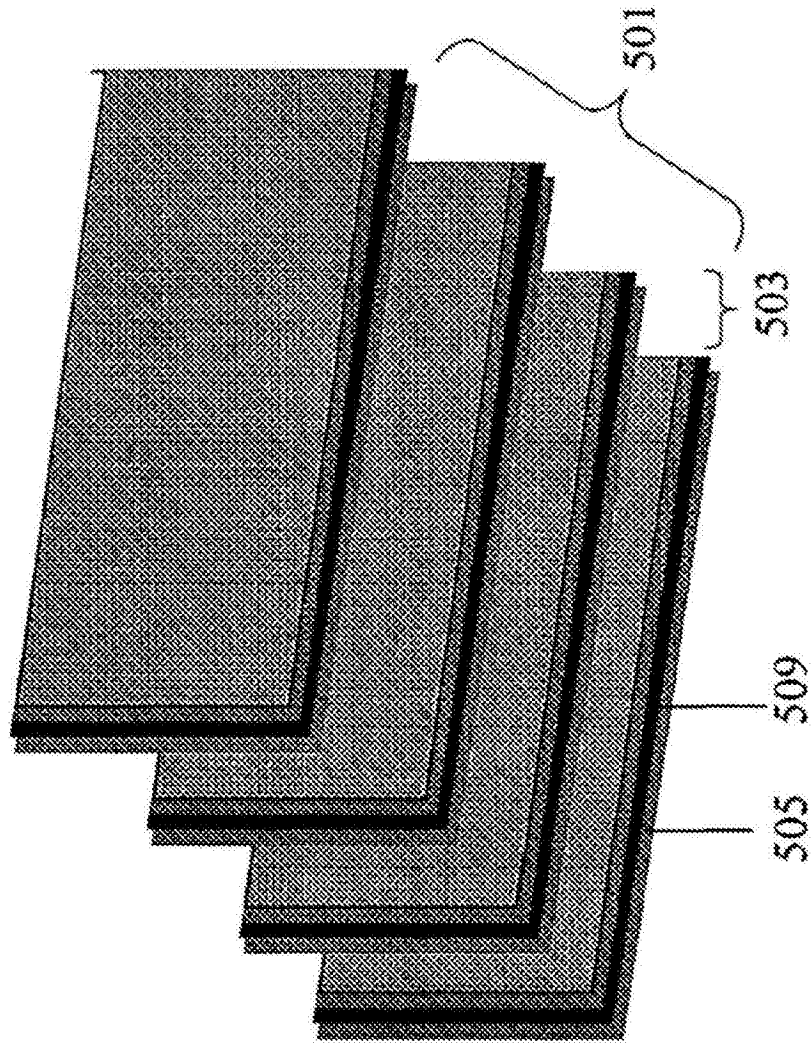


图10

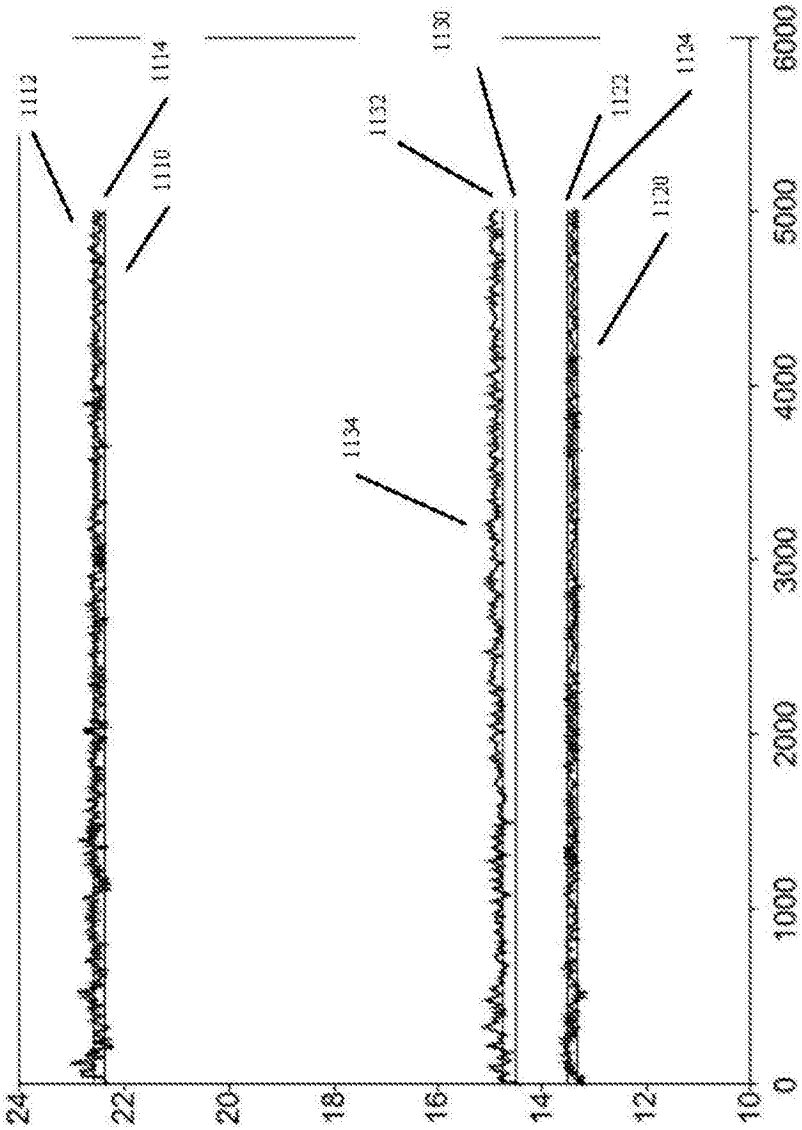


图11

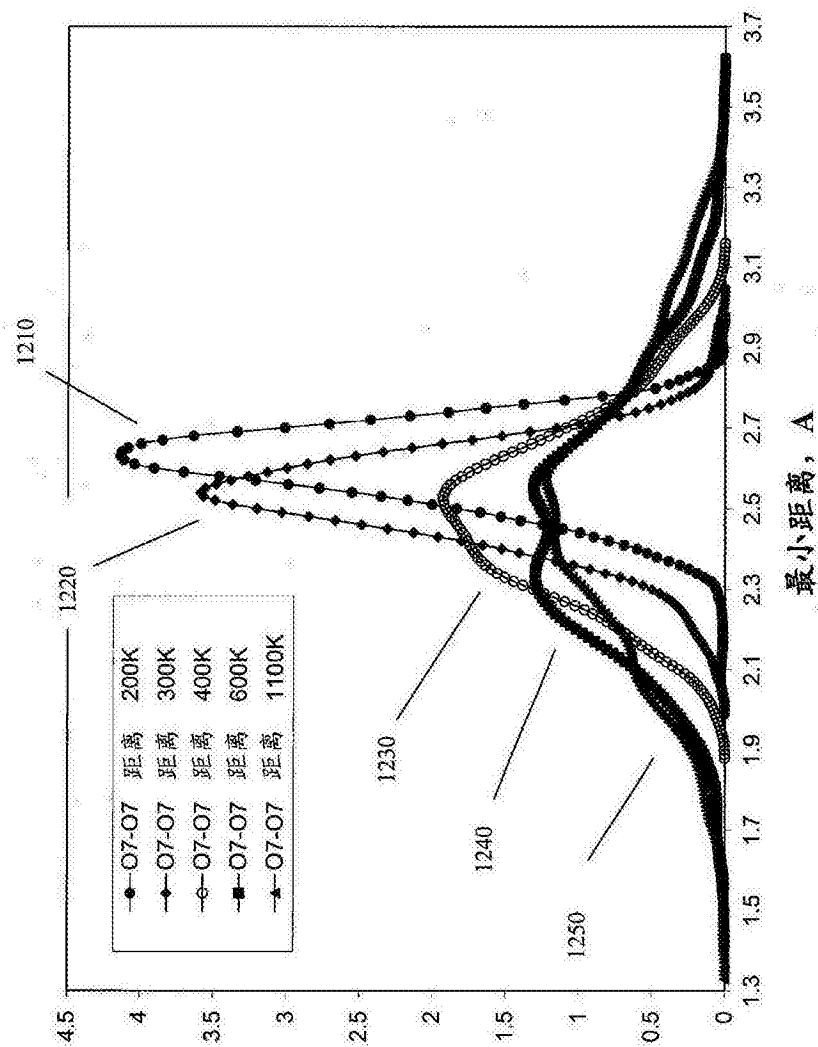


图12

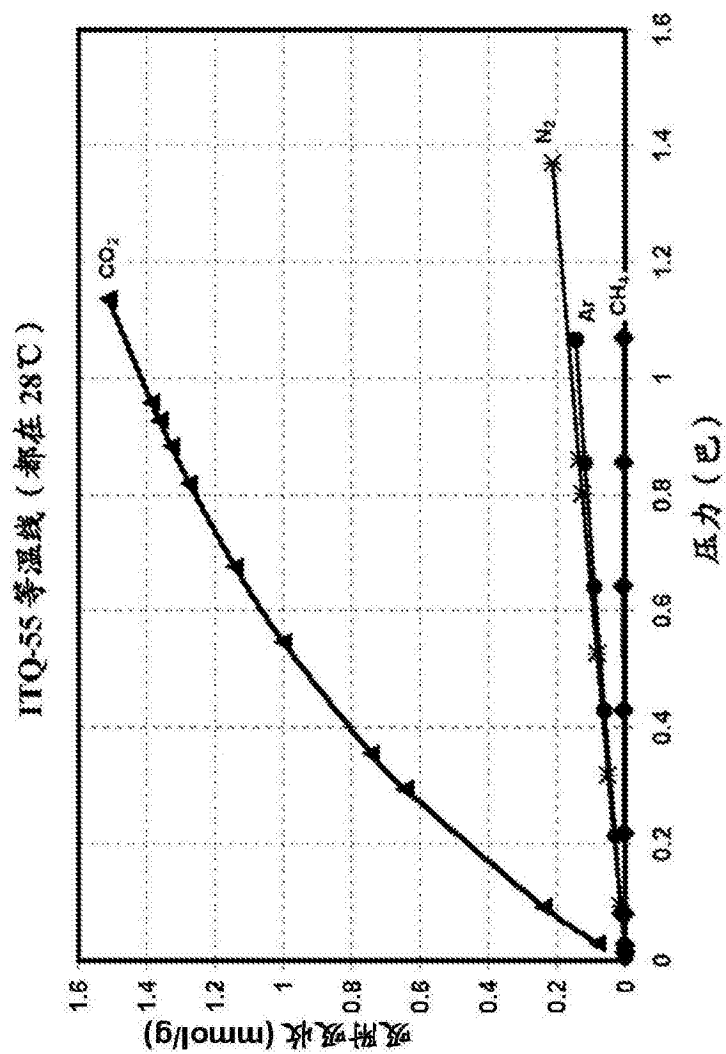


图13

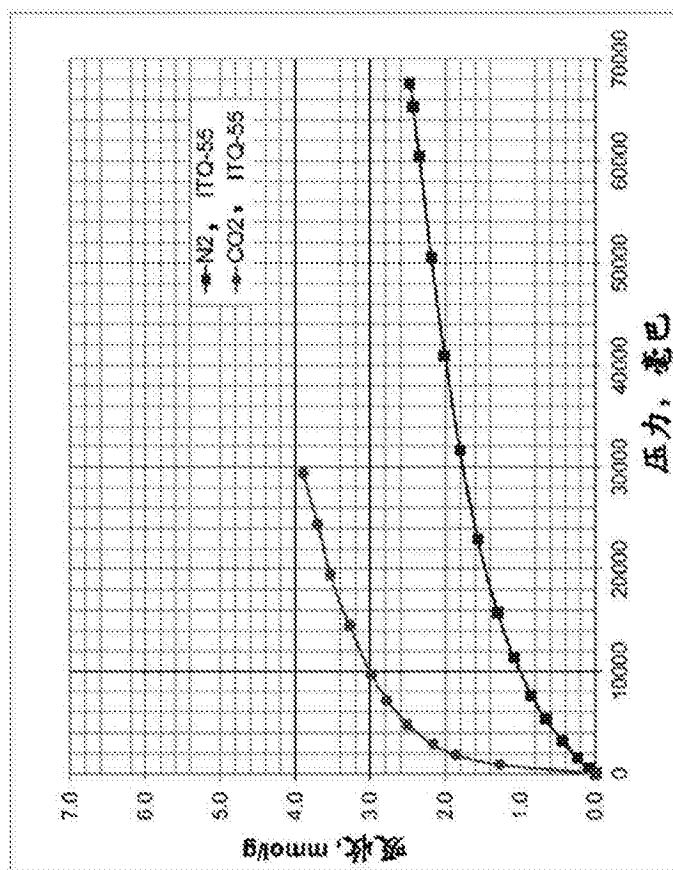


图14

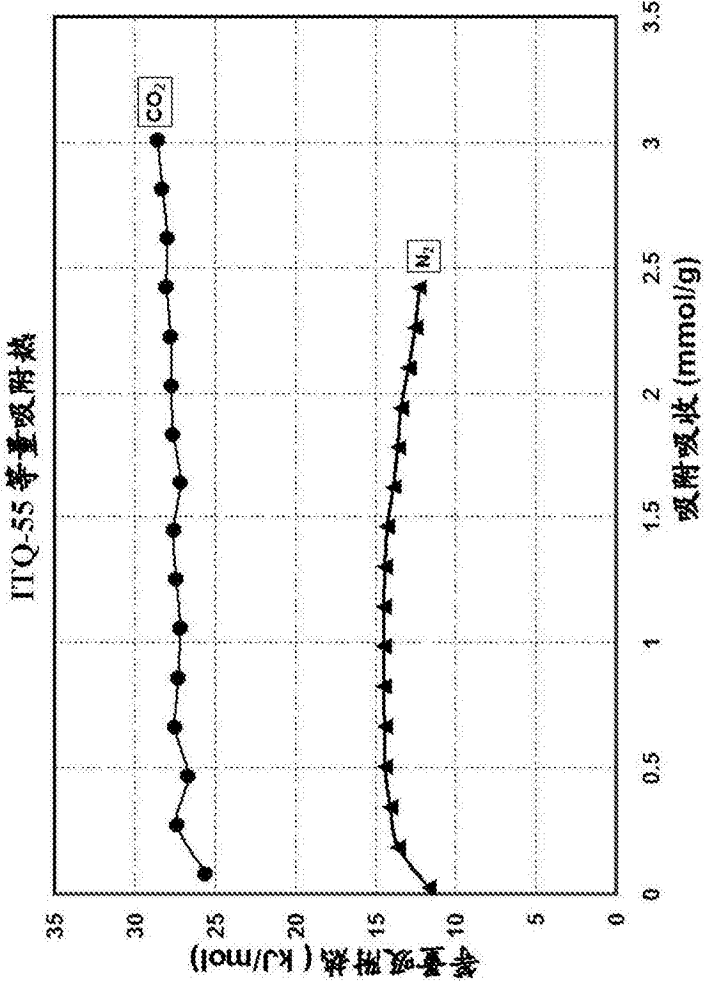


图15

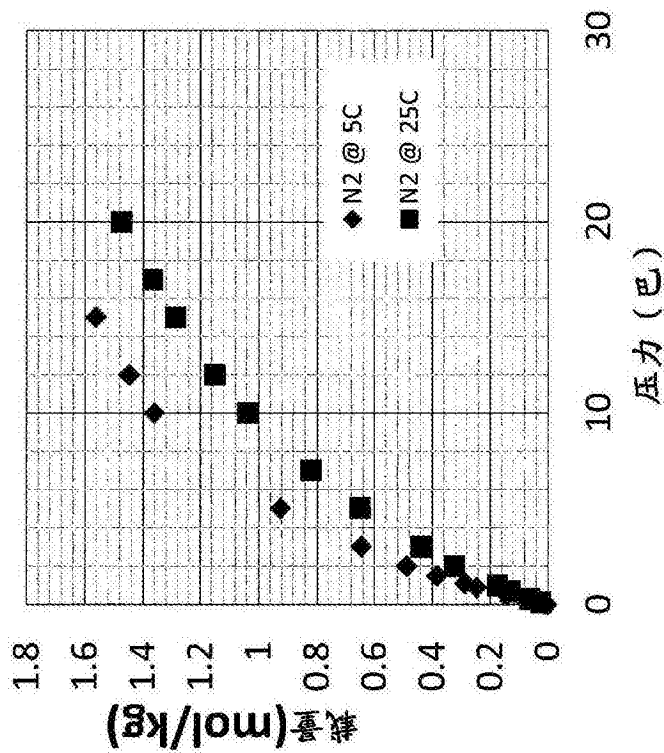


图16

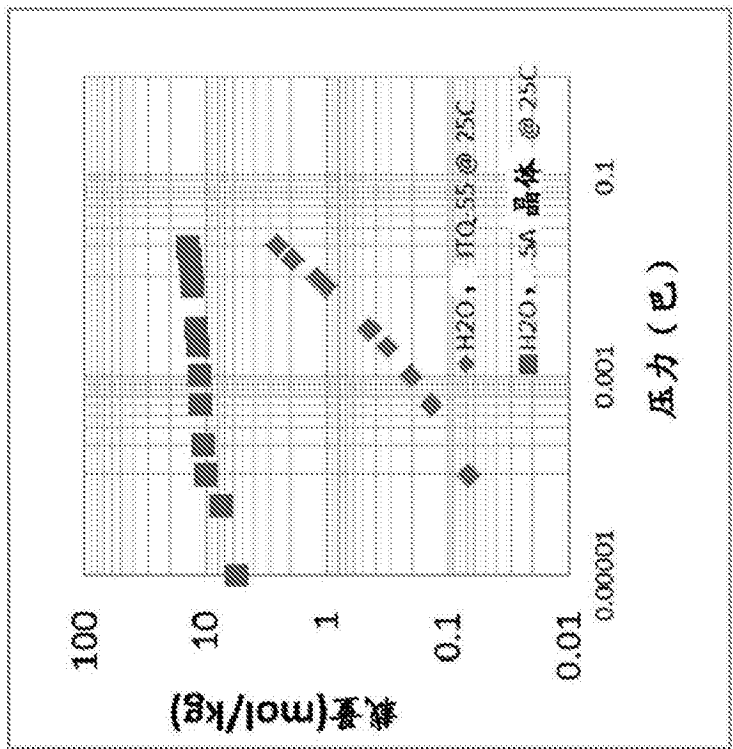


图17

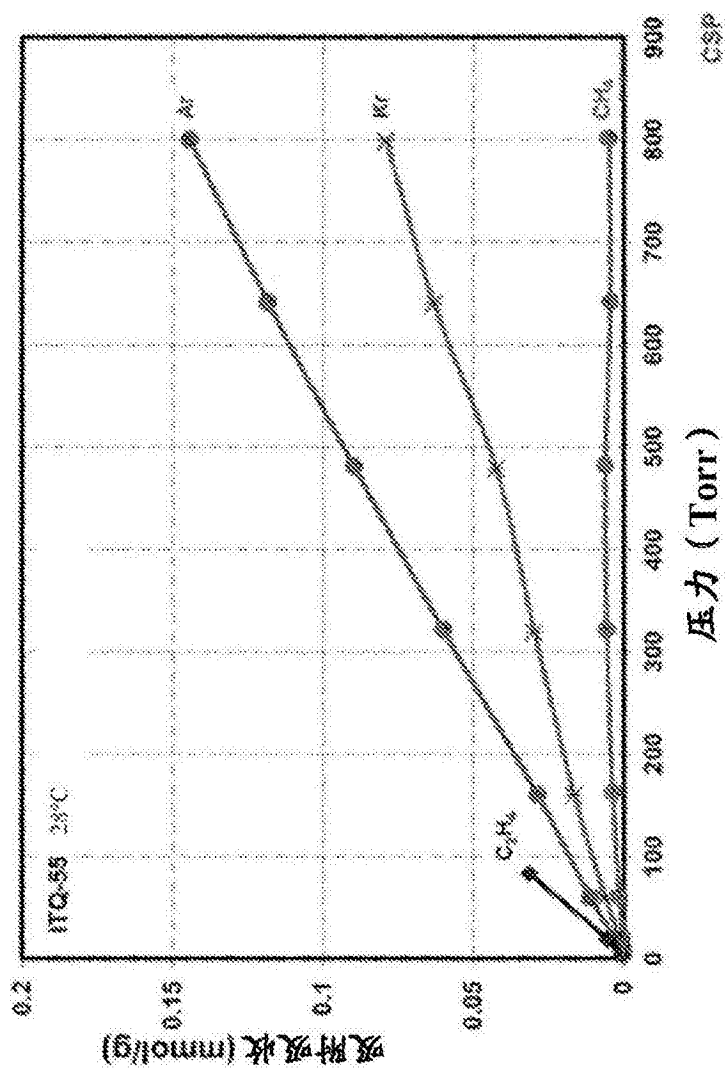


图18

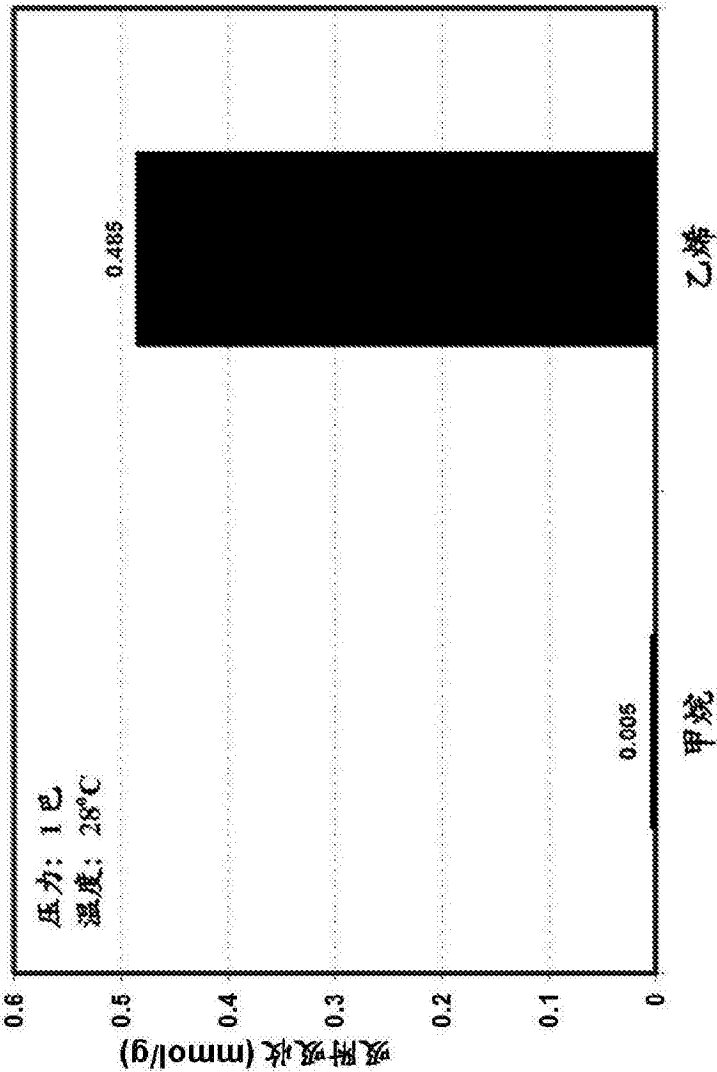


图19

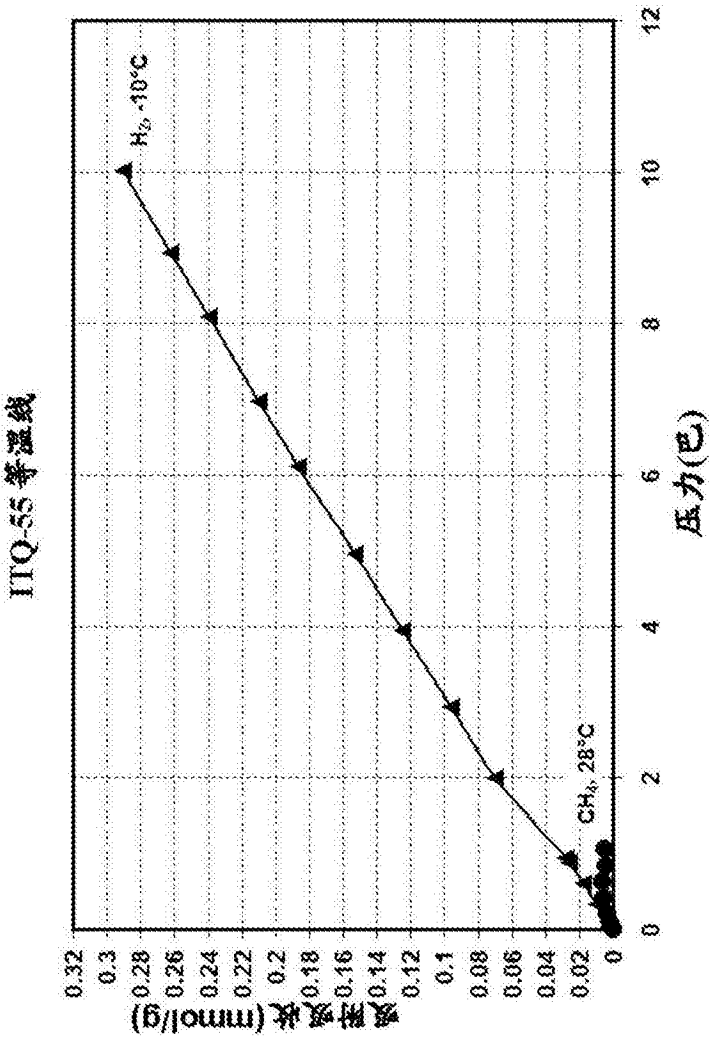


图20

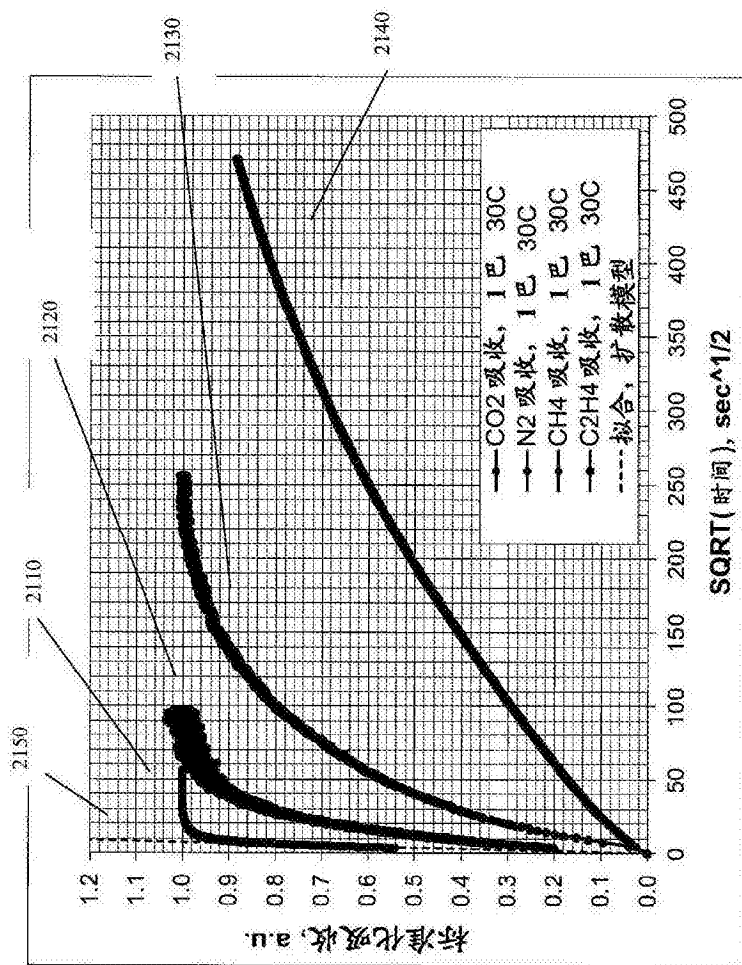


图21

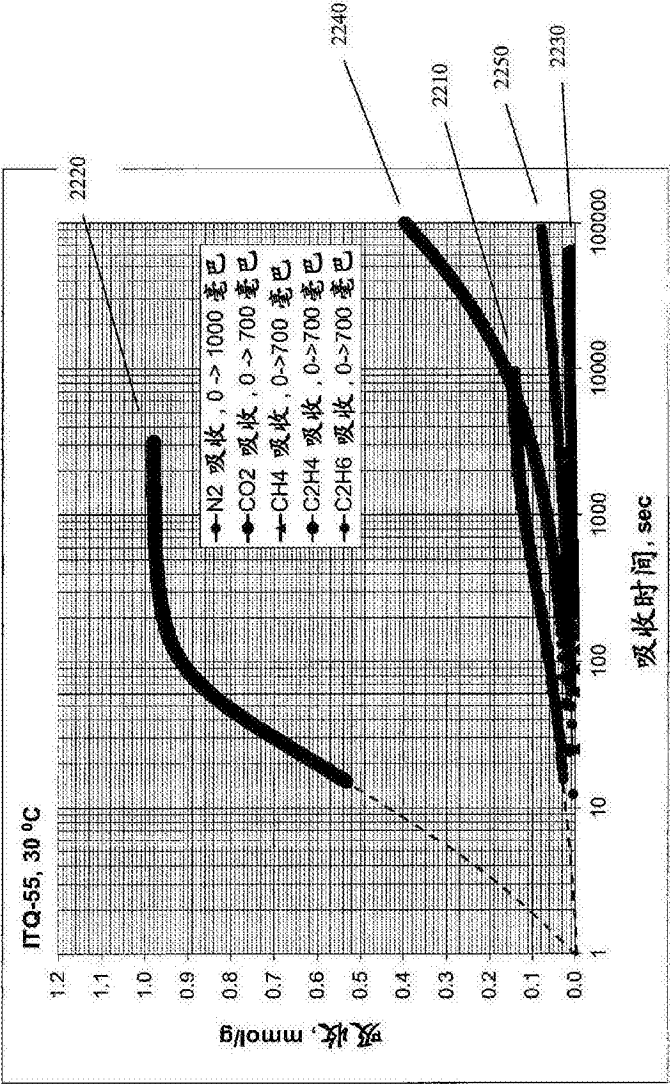


图22

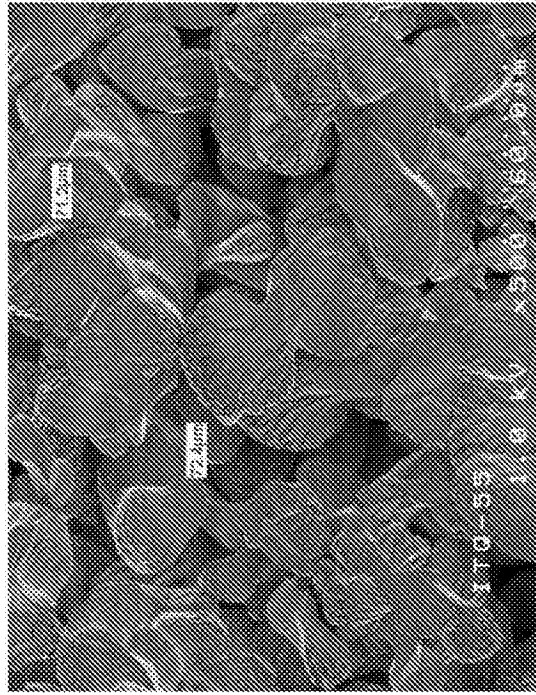


图23A

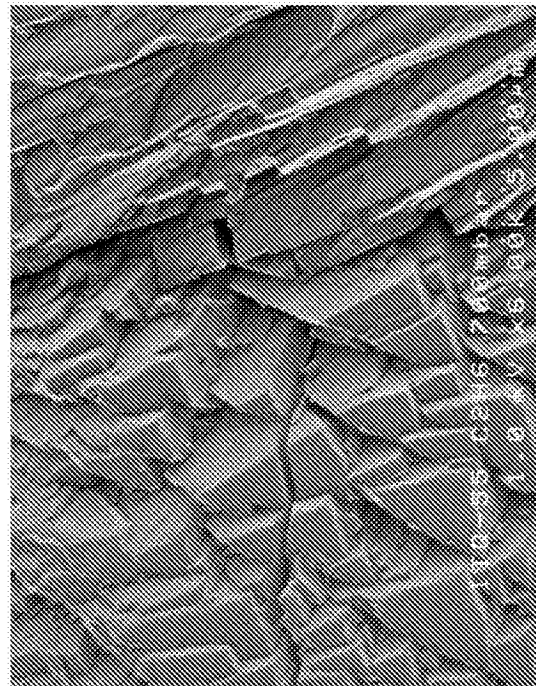


图23B

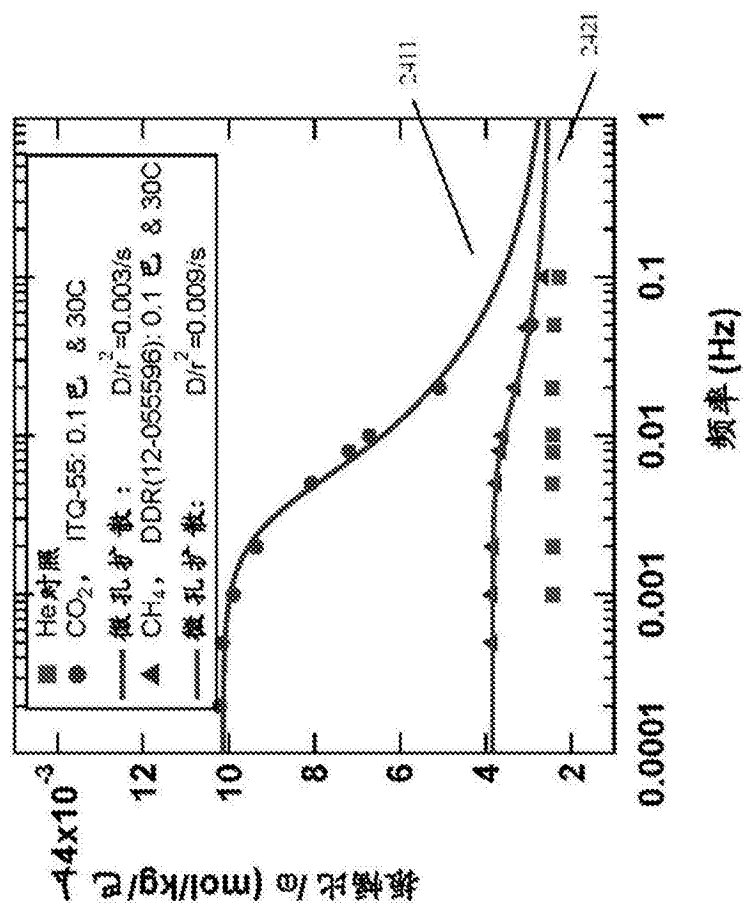


图24

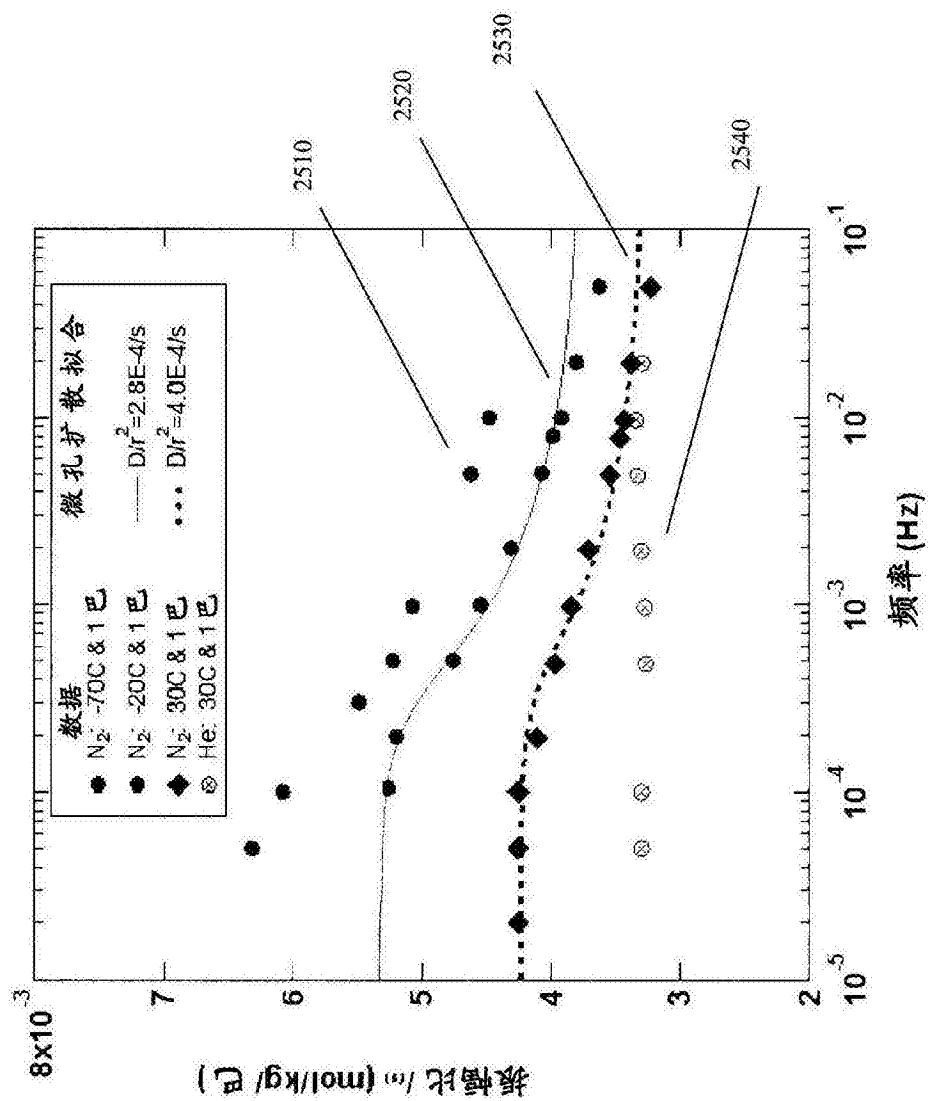


图25

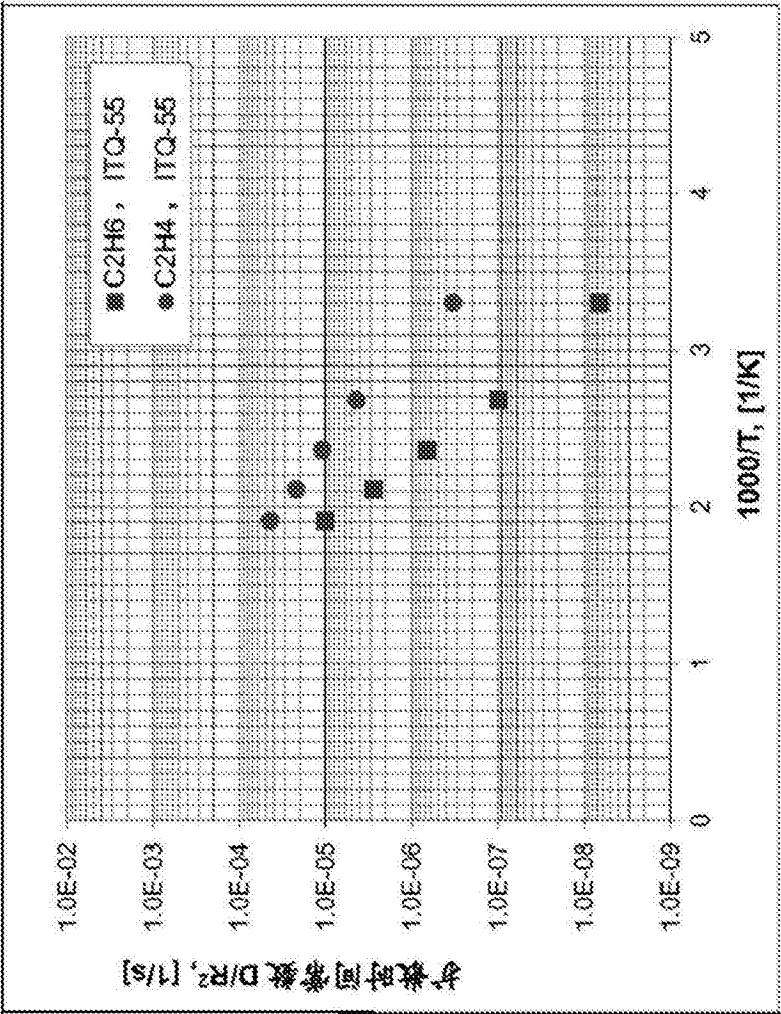


图26

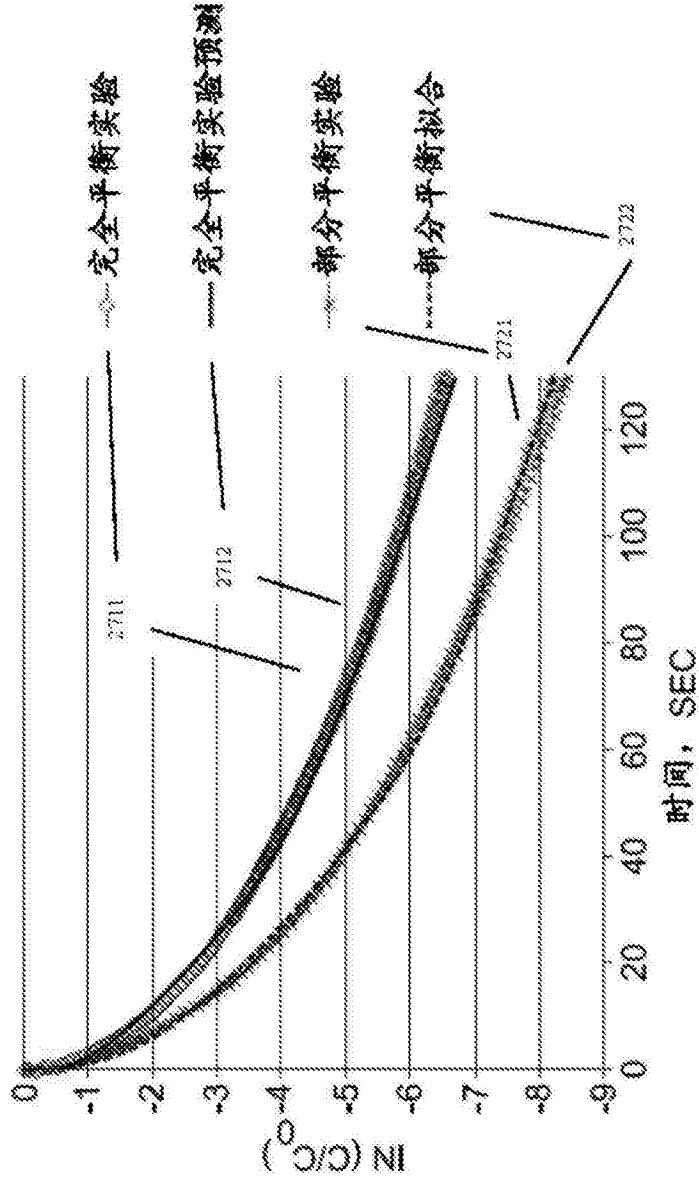


图27

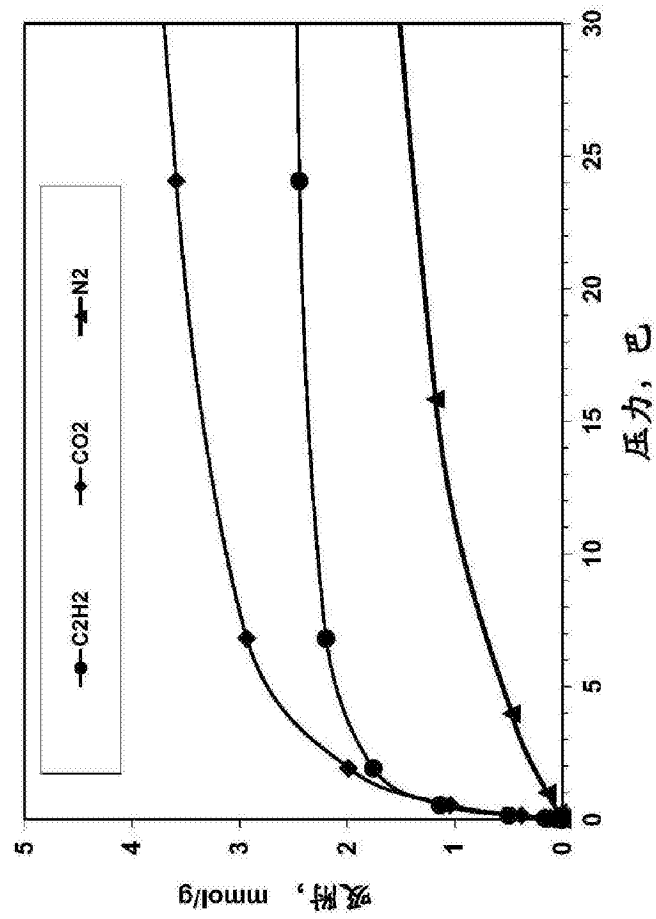


图28