



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 53/02 (2006.01); B01J 20/18 (2006.01); C01B 39/48 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016151118, 19.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.06.2015

Дата регистрации:  
14.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
20.06.2014 ES P201430935

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2018 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 14.11.2018 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 20.01.2017

(86) Заявка РСТ:  
US 2015/036647 (19.06.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/196049 (23.12.2015)

Адрес для переписки:  
191036, Санкт-Петербург, а/я 24,  
"НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

КОРКОРАН мл. Эдвард У. (US),  
КОРТУНОВ Павел (US),  
ПАУР Чаранжит С. (US),  
РАВИКОВИТЧ Питер И. (US),  
ВАН Юй (US),  
КОРМА КАНОС Авелино (ES),  
ВАЛЕНСИЯ ВАЛЕНСИЯ Сусана (ES),  
РЭЙ ГАРСИЯ Фернандо (ES),  
КАНТИН САНС Анхель (ES),  
ПАЛОМИНО РОКА Мигель (ES)

(73) Патентообладатель(и):

ЭксонМобил Рисерч энд Энджиниринг  
Компани (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2013156638 A1, 24.10.2013. ЕА 0000017687 B1, 28.02.2013. US 8187469 B2, 29.05.2012. US 7957120 B2, 24.05.2011. US 859664 B2, 10.09.2013. RU 2328445 C2, 10.07.2008.

## (54) РАЗДЕЛЕНИЕ И ХРАНЕНИЕ ТЕКУЧИХ СРЕД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ITQ-55

(57) Реферат:

Изобретение относится к разделению и хранению текучих сред с помощью микропористого кристаллического материала цеолитовой природы. В способе разделения текучих сред использован новый цеолит ITQ-55. Цеолит имеет специфическую структуру каркаса из тетраэдрических атомов, соединенных мостиковыми атомами, причём тетраэдрический

атомный каркас определяется взаимными соединениями между тетраэдрически координированными атомами в каркасе. Цеолит характеризуется специфической картиной дифракции рентгеновских лучей. Изобретение обеспечивает эффективное разделение различных газовых сред. 2 н. и 34 з.п. ф-лы, 28 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

**B01D 53/02** (2006.01)**B01J 20/18** (2006.01)**C01B 39/48** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

**B01D 53/02** (2006.01); **B01J 20/18** (2006.01); **C01B 39/48** (2006.01)(21)(22) Application: **2016151118, 19.06.2015**(24) Effective date for property rights:  
**19.06.2015**Registration date:  
**14.11.2018**

Priority:

(30) Convention priority:  
**20.06.2014 ES P201430935**(43) Application published: **20.07.2018** Bull. № 20(45) Date of publication: **14.11.2018** Bull. № 32(85) Commencement of national phase: **20.01.2017**(86) PCT application:  
**US 2015/036647 (19.06.2015)**(87) PCT publication:  
**WO 2015/196049 (23.12.2015)**Mail address:  
**191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT"**

(72) Inventor(s):

**KORKORAN** ml. Edvard U. (US),  
**KORTUNOV** Pavel (US),  
**PAUR** Charanzhit S. (US),  
**RAVIKOVITCH** Piter I. (US),  
**VAN** Yuj (US),  
**KORMA KANOS** Avelino (ES),  
**VALENSIYA VALENSIYA** Susana (ES),  
**REJ GARSIYA** Fernando (ES),  
**KANTIN SANS** Ankhel (ES),  
**PALOMINO ROKA** Migel (ES)

(73) Proprietor(s):

**EkssonMobil Riserch end Endzhiniring**  
**Kompani** (US)

(54) **SEPARATION AND STORAGE OF FLUIDS WITH THE USE OF ITQ-55**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the separation and storage of fluids by means of a microporous crystalline material of a zeolite nature. In the method of separation of fluids a new zeolite ITQ-55 is used. Zeolite has a specific framework structure of tetrahedral atoms connected by bridging atoms, besides the

tetrahedral atomic framework is defined by mutual compounds between tetrahedrally coordinated atoms in the framework. Zeolite is characterized by a specific X-ray diffraction pattern.

EFFECT: invention provides effective separation of various gas medium.

36 cl, 28 dwg



### Область техники

Это изобретение относится к области микропористых кристаллических материалов цеолитовой природы, применяемых в качестве адсорбентов, катализаторов или каталитических компонентов для способов трансформации и, в частности, для адсорбции

### Уровень техники

Цеолиты являются микропористыми кристаллическими материалами, образованными матрицей  $TO_4$  тетраэдров, в которых обобществляются все вершины, образуя трехмерную структуру, которая содержит каналы и/или пустоты молекулярных размеров. Они имеют переменный состав и Т обычно представляет атомы с формальной степенью окисления +3 или +4, такие, например, как Si, Ge, Ti, Al, В или Ga. Когда часть атомов Т имеет степень окисления менее +4, в образованной кристаллической матрице присутствуют отрицательные заряды, которые компенсируются посредством присутствия в каналах или пустотах органических или неорганических катионов. Эти каналы и пустоты также могут содержать органические молекулы и  $H_2O$ , поэтому в общем виде химический состав цеолитов можно представить следующей эмпирической формулой:



где М представляет собой один или несколько органических или неорганических катионов с зарядом +n, Х представляет собой один или несколько трехвалентных элементов, обычно Si, и R представляет собой одно или несколько органических веществ. Хотя посредством обработки после синтеза природу М, Х, Y и R и значения x, y, z и w можно изменять, химический состав цеолита (сразу после синтеза или после его обжига) обладает характерным интервалом для каждого цеолита и способа его получения.

Кристаллическая структура каждого цеолита с характеристической системой каналов и пустот порождает характеристическую рентгеновскую дифрактограмму которая позволяет их различить.

Большое количество цеолитов было синтезировано в присутствии органической молекулы, которая действует как структурообразующий агент. Органические молекулы, которые действуют как структурообразующий агент (COA), обычно содержат в своем составе азот, и они могут приводить к образованию стабильных органических катионов в реакционной среде.

Мобилизацию соединений предшественников в течение синтеза цеолитов можно выполнять в присутствии гидроксильных групп и основной среды, которую можно ввести в виде гидроксида того же COA, такого, например, как гидроксид тетрапропиламмония в случае цеолита ZSM-5. Фторид-ионы также могут действовать как мобилизующие агенты при синтезе цеолитов, например в патенте EP-TO-337479 описано использование HF в  $H_2O$  при низком pH в качестве агента, мобилизующего диоксид кремния при синтеза цеолита ZSM-5.

### Краткое описание изобретения

Это изобретение относится к новому микропористому кристаллическому материалу цеолитовой природы, называемому «цеолит ITQ-55», способу его получения и его применению.

ITQ-55 (INSTITUTO DE TECNOLOGIA QUIMICA номер 55) является новым кристаллическим микропористым материалом, имеющим каркас из тетраэдрических

атомов, соединенных мостиковыми атомами, причем тетраэдрический атомный каркас определяется взаимными соединениями между тетраэдрически координированными атомами в каркасе. ITQ-55 устойчив к обжигу на воздухе, поглощает углеводороды и каталитически активен при конверсии углеводородов.

5 Этот материал, как в обожженной форме, так и синтезированный без обжига, имеет рентгеновскую дифрактограмму, которая отличается от других хорошо известных цеолитовых материалов и поэтому характеризует этот материал.

В различных аспектах материал подходит для применения при разделении на основе селективной адсорбции текучих компонентов. В различных аспектах материал подходит для применения при мембранном разделении текучих компонентов. В различных аспектах материал подходит для применения для хранения текучих компонентов. В различных аспектах материал подходит для применения в реакциях каталитической конверсии органических соединений и/или синтез-газа.

Краткое описание чертежей

15 На Фиг. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма наиболее характерных пиков чисто кремниевого материала ITQ-55 сразу после синтеза, полученного согласно примеру 2.

На Фиг. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма наиболее характерных пиков материала примера 2 в обожженном состоянии.

20 На Фиг. 3 представлена рентгеновская дифрактограмма наиболее характерных пиков материала ITQ-55, который содержит в своем составе Al и Si, сразу после синтеза, полученного согласно примеру 4.

На Фиг. 4 представлена адсорбционная селективность по CO<sub>2</sub> по сравнению с метаном в материале ITQ-55 в его обожженной форме, полученном согласно примеру 2.

25 Селективность выражают в виде отношения полученной адсорбционной способности, исходя из изотерм чистых газов.

На Фиг. 5 представлена каркасная структура ITQ-55, на которой показаны только тетраэдрические атомы.

30 На Фиг. 6 показано одно воплощение контактора с параллельными каналами в форме монолита, непосредственно образованного из микропористого адсорбента и содержащего множество параллельных каналов.

На Фиг. 7 показано поперечное сечение вдоль продольной оси монолита, показанного на Фиг. 6.

35 На Фиг. 8 показано увеличенное поперечное сечение монолита, показанного на Фиг. 7, демонстрирующее подробную структуру слоя адсорбента наряду с блокирующим агентом, занимающим часть мезопор и макропор.

На Фиг. 9 показано другое воплощение контактора с параллельными каналами в форме монолита с покрытием, где слой адсорбента нанесен на стенку канала.

40 На Фиг. 10 показано воплощение параллельного контактора, который сконструирован из параллельно уложенных листов.

На Фиг. 11 показан размер элементарной ячейки для ITQ-55, определенный путем измеренных значений, и определенный путем моделирования.

45 На Фиг. 12 показаны дополнительные результаты молекулярного динамического моделирования, относящиеся к минимальному размеру отверстия (или поры) в элементарной ячейке ITQ-55.

На Фиг. 13 показаны изотермы адсорбции при 28°C для кристаллов ITQ-55 при низких давлениях.

На Фиг. 14 показаны изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> для расширенного интервала

давлений при 30°C.

На Фиг. 15 показаны изостерические теплоты адсорбции CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

На Фиг. 16 показана равновесная загрузка N<sub>2</sub> в молях на кг ITQ-55 при 5°C и 25°C.

На Фиг. 17 показана равновесная загрузка H<sub>2</sub>O для ITQ-55 в сравнении с цеолитом 5A.

На Фиг. 18 показаны изотермы адсорбции при 28°C C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Ar, Kr и CH<sub>4</sub>.

На Фиг. 19 показано сравнение равновесной адсорбции метана и этилена при 101 кПа (1 бар) и 28°C.

На Фиг. 20 показаны изотермы адсорбции для H<sub>2</sub> при давлении вплоть до примерно 1 МПа (10 бар) при -10°C и CH<sub>4</sub> при 28°C.

На Фиг. 21 показана абсорбция в зависимости от квадратного корня времени при 101 кПа (1 бар) и 30°C CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

На Фиг. 22 показаны дополнительные данные, относящиеся к поглощению в зависимости от времени для N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

На Фиг. 23А и 23В показаны изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) кристаллов ITQ-55.

На Фиг. 24 и 25 показаны результаты кинетических исследований по частотному отклику для CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> (Фиг. 24) и N<sub>2</sub> (Фиг. 25) на образце ITQ-55.

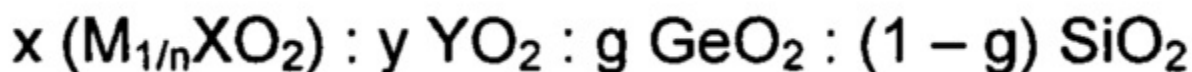
На Фиг. 26 показана температурная зависимость постоянных времени диффузии для этана и этилена.

На Фиг. 27 показаны результаты ZLC для CO<sub>2</sub> в ITQ-55.

На Фиг. 28 показаны расчетные изотермы адсорбции для ацетилен на ITQ-55.

Подробное описание воплощений

Это изобретение в первую очередь относится к микропористому кристаллическому материалу цеолитовой природы, который имеет, в обожженном состоянии и в отсутствии дефектов в его кристаллической матрице, проявляющихся путем присутствия силанолов, эмпирическую формулу



где М выбран из H<sup>+</sup>, по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом +n и смеси обоих, предпочтительно выбран из H<sup>+</sup>, по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом +n, выбранного из щелочных металлов, щелочноземельных металлов и их сочетаний и их смеси,

Х является по меньшей мере одним химическим элементом со степенью окисления +3, предпочтительно выбранным из Al, Ga, В, Fe, Cr и их смесей,

У является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +4, отличным от Si, выбранным предпочтительно из Ti, Sn, Zr, V и их смесей,

х имеет значение от 0 до 0,2, оба граничных значения включены, предпочтительно менее 0,1,

у имеет значение от 0 до 0,1, оба граничных значения включены, предпочтительно менее 0,05,

g имеет значение от 0 до 0,5, оба граничных значения включены, предпочтительно менее 0,33,

и материал в состоянии сразу после синтеза имеет рентгеновскую дифрактограмму с по меньшей мере значениями угла 2θ (градусы) и относительными интенсивностями

( $I/I_0$ ), показанными в таблице I, причем  $I_0$  представляет собой интенсивность наивысшего пика, которой присваивают значение 100:

## Таблица I

**$2\theta$  (градусы) $\pm 0,5$       Интенсивность ( $I/I_0$ )**

**5,8**

**w**

**7,7**

**w**

|    |             |           |
|----|-------------|-----------|
|    | <b>8,9</b>  | <b>w</b>  |
| 5  | <b>9,3</b>  | <b>mf</b> |
|    | <b>9,9</b>  | <b>w</b>  |
| 10 | <b>10,1</b> | <b>w</b>  |
|    | <b>13,2</b> | <b>m</b>  |
| 15 | <b>13,4</b> | <b>w</b>  |
|    | <b>14,7</b> | <b>w</b>  |
| 20 | <b>15,1</b> | <b>m</b>  |
|    | <b>15,4</b> | <b>w</b>  |
|    | <b>15,5</b> | <b>w</b>  |
| 25 | <b>17,4</b> | <b>m</b>  |
|    | <b>17,7</b> | <b>m</b>  |
| 30 | <b>19,9</b> | <b>m</b>  |
|    | <b>20,6</b> | <b>m</b>  |
| 35 | <b>21,2</b> | <b>f</b>  |
|    | <b>21,6</b> | <b>f</b>  |
| 40 | <b>22,0</b> | <b>f</b>  |
|    | <b>23,1</b> | <b>mf</b> |
| 45 | <b>24,4</b> | <b>m</b>  |
|    | <b>27,0</b> | <b>m</b>  |

где w является относительно слабой интенсивностью от 0 до 20%,

m является относительно средней интенсивностью от 20 до 40%,  
 f является относительно сильной интенсивностью от 40 до 60% и  
 mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

Микропористый кристаллический материал цеолитовой природы по изобретению  
 после обжига для устранения органических соединений, адсорбированных в его  
 внутреннем пространстве, обладает рентгеновской дифрактограммой с по меньшей  
 мере значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными интенсивностями ( $I/I_0$ ),  
 показанными в таблице II:

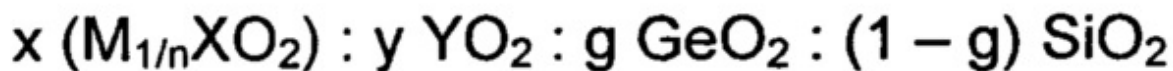
Таблица II

|    | $2\theta$ (градусы) $\pm 0,5$ | Интенсивность( $I/I_0$ ) |
|----|-------------------------------|--------------------------|
| 15 | 6,2                           | w                        |
|    | 7,8                           | w                        |
|    | 8,0                           | w                        |
| 20 | 9,8                           | mf                       |
|    | 10,0                          | m                        |
|    | 10,3                          | w                        |
| 25 | 12,3                          | w                        |
|    | 13,4                          | w                        |
|    | 13,7                          | w                        |
| 30 | 15,0                          | w                        |
|    | 15,2                          | w                        |
|    | 16,8                          | w                        |
| 35 | 18,1                          | w                        |
|    | 20,1                          | w                        |
| 40 | 21,3                          | w                        |
|    | 23,5                          | w                        |
|    | 23,9                          | w                        |
| 45 | 26,8                          | w                        |

где w, m, f и mf имеют прежнее значение.

Согласно предпочтительному воплощению этого изобретения микропористый  
 кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55 имеет в обожженном состоянии

и в отсутствии дефектов в его кристаллической матрице, проявляющихся путем присутствия силанолов, эмпирическую формулу



в которой

M выбран из H<sup>+</sup>, по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом +n, предпочтительно щелочных или щелочноземельных, щелочных, щелочноземельных металлов и их сочетаний,

X является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +3, выбранным из Al, Ga, B, Fe, Cr и их смесей,

Y является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +4, отличным от Si, выбранным из Ti, Sn, Zr, V и их смесей,

x имеет значение от 0 до 0,1, оба граничных значения включены,

y имеет значение от 0 до 0,05, оба граничных значения включены,

g имеет значение от 0 до 0,33, оба граничных значения включены,

и материал в только что синтезированном состоянии имеет изображение рентгеновскую дифрактограмму с по меньшей мере значениями угла 2θ (градусы) и относительными интенсивностями, упомянутыми ранее (таблица I), и этот материал в обожженном состоянии имеет рентгеновскую дифрактограмму с по меньшей мере значениями угла 2θ (градусы) и относительными интенсивностями (I/I<sub>0</sub>), упомянутыми ранее (таблица II).

Согласно предпочтительному воплощению этого изобретения микропористый кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55 является материалом из чистого диоксида кремния, другими словами в ранее указанной общей формуле «x», «y» и «g» равны 0.

Согласно другому предпочтительному воплощению этого изобретения микропористый кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55 является материалом, который может иметь в ранее указанной общей формуле «x» равный 0, «y» равный 0 и «g» отличный от 0.

Согласно другому предпочтительному воплощению этого изобретения микропористый кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55 является материалом, в общей формуле которого

X выбран из Al, Ga, B, Fe, Cr и их сочетаний,

y равно 0 и

g равно 0.

В другом предпочтительном воплощении этого изобретения микропористый кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55 является материалом, в общей формуле которого

Y выбран из Ti, Zr, Sn и их сочетаний,

x равно 0 и

g равно 0.

Согласно другому предпочтительному воплощению микропористый кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55 является материалом, в общей формуле которого

X является Al, Ga, B, Fe, Cr и их сочетаниями,

Y является Ti, Zr, Sn и их сочетаниями и

g равно 0.

В одном конкретном воплощении микропористый кристаллический материал



цеолитовой природы ITQ-55 является материалом, в общей формуле которого

X является Al, Ga, B, Fe, Cr и их сочетаниями,

y равно 0 и

g имеет значение, отличное от 0 и менее 0,33.

5 В другом конкретном воплощении описан микропористый кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55, в общей формуле которого

Y является Ti, Zr, Sn и их сочетаниями,

x равно 0 и

g имеет значение, отличное от 0 и менее 0,33.

10 В другом конкретном воплощении микропористый кристаллический материал цеолитовой природы ITQ-55 является материалом, в общей формуле которого

X является Al, Ga, B, Fe, Cr и их сочетаниями,

Y является Ti, Zr или Sn и

g имеет значение, отличное от 0 и менее 0,33.

15 Рентгеновские дифрактограммы материала ITQ-55 были получены путем порошкового способа с использованием фиксированной щели расходимости, составляющей  $1/8^\circ$ , и с использованием K $\alpha$  излучения Cu. Необходимо иметь ввиду, что данные дифракции, представленные для этого цеолитового образца ITQ-55 в виде одиночных или уникальных линий, могут быть образованы из множества

20 перекрывающихся отражений, которые, при определенных условиях, таких как различия в кристаллографических изменениях, могут возникать в виде разрешенных или частично разрешенных линий. В общем, кристаллографические изменения могут включать небольшие изменения параметров элементарной ячейки и/или изменения симметрии элементарной ячейки без изменения, происходящего в структуре. Таким образом, 25 положения, ширины и относительные интенсивности пиков зависят, в определенной мере, от химического состава материала, а также от степени гидратации и размера кристалла.

В частности, когда матрица образована исключительно оксидом кремния и была синтезирована в присутствии фторид-анионов с использованием четвертичного катиона

30 диаммония N<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>5</sup>, N<sup>5</sup>, 3a, 6a-октаметил-октагидропентален-2,5-диаммоний в качестве структурообразующего агента, цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии показывает рентгеновскую дифрактограмму, подобную показанной на Фиг. 1. Эта дифрактограмма характеризуется значениями угла 2 $\theta$  (градусы) и относительными 35 интенсивностями (I/I<sub>0</sub>), которые представлены в таблице III, где w, m, f и mf имеют такое же значение, как и в таблице I.

40

45

Таблица III

| 5  | $2\theta$ (градусы) $\pm 0,5$ | Интенсивность ( $I/I_0$ ) |
|----|-------------------------------|---------------------------|
| 10 | 5,78                          | <i>w</i>                  |
|    | 7,68                          | <i>w</i>                  |
|    | 8,91                          | <i>w</i>                  |
| 15 | 9,31                          | <i>mf</i>                 |
|    | 9,93                          | <i>w</i>                  |
| 20 | 10,14                         | <i>w</i>                  |
|    | 13,23                         | <i>m</i>                  |
| 25 | 13,42                         | <i>w</i>                  |
|    | 14,70                         | <i>w</i>                  |
|    | 15,06                         | <i>m</i>                  |
| 30 | 15,40                         | <i>w</i>                  |
|    | 15,52                         | <i>w</i>                  |
|    | 16,55                         | <i>w</i>                  |
| 35 | 16,84                         | <i>w</i>                  |

40

45

|    |       |           |
|----|-------|-----------|
|    | 17,05 | <i>w</i>  |
|    | 17,40 | <i>m</i>  |
| 5  | 17,73 | <i>m</i>  |
|    | 18,02 | <i>w</i>  |
|    | 18,60 | <i>w</i>  |
| 10 | 19,93 | <i>m</i>  |
|    | 20,56 | <i>m</i>  |
|    | 21,17 | <i>f</i>  |
| 15 | 21,47 | <i>m</i>  |
|    | 21,56 | <i>f</i>  |
|    | 22,01 | <i>f</i>  |
| 20 | 22,51 | <i>w</i>  |
|    | 22,88 | <i>w</i>  |
|    | 23,14 | <i>mf</i> |
| 25 | 24,05 | <i>w</i>  |
|    | 24,42 | <i>m</i>  |
|    | 24,62 | <i>w</i>  |
| 30 | 25,28 | <i>w</i>  |
|    | 25,49 | <i>w</i>  |
|    | 26,61 | <i>w</i>  |
| 35 | 26,95 | <i>m</i>  |
|    | 27,95 | <i>w</i>  |
|    | 28,24 | <i>w</i>  |
| 40 | 28,59 | <i>w</i>  |
|    | 28,93 | <i>w</i>  |
|    | 29,21 | <i>w</i>  |
| 45 | 29,68 | <i>w</i>  |

Рентгеновская дифрактограмма вышеуказанного образца ITQ-55 после обжига при

800°C для устранения органических соединений, адсорбированных в его внутреннем пространстве, показано на Фиг. 2. Эта дифрактограмма характеризуется значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными интенсивностями ( $I/I_0$ ), которые показаны в таблице IV, где w, m, f и mf имеют такое же значение, как и в таблице I. Сравнение рентгеновских дифрактограмм, соответствующих цеолиту ITQ-55 в только что синтезированном состоянии и в обожженном состоянии показывает, что материал является термически стабильным.

10

15

20

25

30

35

40

45

Таблица IV

|    | 2 $\theta$ (градусы) | Интенсивность (I/I <sub>0</sub> ) |
|----|----------------------|-----------------------------------|
| 5  | 6,18                 | w                                 |
| 10 | 7,80                 | w                                 |
|    | 7,98                 | w                                 |
| 15 | 9,82                 | mf                                |
|    | 10,02                | m                                 |
|    | 10,29                | w                                 |
| 20 | 12,31                | w                                 |
|    | 13,35                | w                                 |
| 25 | 13,68                | w                                 |
|    | 14,98                | w                                 |
| 30 | 15,22                | w                                 |
|    | 15,52                | w                                 |
| 35 | 16,82                | w                                 |
|    | 18,09                | w                                 |
| 40 | 18,43                | w                                 |
|    | 20,06                | w                                 |
| 45 | 20,81                | w                                 |
|    | 21,34                | w                                 |

|    |       |   |
|----|-------|---|
| 5  | 21,67 | W |
| 10 | 23,45 | W |
| 15 | 23,92 | W |
| 20 | 24,39 | W |
| 25 | 24,99 | W |
| 30 | 26,80 | W |
| 35 | 27,48 | W |
| 40 | 27,91 | W |
| 45 | 28,43 | W |
|    | 29,61 | W |

Как и для любого пористого кристаллического материала, структуру ITQ-55 можно определить не только его рентгеновской дифрактограммой, но и структурой его каркаса, т.е. взаимными соединениями между тетраэдрически координированными атомами в

его каркасе. В частности, ITQ-55 имеет каркас из тетраэдрических (Т) атомов, соединенных мостиковыми атомами, где тетраэдрический атомный каркас определяется соединением ближайших тетраэдрических (Т) атомов таким образом, как представлено в таблице V.

**Таблица V. Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55**

| Т атом | Соединен с       |
|--------|------------------|
| 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    |
| 5  | T9  | T2, T4, T21, T63   |
|    | T10 | T15, T16, T64, T74 |
|    | T11 | T12, T14, T18, T65 |
| 10 | T12 | T11, T16, T30, T36 |
|    | T13 | T17, T18, T67, T74 |
|    | T14 | T11, T17, T43, T68 |
| 15 | T15 | T10, T17, T44, T69 |
|    | T16 | T10, T12, T41, T70 |
|    | T17 | T13, T14, T15, T42 |
| 20 | T18 | T11, T13, T30, T72 |
|    | T19 | T24, T25, T37, T73 |
|    | T20 | T21, T23, T27, T38 |
| 25 | T21 | T3, T9, T20, T25   |
|    | T22 | T26, T27, T40, T73 |
|    | T23 | T20, T26, T41, T70 |
| 30 | T24 | T19, T26, T42, T71 |
|    | T25 | T19, T21, T43, T68 |
|    | T26 | T22, T23, T24, T69 |
| 35 | T27 | T3, T20, T22, T45  |
|    | T28 | T33, T34, T46, T74 |
| 40 | T29 | T30, T32, T36, T47 |
|    | T30 | T12, T18, T29, T34 |
|    | T31 | T35, T36, T49, T74 |
| 45 | T32 | T29, T35, T50, T61 |
|    | T33 | T28, T35, T51, T62 |



|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T34 | T28, T30, T52, T59 |
|    | T35 | T31, T32, T33, T60 |
| 5  | T36 | T12, T29, T31, T54 |
|    | T37 | T19, T42, T43, T75 |
|    | T38 | T20, T39, T41, T45 |
| 10 | T39 | T38, T43, T57, T63 |
|    | T40 | T22, T44, T45, T75 |
|    | T41 | T16, T23, T38, T44 |
| 15 | T42 | T17, T24, T37, T44 |
|    | T43 | T14, T25, T37, T39 |
|    | T44 | T15, T40, T41, T42 |
| 20 | T45 | T27, T38, T40, T57 |
|    | T46 | T28, T51, T52, T76 |
|    | T47 | T29, T48, T50, T54 |
| 25 | T48 | T47, T52, T66, T72 |
|    | T49 | T31, T53, T54, T76 |
|    | T50 | T7, T32, T47, T53  |
| 30 | T51 | T8, T33, T46, T53  |
|    | T52 | T5, T34, T46, T48  |
| 35 | T53 | T6, T49, T50, T51  |
|    | T54 | T36, T47, T49, T66 |
|    | T55 | T1, T60, T61, T75  |
| 40 | T56 | T2, T57, T59, T63  |
|    | T57 | T39, T45, T56, T61 |
|    | T58 | T4, T62, T63, T75  |
| 45 | T59 | T5, T34, T56, T62  |
|    | T60 | T6, T35, T55, T62  |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T61 | T7, T32, T55, T57  |
| 5  | T62 | T33, T58, T59, T60 |
|    | T63 | T9, T39, T56, T58  |
| 10 | T64 | T10, T69, T70, T76 |
|    | T65 | T11, T66, T68, T72 |
| 15 | T66 | T48, T54, T65, T70 |
|    | T67 | T13, T71, T72, T76 |
| 20 | T68 | T14, T25, T65, T71 |
|    | T69 | T15, T26, T64, T71 |
| 25 | T70 | T16, T23, T64, T66 |
| 30 | T71 | T24, T67, T68, T69 |
|    | T72 | T18, T48, T65, T67 |
| 35 | T73 | T1, T4, T19, T22   |
|    | T74 | T10, T13, T28, T31 |
| 40 | T75 | T37, T40, T55, T58 |
| 45 | T76 | T46, T49, T64, T67 |

Тетраэдрические атомы являются атомами, способными иметь тетраэдрическую

координацию, включая, но не ограничиваясь перечисленным, один или более из лития, бериллия, бора, магния, алюминия, кремния, фосфора, титана, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, циркония, галлия, германия, мышьяка, индия, олова и сурьмы.

5 Синтетический пористый кристаллический материал по изобретению, ITQ-55, является кристаллической фазой, которая имеет уникальную одномерную систему каналов, включающую 8-членные кольца тетраэдрически координированных атомов.

В добавление к описанию структуры ITQ-55 взаимными соединениями тетраэдрических атомов, как в таблице V выше, эту структуру можно определить ее  
10 элементарной ячейкой, которая является наименьшей повторяющейся ячейкой, содержащей все структурные элементы материала. Пористая структура ITQ-55 показана на Фиг. 5 (где показаны только тетраэдрические атомы) вниз по направлению прямых каналов 10-членных колец. На Фиг. 5 присутствует единственная элементарная ячейка, пределы которой определены рамкой. В таблице VI приведены типичные положения  
15 каждого тетраэдрического атома в элементарной ячейке в Ангстремах. Каждый тетраэдрический атом связан с мостиковыми атомами, которые также связаны с соседними тетраэдрическими атомами. Тетраэдрические атомы являются атомами, способными иметь тетраэдрическую координацию, включая но не ограничиваясь перечисленным, один или более из лития, бериллия, бора, магния, алюминия, кремния,  
20 фосфора, титана, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, циркония, галлия, германия, мышьяка, индия, олова и сурьмы. Мостиковые атомы являются атомами, способными соединять два тетраэдрических атома, примеры которых включают, но не ограничены перечисленным, атомы кислорода, азота, фтора, серы, селена и углерода.

25

30

35

40

45

Таблица VI. Положения тетраэдрических (Т) атомов для структуры ITQ-55. Значения в Ангстремах являются приблизительными и являются типичными, когда Т = кремний и мостиковые атомы являются атомами кислорода

| Атомы | 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  |
| T09   | 11,679 | 11,813 | 2,804  |

|    |     |        |        |        |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 5  | 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  |
| 10 | 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  |
| 15 | 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  |
| 20 | 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  |
| 25 | 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 |
| 30 | 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  |
| 35 | T34 | 19,532 | 1,556  | 2,627  |
|    | T35 | 17,426 | 4,050  | 9,121  |
|    | T36 | 21,253 | 5,143  | 11,680 |

|    |     |        |        |        |
|----|-----|--------|--------|--------|
|    | T37 | 8,980  | 5,116  | 5,550  |
|    | T38 | 7,680  | 1,546  | 13,487 |
| 5  | T39 | 9,968  | 3,252  | 0,917  |
|    | T40 | 9,116  | 1,529  | 8,811  |
|    | T41 | 5,209  | 1,561  | 11,770 |
| 10 | T42 | 6,495  | 5,123  | 7,355  |
|    | T43 | 8,338  | 5,115  | 2,627  |
|    | T44 | 6,232  | 2,620  | 9,121  |
| 15 | T45 | 10,060 | 1,527  | 11,680 |
|    | T46 | 20,173 | 11,786 | 5,550  |
|    | T47 | 18,873 | 8,216  | 13,487 |
| 20 | T48 | 21,162 | 9,923  | 0,917  |
|    | T49 | 20,309 | 8,199  | 8,811  |
|    | T50 | 16,403 | 8,231  | 11,770 |
| 25 | T51 | 17,688 | 11,793 | 7,355  |
|    | T52 | 19,532 | 11,785 | 2,627  |
|    | T53 | 17,426 | 9,290  | 9,121  |
| 30 | T54 | 21,253 | 8,198  | 11,680 |
|    | T55 | 12,759 | 5,116  | 8,934  |
| 35 | T56 | 14,059 | 1,546  | 0,998  |
|    | T57 | 11,771 | 3,252  | 13,568 |
|    | T58 | 12,623 | 1,529  | 5,674  |
| 40 | T59 | 16,530 | 1,561  | 2,714  |
|    | T60 | 15,245 | 5,123  | 7,129  |
|    | T61 | 13,401 | 5,115  | 11,857 |
| 45 | T62 | 15,507 | 2,620  | 5,364  |
|    | T63 | 11,679 | 1,527  | 2,804  |

|    |            |               |               |               |
|----|------------|---------------|---------------|---------------|
|    | <b>T64</b> | <b>1,566</b>  | <b>11,786</b> | <b>8,934</b>  |
| 5  |            |               |               |               |
|    | <b>T65</b> | <b>2,866</b>  | <b>8,216</b>  | <b>0,998</b>  |
| 10 |            |               |               |               |
|    | <b>T66</b> | <b>0,577</b>  | <b>9,923</b>  | <b>13,568</b> |
| 15 |            |               |               |               |
|    | <b>T67</b> | <b>1,430</b>  | <b>8,199</b>  | <b>5,674</b>  |
| 20 |            |               |               |               |
|    | <b>T68</b> | <b>5,337</b>  | <b>8,231</b>  | <b>2,714</b>  |
| 25 |            |               |               |               |
|    | <b>T69</b> | <b>4,051</b>  | <b>11,793</b> | <b>7,129</b>  |
| 30 |            |               |               |               |
|    | <b>T70</b> | <b>2,208</b>  | <b>11,785</b> | <b>11,857</b> |
| 35 |            |               |               |               |
|    | <b>T71</b> | <b>4,314</b>  | <b>9,290</b>  | <b>5,364</b>  |
| 40 |            |               |               |               |
|    | <b>T72</b> | <b>0,486</b>  | <b>8,198</b>  | <b>2,804</b>  |
| 45 |            |               |               |               |
|    | <b>T73</b> | <b>10,870</b> | <b>9,915</b>  | <b>7,242</b>  |
|    | <b>T74</b> | <b>22,063</b> | <b>3,244</b>  | <b>7,242</b>  |
|    | <b>T75</b> | <b>10,870</b> | <b>3,426</b>  | <b>7,242</b>  |
|    | <b>T76</b> | <b>22,063</b> | <b>10,096</b> | <b>7,242</b>  |

В случае кислорода также возможно, что мостиковый кислород также соединен с

атомом водорода с образованием гидроксильной группы (-ОН-). В случае углерода также возможно, что углерод также соединен с двумя атомами водорода с образованием метиленовой группы (-CH<sub>2</sub>-). Например, мостиковые метиленовые группы присутствуют в дифосфонате циркония, MIL-57. См.: C. Serre,

**G. Férey**, J. Mater. Chem. 12, p. 2367

(2002). В случае азота также возможно, что мостиковый атом азота является частью имидазолат-аниона. Например, мостиковые имидазолатные группы присутствуют в соединениях цеолитового типа имидазолата цинка (II), Zn(mim)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Zn(eim)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, и Zn(eim/mim)<sub>2</sub>·1,25H<sub>2</sub>O. См.: X-C. Huang, Y-Y. Lin, J-P. Zhang, X-M. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 45, p. 1557-1559 (2006). Мостиковые атомы серы и селена были обнаружены в семействе UCR-20-23 микропористых материалов. См.: N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, Science 298, p. 2366 (2002). Мостиковые атомы фтора были обнаружены в гидразиний фторберрилате лития, который имеет структуру типа ABW. См.: M.R. Anderson, I.D. Brown, S. Vilminot, Acta Cryst. B29, p. 2626 (1973). Так как тетраэдрические атомы могут передвигаться из-за других кристаллических сил (например, присутствие неорганических или органических соединений), или с точки зрения выбора тетраэдрических и мостиковых атомов, предполагают интервал ±1,0 Ангстрем для координат x и интервал ±0,5 Ангстрем для координат y и z.

Полная структура ITQ-55 построена путем соединения множества определенных выше элементарных ячеек в полностью соединенном трехмерном каркасе. Тетраэдрические атомы в одной элементарной ячейке соединены с определенными тетраэдрическими атомами во всех соседних с ними элементарных ячейках. Хотя в таблице V приведены соединения всех тетраэдрических атомов для данной элементарной ячейки ITQ-55, соединения могут быть не с конкретным атомом в той же элементарной ячейке, но с соседней элементарной ячейкой. Все соединения, приведенные в таблице V, таковы, что они являются соединениями с ближайшими тетраэдрическими (Т) атомами, независимо от того, находятся ли они в той же элементарной ячейке или в соседней элементарной ячейке.

Хотя декартовы координаты, приведенные в таблице VI, могут точно отражать положения тетраэдрических атомов в идеализированной структуре, истинную структуру можно более точно описать с помощью взаимосвязи между атомами каркаса, как показано в таблице V выше.

Другим способом описания этой взаимосвязи является использование координационных последовательностей в применении к микропористым каркасам, см. W.M. Meier and H.J. Moeck, в Journal of Solid State Chemistry 27, p. 349 (1979). В микропористом каркасе каждый тетраэдрический атом, N<sub>0</sub>, (Т-атом) соединен с N<sub>1</sub>=4 соседними Т-атомами посредством мостиковых атомов (обычно кислорода). Эти соседние Т-атомы затем соединены с N<sub>2</sub> Т-атомами в следующем слое. N<sub>2</sub> атомы во втором слое соединены с N<sub>3</sub> Т-атомами в третьем слое, и так далее. Каждый Т-атом учитывают только однажды, так что если, например, Т-атом находится в 4-членном кольце, в четвертом слое N<sub>0</sub> атом не учитывают второй раз и так далее. Используя эту



методологию можно определить координационную последовательность для каждого отдельного Т-атома 4-связанной сети Т-атомов. Ниже приведено максимальное количество Т-атомов для каждого слоя.

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

Таблица 7. Координационная последовательность для структуры ITQ-55

| Атом | Координационная последовательность |    |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
|------|------------------------------------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|--|
| 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 |  |

Одним способом определения координационной последовательности для данной структуры является использование, исходя из атомных координат атомов каркаса, компьютерной программы zeoTsites (см. G. Sastre, J.D. Gale, Microporous and mesoporous Materials 43, p. 27 (2001)).

Координационная последовательность для структуры ITQ-55 приведена в таблице VII. Приведенная в таблице V взаимосвязь Т-атомов справедлива только для Т-атомов. Мостиковые атомы, такие как кислород, обычно соединяют Т-атомы. Хотя большинство Т-атомов соединены с другими Т-атомами посредством мостиковых атомов, понятно, что в конкретном кристалле материала, имеющего каркасную структуру, возможно, что часть Т-атомов не соединены друг с другом. Причины отсутствия соединения включают, но не ограничены перечисленным, Т-атомы, расположенные на гранях кристалла и дефектные центры, вызванные, например, вакансиями в кристалле. Каркас, приведенный в таблице V и таблице VI, не ограничен каким-либо образом по своему составу, размерам элементарной ячейки или симметрии пространственной группы.

Хотя идеализированная структура содержит только 4-координированные Т-атомы, при некоторых условиях возможно, что часть атомов каркаса могут быть 5- или 6-координированными. Это может происходить, например, в условиях гидратации, когда состав материала содержит в основном Т-атомы фосфора и алюминия. Обнаружено, что когда это происходит, Т-атомы также могут быть координированы с одним или двумя атомами кислорода молекул воды ( $-\text{OH}_2$ ) или гидроксильных групп ( $-\text{OH}$ ).

Например, известно, что молекулярное сито AlPO-34 обратимо изменяет координацию некоторых Т-атомов алюминия с 4-координированных на 5- или 6-координированные при гидратации, как описано A. Tuel et al. in J. Phys. Chem. B 104, p. 5697 (2000). Также возможно, что часть Т-атомов каркаса координированы с атомами фтора ( $-\text{F}$ ), когда материалы приготавливают в присутствии фтора для получения материалов с 5-координированными Т-атомами, как описано H. Koller in J. Am. Chem Soc. 121, p. 3368 (1999).

Во-вторых, это изобретение относится к способу синтеза микропористого

кристаллического материала ITQ-55.

Согласно изобретению, способ синтеза микропористого кристаллического материала ITQ-55 может включать приготовление реакционной смеси, которая включает по меньшей мере один или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , один или несколько источников органического катиона R, по меньшей мере один источник анионов, выбранных из гидроксид-анионов, фторид-анионов и их сочетаний, и воду, нагревание смеси при температуре от 80 до 200°C, и в результате реакционная смесь имеет следующие состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0,$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$(\text{F}^-+\text{OH}^-)/\text{SiO}_2=0,01-3,0,$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50.$$

Согласно дополнительному конкретному воплощению данного способа реакционная смесь также может содержать один или более источников  $\text{GeO}_2$  и она имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

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

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

$$(\text{F}^-+\text{OH}^-)/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-3,0,$$

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

Согласно одному дополнительному конкретному воплощению данного способа анион предпочтительно является фторидом и реакционная смесь имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

$$\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-3,0,$$

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

Согласно другому дополнительному конкретному воплощению данного способа анион предпочтительно является гидроксидом, и реакционная смесь имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

$$\text{OH}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-3,0,$$

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

Согласно одному дополнительному конкретному воплощению данного способа реакционная смесь также может содержать по меньшей мере один источник одного или более трехвалентных элементов X.

В одном конкретном воплощении реакционная смесь исключительно содержит один

или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких трехвалентных элементов X, один или несколько источников органического катиона R, по меньшей мере один источник анионов, выбранных из гидроксильных анионов, анионов фтора и их сочетаний, и воду, и она имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$(\text{OH}^-+\text{F}^-)/\text{SiO}_2=0,0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $\text{GeO}_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является следующим:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

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

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

$$(\text{OH}^-+\text{F}^-)/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

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

Согласно другому конкретному воплощению, реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких трехвалентных элементов X, один или несколько источников органического катиона R, один или несколько источников анионов гидроксида и воду, и она имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $\text{GeO}_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является следующим:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{OH}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

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

Согласно конкретному воплощению, реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких трехвалентных элементов X, один или несколько источников органического катиона R, один или несколько источников анионов фтора и воду, и она имеет

следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $\text{GeO}_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является следующим:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

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

Согласно другому предпочтительному воплощению, в вышеописанном способе реакционная смесь также может включать по меньшей мере один источник других четырехвалентных элементов Y, отличных от Si и Ge.

Согласно одному конкретному воплощению, реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких четырехвалентных элементов Y, один или несколько источников органического катиона R, по меньшей мере один источник анионов, выбранных из гидроксильных анионов, анионов фтора и их сочетаний, и воду, и она имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0,$$

$$\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$(\text{OH}^-+\text{F}^-)/\text{SiO}_2=0,0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $\text{GeO}_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является следующим:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

$$\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

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

$$F^-(SiO_2+GeO_2)=0-3,0,$$

$$(OH^-+F^-)/(SiO_2+GeO_2)=0,0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50.$$

Согласно другому конкретному воплощению способа реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $SiO_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких четырехвалентных элементов Y, один или несколько источников органического катиона R, один или несколько источников гидроксильных анионов и воду, и она имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$R^+/SiO_2=0,01-1,0,$$

$$YO_2/SiO_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$OH^-/SiO_2=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$H_2O/SiO_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $GeO_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является следующим:

$$GeO_2/SiO_2=0 \text{ и } 0,5, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$R^+/(SiO_2+GeO_2)=0,01-1,0,$$

$$YO_2/(SiO_2+GeO_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$OH^-/(SiO_2+GeO_2)=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50.$$

Согласно другому конкретному воплощению способа реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $SiO_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких четырехвалентных элементов Y, один или несколько источников органического катиона R, один или несколько источников анионов фтора и воду, и она имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$R^+/SiO_2=0,01-1,0,$$

$$YO_2/SiO_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$F^-/SiO_2=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$H_2O/SiO_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $GeO_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является следующим:

$$GeO_2/SiO_2=0 \text{ и } 0,5, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$R^+/(SiO_2+GeO_2)=0,01-1,0,$$

$$YO_2/(SiO_2+GeO_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$F^-/(SiO_2+GeO_2)=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50.$$

Согласно другому конкретному воплощению описанного способа, реакционная смесь может содержать один или несколько источников трехвалентных элементов X,

а также один или несколько источников одного или нескольких четырехвалентных элементов.

Согласно одному конкретному воплощению, реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких трехвалентных элементов X, по меньшей мере один источник одного или нескольких четырехвалентных элементов Y и/или несколько источников органического катиона R, по меньшей мере один источник анионов, выбранных из гидроксильных анионов, анионов фтора и их сочетаний, и воду, и реакционная смесь имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3,0,$$

$$(\text{OH}^-+\text{F}^-)/\text{SiO}_2=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $\text{GeO}_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является следующим:

$$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0 \text{ и } 0,5, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

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

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

$$(\text{OH}^-+\text{F}^-)/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

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

Согласно другому конкретному воплощению, реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких трехвалентных элементов X, по меньшей мере один источник одного или нескольких четырехвалентных элементов Y, один или несколько источников органического катиона R, один или несколько источников гидроксильных анионов и воду, и она имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0,$$

$$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0,1, \text{ за исключением значения } 0,$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0-3,0, \text{ за исключением значения } 0, \text{ и}$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50.$$

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $\text{GeO}_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является

следующим:

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0$  и 0,5, за исключением значения 0,

$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0$ ,

5  $\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1$ , за исключением значения 0,

$\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1$ , за исключением значения 0,

$\text{OH}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3,0$ , за исключением значения 0, и

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

10 Согласно другому конкретному воплощению, реакционная смесь исключительно содержит один или несколько источников  $\text{SiO}_2$ , по меньшей мере один источник одного или нескольких трехвалентных элементов X, по меньшей мере один источник одного или нескольких четырехвалентных элементов Y, один или несколько источников органического катиона R, один или несколько источников анионов фтора и воду, и она

15 имеет следующий состав, в показателях молярных отношений:

$\text{R}^+/\text{SiO}_2=0,01-1,0$ ,

$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0-0,1$ , за исключением значения 0,

$\text{YO}_2/\text{SiO}_2=0-0,1$ , за исключением значения 0,

20  $\text{F}^-/\text{SiO}_2=0-3,0$ , за исключением значения 0, и

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1-50$ .

Согласно этому воплощению, если в реакционную смесь добавляют по меньшей мере один источник  $\text{GeO}_2$ , состав, в показателях молярных отношений, является

25 следующим:

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0$  и 0,5, за исключением значения 0,

$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0$ ,

$\text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1$ , за исключением значения 0,

30  $\text{YO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-0,1$ , за исключением значения 0,

$\text{F}^-/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-3,0$ , за исключением значения 0, и

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

35 Согласно вышеописанному способу, реакционная смесь также может содержать источник неорганических катионов M с зарядом +n, выбранный из  $\text{H}^+$ , по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом +n, выбранного из катионов щелочных, щелочноземельных металлов и их сочетаний, и смесь обоих.

Согласно предпочтительному воплощению описанного способа катион R может

40 представлять собой  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5$ , 3а,6а-октаметил-октагидропентален-2,5-диаммоний. В общем, можно сказать, что реакционная смесь может иметь следующий состав, в показателях молярных отношений:

$\text{GeO}_2/\text{SiO}_2=0$  и 0,5,

$\text{R}^+/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0,01-1,0$ ,

45  $\text{M}^{+n}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)=0-1,0$ ,

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

$$F/(SiO_2+GeO_2)=0-3,0,$$

$$(F+OH)/(SiO_2+GeO_2)=0-3,$$

$$X_2O_3/(SiO_2+GeO_2)=0-0,1,$$

$$YO_2/(SiO_2+GeO_2)=0-0,1, \text{ и}$$

$$H_2O/(SiO_2+GeO_2)=1-50.$$

Согласно одному конкретному воплощению, состав реакционной смеси, который приводит к получению материала ITQ-55, можно представить в общем случае следующей формулой со значениями параметров, которые указаны в показателях молярных отношений:

$$r R_{1/p}(OH): s M_{1/n}OH: t X_2O_3: u YO_2: v F: g GeO_2: (1-g) SiO_2: w H_2O,$$

где М является одним или несколькими неорганическими катионами с зарядом +n, предпочтительно катионами щелочных или щелочноземельных металлов, Х является одним или несколькими трехвалентными элементами, предпочтительно Al, B, Ga, Fe, Cr или их смесями, Y является одним или несколькими четырехвалентными элементами, отличными от Si, предпочтительно Zr, Ti, Sn, V или их смесями, R является одним или более органическими катионами, р является зарядом данного катиона или средним зарядом катионов, предпочтительно  $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, 3a, 6a$ -октаметил-октагидропентален-2,5-диаммония, F является одним или более источниками ионов фтора, предпочтительно HF,  $NH_4F$  или смесью обоих, и значения g, r, s, t, u, v и w составляют:

$$g=0-0,5, \text{ предпочтительно } 0-0,33,$$

$$r=ROH/SiO_2=0,01-1,0, \text{ предпочтительно } 0,1-1,0,$$

$$s=M_{1/n}OH/SiO_2=0-1,0, \text{ предпочтительно } 0-0,2,$$

$$t=X_2O_3/SiO_2=0-0,1, \text{ предпочтительно } 0-0,05,$$

$$u=YO_2/SiO_2=0-0,1, \text{ предпочтительно } 0-0,05,$$

$$v=F/SiO_2=0-3,0, \text{ предпочтительно } 0-2,0,$$

$$w=H_2O/SiO_2=1-50, \text{ предпочтительно } 1-20.$$

Компоненты смеси для синтеза могут поступать из различных источников, и в зависимости от них, время и условия кристаллизации могут изменяться.

Предпочтительно термическую обработку смеси выполняют при температуре от 110 до 200°C. Термическую обработку реакционной смеси можно выполнять в стационарных условиях или с перемешиванием смеси. После завершения кристаллизации твердый продукт отделяют путем фильтрации или центрифугирования и сушат. При последующем обжиге при температуре выше 350°C, предпочтительно от 400 до 1300°C и более предпочтительно от 600 до 1000°C происходит разложение органических остатков, адсорбированных в цеолите, и их удаление, что очищает каналы цеолита.

Источником  $SiO_2$  может быть, например, тетраэтилортосиликат, коллоидный диоксид кремния, аморфный диоксид кремния и их смеси.

Анион фтора можно использовать в качестве мобилизующего агента соединений предшественников. Источником ионов фтора предпочтительно является HF,  $NH_4F$  или смесь обоих.

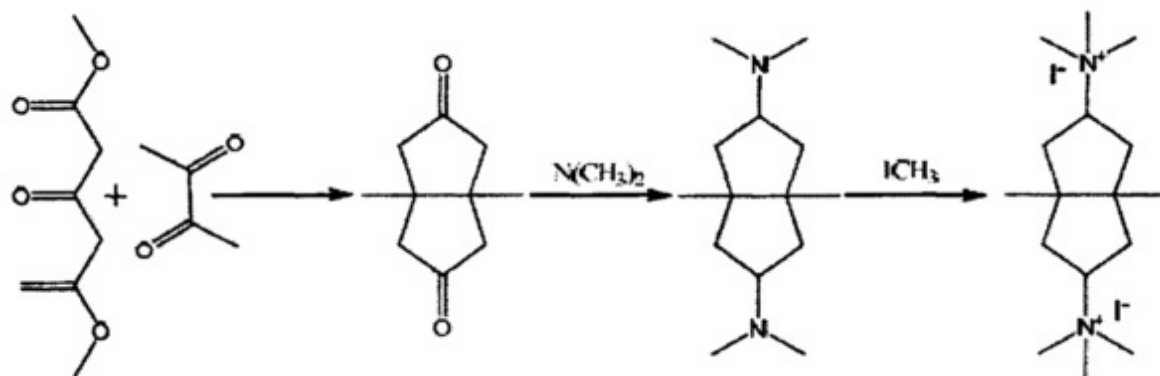
Органический катион (катионы), представленный R, добавляют в реакционную смесь предпочтительно в гидроксидной форме, другой соли, например, галогенида, и смеси гидроксида и другой соли, другими словами, в источник можно добавлять ионы



щелочных, щелочноземельных металлов или смесь обоих (М) в гидроксидной форме или в форме соли.

В предпочтительном способе органический катион R представляет собой  $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -октаметил-октагидропентален-2,5-диаммоний и его добавляют предпочтительно в форме, выбранной из гидроксида, другой соли и смеси гидроксида и другой соли, предпочтительно галогенида.

Органический катион  $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -октаметил-октагидропентален-2,5-диаммоний синтезируют, следуя способу, представленному следующей схемой:



В этом способе проводят реакцию альдольной конденсации, за которой следует реакция декарбоксилирования между диметил-1,3-ацетонадикарбоксилатом и 2,3-бутаноодионом с получением соответствующего diketона, 3a,6a-диметилтетрагидропентален-2,5(1H,3H)-диона. Дикетон превращают в соответствующий диамин посредством реакции восстановительного аминирования в присутствии диметиламина и с использованием цианоборгидрида натрия в качестве восстановителя, в результате которой получают  $N^2, N^2, N^5, N^5, 3a, 6a$ -гексаметилоктагидропентален-2,5-диамин. Этот диамин затем кватернизируют метилиодидом с получением соли дийодида  $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония.

Соль дийодида диалкиламмония можно растворить в воде и получить ее в гидроксидной форме посредством ионного обмена с использованием анионообменной смолы в гидроксидной форме.

Согласно одному конкретному воплощению способа, в реакционную смесь добавляют микропористый кристаллический материал ITQ-55 по этому изобретению в качестве промотора кристаллизации в количестве от 0,01 до 20 масс. %, предпочтительно от 0,05 до 10 масс. % по отношению к общей массе введенных неорганических оксидов.

Также, материал полученный по этому изобретению, можно гранулировать в соответствии с хорошо известными технологиями.

Это изобретение также относится к применению вышеописанного микропористого кристаллического материала, полученного согласно вышеописанному способу.

Материал по этому изобретению можно использовать в качестве катализатора или компонента катализаторов в способах конверсии органических соединений или в качестве адсорбента в способах адсорбции и разделения органических соединений.

Для применения в вышеупомянутых способах предпочтительно, чтобы ITQ-55 находился в обожженной форме, без органического вещества в его внутреннем пространстве.

Материал ITQ-55, используемый в этих каталитических применениях, может находиться в кислой форме и/или в форме, полученной путем ионного обмена с соответствующими

катионами, такими как  $H^+$  и/или неорганический катион с зарядом  $+n$ , выбранный из катионов щелочных, щелочноземельных металлов, лантанидов и их сочетаний.

Материал ITQ-55, используемый в способах адсорбции/разделения, может находиться в чисто кремниевой форме, другими словами, может не содержать в своем составе  
5 элементов, отличных от кремния и кислорода.

Материал ITQ-55, используемый в способах адсорбции/разделения может находиться в форме диоксида кремния-диоксида германия, другими словами, может не содержать в своем составе элементов, отличных от кремния, германия и кислорода.

Материал ITQ-55 особенно подходит для применения в качестве селективного  
10 адсорбента  $CO_2$  в присутствии углеводородов, предпочтительно метана, этана, этилена и их сочетаний, в потоках, которые содержат эти газы, в виде адсорбента как в порошковой или гранулированной форме, так и в форме мембраны.

Согласно одному конкретному воплощению, материал ITQ-55 можно использовать для разделения  $CO_2$  и метана.  
15

Согласно одному конкретному воплощению, материал ITQ-55 можно использовать для разделения  $CO_2$  и этана.

Согласно одному конкретному воплощению, материал ITQ-55 можно использовать для разделения  $CO_2$  и этилена.

Согласно другому конкретному воплощению материал ITQ-55 особенно подходит для разделения в способах адсорбции углеводородов с 1 или 2 атомами углерода, которые содержатся в этих газах, в виде адсорбента как в порошковой или  
20 гранулированной форме, так и в форме мембраны.

Согласно одному конкретному воплощению, материал ITQ-55 используют в качестве селективного адсорбента этилена в присутствии этана.  
25

Согласно другому конкретному воплощению, материал ITQ-55 используют в качестве селективного адсорбента этилена в присутствии метана.

По всему описанию и в формуле изобретения слово «включает» и его варианты не предполагает исключения других технических характеристик, добавок, компонентов  
30 или стадий. Для специалиста в данной области техники другие цели, преимущества и признаки изобретения станут ясны частично из описания и частично из практического применения изобретения.

Процесс разделения и способ применения

В этом описании текучую среду определяют как газ или жидкость, включая смеси  
35 газов и жидкостей. В этом описании температура окружающей среды обычно относится к температуре примерно  $20^\circ C$  при давлении примерно 101 кПа (примерно 1 атмосфера).

В различных аспектах обеспечивают способы, в которых применяют молекулярное сито, соответствующее цеолиту ITQ-55, описанному в данном документе, для адсорбции и/или разделения компонентов текучих потоков, таких как потоки газа, потоки жидкости  
40 или потоки, соответствующие смеси газа и жидкости. Цеолит ITQ-55 может быть пригодным для разделения различных небольших молекул и/или благородных газов. При определенных температурах молекулярное сито, соответствующее цеолиту ITQ-55, может быть пригодным для поглощения различных небольших молекул при снижении, минимизации или даже по существу отсутствию адсорбции метана и других  
45 соединений, содержащих по меньшей мере одну метильную группу. Например, цеолит ITQ-55 может быть пригодным для проведения процессов разделения с целью отделения  $H_2$ ,  $N_2$  или  $CO_2$  от метана. Также в ходе процессов разделения можно выполнять множество других типов разделения текучей среды, в зависимости от состава

поступающего газа, а также температуры и давления.

Пористая структура цеолита ITQ-55 включает каналы, образованные 8-членными кольцами. Каналы, образованные 8-членными кольцами, имеют минимальный размер порового канала в пористой структуре, составляющий

**5,9 Å x 2,1 Å** при температуре окружающей среды. Этот

минимальный размер порового канала может ограничивать типы соединений, которые могут эффективно поступать и/или проходить через пористую структуру. Однако, полагают, что 8-членные кольца, которые обеспечивают минимальный размер, также имеют гибкость. Эта гибкость может позволить 8-членным кольцам деформироваться из-за тепловых колебаний и/или из-за колебаний, вызванных повышенными давлениями, что может привести к возможному временному изменению размера порового канала. Не связывая себя какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что гибкость 8-членного кольца, определяющего размер порового канала, может обеспечить дополнительное регулирование разделения различных соединений на основе температуры и/или давления.

Дополнительно или альтернативно, размер частиц кристаллов ITQ-55, используемых в структуре адсорбента или структуре мембраны, может оказывать воздействие на способность структуры адсорбента или структуры мембраны выполнять разделение. Например, размер частиц кристаллов ITQ-55 может оказывать влияние на количество «мертвого пространства», которое присутствует на поверхности и/или во внутреннем пространстве структуры адсорбента или структуры мембраны. Согласно математике, плотность упаковки набора твердых сфер одинакового размера зависит от радиуса сфер. Для набора твердых сфер, чем больше средний радиус, тем больше размер промежутков или зазоров между твердыми сферами. Не ограничивая себя какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что для набора кристаллов ITQ-55 одинакового размера размер пустот или мертвых пространств, созданных после плотной упаковки кристаллов, может соответствовать среднему размеру частиц. При меньшем размере частиц можно уменьшить такое мертвое пространство, обеспечивая таким образом увеличенную площадь поверхности пор для приема компонентов разделяемой текучей среды.

Дополнительно или альтернативно, состав кристаллов ITQ-55, используемых в структуре адсорбента или структуре мембраны, может оказывать воздействие на способность структуры адсорбента или структуры мембраны выполнять разделение. В некоторых воплощениях можно синтезировать ITQ-55, имеющий структуру каркаса, преимущественно составленную из кремния и кислорода. В других воплощениях часть атомов каркаса в структуре ITQ-55 можно заменить другими элементами. Например, часть кремния в структуре каркаса можно заменить атомами из другой группы Периодической таблицы, такими как Al, P или B. В качестве другого примера, часть кремния в каркасе можно заменить атомами из другого периода Периодической таблицы, такими как Ge или R. Такие изменения состава могут модифицировать размер пор в кристаллической структуре и/или модифицировать сродство ITQ-55 к одному или более возможным адсорбируемым компонентам. Такие модификации размера пор и/или сродства могут потенциально улучшить селективность (такую как кинетическая селективность) для одного или более типов разделения.

Цеолит ITQ-55 можно использовать для разделения компонентов в потоке текучей

среды (например, газовом потоке) различными способами. В некоторых воплощениях цеолит ITQ-55 можно использовать для образования мембранной структуры, так что разделение компонентов текучей среды выполняют путем образования пермеата и ретентата текучей среды на соответствующих сторонах мембраны. Цеолит ITQ-55 может способствовать такому мембранному разделению, например, имея различные селективности, позволяющие компонентам текучей среды проходить через мембрану.

В других воплощениях цеолит ITQ-55 можно использовать для образования адсорбирующей структуры внутри сосуда для разделения, так что разделение компонентов текучей среды можно выполнять путем адсорбции части потока текучей среды в адсорбирующей структуре, при этом обеспечивая выход остатка потока текучей среды из сосуда для разделения. Адсорбирующая структура может состоять из цеолита ITQ-55, или цеолит ITQ-55 может образовывать покрытие в качестве части адсорбирующей структуры, так что молекулы могут проходить через поры кристаллов ITQ-55, чтобы поступать в нижележащую структуру. Цеолит ITQ-55 может способствовать выполнению разделений с использованием такой адсорбирующей структуры, например, имея различные селективности, позволяющие компонентам текучей среды поступать в адсорбирующую структуру.

В еще одних воплощениях цеолит ITQ-55 можно использовать как часть структуры для хранения текучих сред, таких как структура для хранения внутри сосуда для хранения. Структура хранения в некоторых аспектах может быть похожа на адсорбирующую структуру. Однако, структуру для хранения можно использовать другим образом, так что газы (или в более общем случае, текучие среды), которые поступают в структуру для хранения, можно удерживать в течение продолжительного периода времени. Структура для хранения может состоять из цеолита ITQ-55, или цеолит ITQ-55 может образовывать покрытие на структуре для хранения, так что молекулы могут проходить через поры кристаллов ITQ-55, чтобы поступать в структуру для хранения. Цеолит ITQ-55 может способствовать хранению компонентов текучей среды с использованием такой структуры для хранения, например, имея различные селективности, позволяющие компонентам текучей среды поступать в структуру для хранения. Цеолит ITQ-55 потенциально также может способствовать хранению текучих сред с использованием такой структуры для хранения, например, обладая скоростью переноса через сеть пор, которая выше при более высоких температурах и ниже при пониженных температурах. Эту разницу в скорости переноса или движения внутри пор ITQ-55 можно усилить с помощью гибкой природы 8-членных колец, которые определяют минимальный размер пор ITQ-55.

Разделение компонентов текучей среды

Когда поток текучей среды пропускают через мембранную структуру, адсорбирующую структуру, структуру для хранения или другую пористую структуру, которая включает цеолит ITQ-55 в качестве части поверхности структуры, может происходить селективное разделение компонентов в потоке текучей среды, если один или более компонентов в потоке текучей среды имеет достаточно небольшой кинетический диаметр.

Некоторые виды разделения текучей среды можно выполнять на основе того, что один компонент текучей среды имеет достаточно небольшой кинетический диаметр, чтобы поступать в поры цеолита ITQ-55, тогда как второй компонент слишком велик для поступления в сеть пор при условиях обработки. Например, было определено, что углеводороды, имеющие концевую метильную группу (включая метан), и/или другие углеводороды, содержащие 3 или более атомов углерода, обычно имеют кинетический

диаметр, который слишком велик для поступления и/или прохождения через сеть пор ИТQ-55 при обычных условиях окружающей среды, таких как примерно 20°C и примерно 0,1 МПа абс. Напротив, соединения с меньшим кинетическим диаметром, такие как  $H_2$  или  $N_2$ , могут поступать и/или проходить через сеть пор. В такой ситуации можно

5 выполнять разделение с высокой степенью селективности, так как количество углеводорода, поступающего в слой ИТQ-55, можно по существу ограничить углеводородами, которые поступают в места разрыва непрерывности в слое ИТQ-55, такие как мезопоры или макропоры на границе кристалла или зерна.

Другие типы разделений могут зависеть от различий в поглощении цеолитом ИТQ-55 двух (или более) компонентов текучей среды, которые имеют достаточно небольшие кинетические диаметры, чтобы поступать и/или проходить через сеть пор ИТQ-55. В этой ситуации разделение компонентов во входящем потоке текучей среды можно

10 выполнять на основе кинетического разделения или равновесного разделения компонентов. Природа данного разделения может зависеть, например, от относительных кинетических диаметров компонентов и/или относительного сродства компонентов к ИТQ-55.

Одним примером способа, в котором соотношение между кинетическими диаметрами и/или сродством молекул и размером сети пор цеолита может быть важным, является селективная адсорбция компонентов из потока текучей среды. В способах равновесно

20 регулируемой адсорбции большая часть селективности обеспечивается свойствами равновесной адсорбции адсорбента, и изотерма конкурирующей адсорбции первого компонента текучей среды в микропорах или свободном объеме адсорбента не является предпочтительной по отношению ко второму компоненту. В кинетически регулируемых

25 способах большая часть селективности обеспечивается диффузионными свойствами адсорбента и коэффициентом диффузионного переноса конкурирующих адсорбируемых компонентов в микропорах и в свободном объеме. В некоторых кинетически регулируемых способах компонент с более высоким коэффициентом диффузии может преимущественно адсорбироваться по отношению к компоненту с более низким

30 коэффициентом диффузии. Дополнительно или альтернативно, относительное сродство конкурирующих адсорбируемых компонентов к ИТQ-55 может быть фактором, который может изменять селективность разделения компонентов относительно селективности, основанной только на коэффициенте диффузии. Также, в кинетически регулируемых

35 способах с микропористыми адсорбентами диффузионная селективность может возникать из диффузионных различий в микропорах адсорбента и/или из селективного диффузионного поверхностного сопротивления в кристаллах или частицах, которые составляют адсорбент.

Если не указано иное, термин «селективность адсорбента», используемый в данном документе, основан на бинарном (парном) сравнении мольной концентрации

40 компонентов в подаваемом потоке и общем количестве молей каждого из этих компонентов, которые адсорбируются конкретным адсорбентом в течение стадии адсорбции технологического цикла (такого как цикл способа короткоциклового адсорбции) при конкретных рабочих условиях системы и составе подаваемого потока. Для подаваемого потока, содержащего компонент А, компонент В, а также

45 дополнительные компоненты, адсорбент, который имеет более высокую «селективность» для компонента А по сравнению с компонентом В, в конце стадии адсорбции технологического цикла имеет отношение  $U_A = (\text{общее количество молей А в адсорбенте}) / (\text{мольная концентрация А в подаваемом потоке})$ , которое больше отношения  $U_B =$

(общее количество молей В в адсорбенте)/(молярная концентрация В в подаваемом потоке), где  $U_A$  представляет собой «адсорбционное поглощение компонента А» и  $U_B$  представляет собой «адсорбционное поглощение компонента В». Поэтому для адсорбента, имеющего селективность для компонента А по сравнению с В, которая больше единицы, селективность  $=U_A/U_B$  (где  $U_A > U_B$ ). Среди сравниваемых различных компонентов в подаваемом потоке, компонент с наименьшим отношением общего количества молей, захваченных адсорбентом, к его молярной концентрации в подаваемом потоке можно назвать «самым легким» компонентом в способе короткоциклового адсорбции, при этом компонент с наибольшим отношением общего количества молей, захваченных адсорбентом, к его молярной концентрации в подаваемом потоке можно назвать «самым тяжелым» компонентом. Это означает, что молярная концентрация самого легкого компонента в потоке, выходящем в течение стадии адсорбции, больше, чем молярная концентрация самого легкого компонента в подаваемом потоке.

В некоторых воплощениях селективность адсорбента можно дополнительно или альтернативно охарактеризовать на основе «кинетической селективности» для двух или более компонентов текучей среды. Используемый в данном документе термин «кинетическая селективность» определяют как отношение однокомпонентных коэффициентов диффузии,  $D$  (в  $m^2/s$ ), для двух различных соединений. Эти однокомпонентные коэффициенты диффузии также известны как коэффициенты диффузионного переноса, которые измеряют для данного адсорбента и для данного чистого газового компонента. Поэтому, например, кинетическая селективность для конкретного адсорбента и для компонента А по отношению к компоненту В должна быть равна  $D_A/D_B$ . Однокомпонентные коэффициенты диффузии для материала можно определить с помощью испытаний, хорошо известных в области адсорбционных материалов. Предпочтительным способом измерения коэффициента кинетической диффузии является метод частотного отклика, описанный Reyes et al. в "Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids", J. Phys. Chem. B. 101, pages 614-622, 1997.

В других воплощениях селективность адсорбента можно дополнительно или альтернативно охарактеризовать на основе «равновесной селективности» для двух или более компонентов текучей среды. Используемый в данном документе термин «равновесная селективность» определяют в показателях наклона однокомпонентной величины адсорбции (в  $mmol/g$ ) адсорбентом в зависимости от давления (в торр) в линейной части, или в «режиме Генри», изотермы адсорбции для данного адсорбента и для данного чистого компонента. Наклон этой линии в данном документе называют постоянной Генри или «наклоном равновесного поглощения», или «Н». «Равновесную селективность» определяют в показателях бинарного (или парного) сравнения постоянных Генри различных компонентов в подаваемом потоке для конкретного адсорбента. Поэтому, например, равновесная селективность для конкретного адсорбента и для компонента А по отношению к компоненту В должна представлять собой  $H_A/H_B$ .

Другим примером способа, в котором соотношение между кинетическими диаметрами молекул (или атомов), сродством молекул (или атомов) к ITQ-55 и размером сети пор цеолита может быть важным, является селективное разделение компонентов потока текучей среды с использованием мембраны. Мембранное разделение можно главным образом выполнять на основе кинетической селективности мембраны. В отличие от адсорбента, любые компоненты текучей среды, проходящие через мембрану с образованием пермеата, можно периодически или непрерывно удалять. Например, со

стороны пермеата мембраны можно подавать отдувочный поток. Это может предотвращать накопление компонента в существенной концентрации на стороне пермеата мембраны, так что перенос представляющего интерес компонента текучей среды со стороны ретентата на сторону пермеата усиливается или становится

5 максимальным.

Если не указано другое, термин «мембранная селективность», используемый в данном документе, основан на бинарном (парном) сравнении мольной концентрации компонентов в подаваемом потоке и общего количества молей этих компонентов, которые проходят через мембрану с образованием пермеата в течение мембранного

10 разделения при конкретных рабочих условиях системы и составе подаваемого потока. Для подаваемого потока, содержащего компонент А, компонент В, а также дополнительные компоненты, мембрана, которая обладает более высокой «селективностью» для компонента А по сравнению с компонентом В, имеет в различные моменты в течение мембранного разделения и/или в конце мембранного разделения

15 отношение  $X_A = (\text{мольная концентрация А в пермеате}) / (\text{мольная концентрация А в подаваемом потоке})$ , которое больше отношения  $X_B = (\text{мольная концентрация В в пермеате}) / (\text{мольная концентрация В в подаваемом потоке})$ . Поэтому для мембраны, обладающей селективностью по компоненту А по сравнению с компонентом В, которая больше единицы, селективность можно определить как: селективность  $= X_A / X_B$  (где

20  $X_A > X_B$ ).

Еще одним примером способа, в котором соотношение между кинетическими диаметрами молекул (или атомов), сродством молекул (или атомов) к ИТQ-55 и размером сети пор цеолита может быть важным, является хранение компонента текучей среды.

25 В ситуации хранения, если компонент текучей среды для хранения подвергают воздействию структуры для хранения (адсорбента) как часть по существу чистого потока компонента текучей среды, кинетический диаметр компонента и/или относительное сродство компонента к ИТQ-55 может быть менее важным, пока компонент может поступать в сеть пор. Однако, если компонент текучей среды для

30 хранения вводят как часть многокомпонентного потока, способность к загрузке в структуру для хранения может зависеть от селективности структуры для хранения (либо кинетической, либо равновесной) по требуемому компоненту. Дополнительно, в течение времени хранения способность изменения условий хранения для структуры для хранения может давать преимущество в удержании компонента текучей среды внутри структуры

35 для хранения, такое как уменьшение или минимизация способности компонента выходить из структуры для хранения в течение времени хранения.

Исходя из минимального размера 8-членных колец в сети пор цеолита ИТQ-55, компоненты текучей среды, которые могут быть адсорбированы и/или разделены с использованием цеолита при условиях окружающей среды (то есть 20°C и 0,1 МПа абс),

40 могут соответствовать компонентам с относительно небольшими кинетическими диаметрами, такими как кинетические диаметры, составляющие примерно 0,40 нм или менее, или примерно 0,38 нм или менее. В следующем перечне молекул (и атомов благородных газов) представлены компоненты, которые можно адсорбировать и/или отделить с использованием цеолита ИТQ-55. Следующий перечень не является

45 исчерпывающим. Перечисление приблизительно основано на ранее определенных значениях кинетических диаметров для перечисленных компонентов. Следует отметить, что многие из этих ранее определенных значений основаны на предположении о сферических молекулах. В результате порядок, показанный в следующем перечне, не

обязательно может соответствовать действительной кинетической селективности. Например, указанные в литературе значения кинетического диаметра  $H_2O$  и  $H_2$  являются одинаковыми, при том, что  $H_2O$  иногда имеет меньший кинетический диаметр, как показано в перечне. Однако на практике,  $H_2$  может быть кинетически предпочтительным для адсорбции при некоторых условиях адсорбции и/или разделения.

Следующие молекулы и атомы в общем имеют кинетический диаметр менее метана:  $He$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $Ne$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $Ar$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$ ,  $Br_2$ ,  $HBr$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$ ,  $Kr$ ,  $N_2$ ,  $CO$ . В дополнение к этому перечню следует отметить, что этилен и формальдегид,

которые имеют предполагаемые кинетические диаметры (при предположении сферической молекулы) больше, чем у метана, также можно адсорбировать и/или отделять с помощью цеолита ITQ-55. Следует отметить, что этилен и формальдегид фактически являются плоскими молекулами, и поэтому предположение о сферической молекуле является менее подходящим. Аналогично, молекулы, подобные ацетилену, хуже описываются с помощью предположения о сферической молекуле. Не связывая себя какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что кинетический диаметр метана соответствует 0,38 нм или 0,40 нм вдоль любой оси метана из-за приблизительно сферической формы молекулы метана (исходя из тетраэдрической симметрии). Напротив, полагают, что кинетический диаметр таких молекул, как ацетилен, этилен и формальдегид изменяется в зависимости от ориентации молекул. Таким образом, хотя предполагаемые кинетические диаметры этилена и формальдегида (при предположении о сферических молекулах) могут быть больше, чем у метана, надлежащим образом ориентированная молекула этилена или формальдегида может иметь меньшее кинетическое поперечное сечение, что может позволить этим молекулам поступать в сеть пор ITQ-55.

В некоторых воплощениях может потребоваться использовать цеолит ITQ-55 для адсорбции и/или разделения компонентов, когда цеолит ITQ-55 может обеспечить достаточную селективность между компонентами. Например, использование ITQ-55 может обеспечить селективность по первому компоненту текучей среды по сравнению со вторым компонентом текучей среды либо для адсорбции, либо для разделения посредством мембраны, составляющую по меньшей мере 5, или по меньшей мере 10, или по меньшей мере 20, или по меньшей мере 30.

Примеры типов разделения, которые можно выполнять (либо посредством адсорбции, либо посредством мембранного разделения), включают, но не ограничиваются перечисленным:

а) Отделение  $CO_2$  и/или  $CO$  от углеводородов, спиртов и/или других органических соединений, содержащих три или более тяжелых (отличных от водорода) атомов, такое как отделение  $CO_2$  и/или  $CO$  от метана, этана, этилена, ацетилена, природного газа, топочного газа, газовых конденсатов или их сочетание. Из-за низкой или минимальной адсорбции углеводородов на ITQ-55, это отделение можно выполнять при любых удобных условиях, до тех пор, пока температура является достаточно низкой для существенной минимизации адсорбции углеводородов.

б) Отделение  $CO_2$  и/или  $CO$  от азота. При необходимости, это отделение можно выполнять при температурах ниже (или в основном ниже)  $0^\circ C$  и при давлениях от низкого до умеренного для дополнительного улучшения селективности разделения либо при условиях кинетического разделения, либо при условиях равновесного разделения.



с) Отделение этилена, формальдегида и/или ацетилена от органических соединений, содержащих три или более тяжелых (отличных от водорода) атомов. Из-за низкой или минимальной адсорбции высших углеводородов и/или органических соединений на ИТQ-55, это разделение можно выполнять при любых удобных условиях, до тех пор, пока температура является достаточно низкой для существенной минимизации адсорбции высших углеводородов и/или органических соединений.

d) Отделение ацетилена от этилена, метана и/или этана.

е) Отделение  $\text{NO}_2$  и/или  $\text{SO}_2$  от топочного газа. Топочный газ может содержать множество углеводородов. Из-за низкой или минимальной адсорбции углеводородов на ИТQ-55, это разделение можно выполнять при любых удобных условиях, до тех пор, пока температура является достаточно низкой для существенной минимизации адсорбции углеводородов.

f) Отделение  $\text{NO}_2$  от  $\text{SO}_2$ . Это отделение можно при необходимости выполнять при температуре окружающей среды или выше в виде кинетического разделения или равновесного разделения. Альтернативно, отделение можно выполнять при температуре ниже температуры окружающей среды.

g) Отделение  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Cl}_2$  и/или  $\text{Br}_2$  от других компонентов.

h) Отделение  $\text{N}_2$  от метана, природного газа, жидких углеводородов из природного газа ( $\text{C}_2+$ ), других углеводородов и/или других органических соединений, содержащих три или более тяжелых атома (то есть атомов, отличных от водорода). Из-за низкой или минимальной адсорбции углеводородов на ИТQ-55, это разделение можно выполнять при любых удобных условиях, до тех пор, пока температура является достаточно низкой для существенной минимизации адсорбции углеводородов. Дополнительно или альтернативно, отделение можно выполнять при любых удобных рабочих условиях на основе кинетической селективности. Это может быть альтернативой обычным способам отделения  $\text{N}_2$  от углеводородов или органических соединений, так как обычные способы часто включают отделение при криогенных условиях. Следует отметить, что для природного газа отделение  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и/или  $\text{CO}_2$  от природного газа можно выполнять перед сжижением природного газа, после сжижения природного газа или в сочетании.

i) Отделение  $\text{O}_2$  от  $\text{N}_2$  или воздуха. Это отделение можно при необходимости выполнять при температуре окружающей среды или выше в виде кинетического разделения или равновесного разделения, или, при необходимости, при температуре ниже температуры окружающей среды. В некоторых аспектах условия отделения могут быть альтернативой обычным способам отделения  $\text{O}_2$  от  $\text{N}_2$  или воздуха, так как обычные способы часто включают отделение при криогенных условиях.

j) Разделения синтез-газа. Одним примером является отделение метана от других компонентов синтез-газа, таких как  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , которое можно облегчить с помощью пониженной или минимизированной адсорбции метана на ИТQ-55. Другим примером является отделение  $\text{H}_2$  от других компонентов синтез-газа, которое при необходимости можно выполнять в виде кинетического разделения из-за небольшого кинетического диаметра  $\text{H}_2$ . При необходимости, можно отделять от синтез-газа воду (например, путем снижения температуры для отделения воды в виде жидкости) для улучшения селективности для образования потока  $\text{H}_2$  продукта.

к) Отделение  $\text{CO}$  от метана и/или других соединений. Из-за низкой или минимальной адсорбции углеводородов на ИТQ-55, отделение от обычных углеводородов и/или

органических соединений можно выполнять при любых удобных условиях, до тех пор, пока температура является достаточно низкой для существенной минимизации адсорбции углеводородов.

l) Отделение  $H_2$  от воды, углеводородов,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ , других газовых компонентов или их сочетания.

m) Отделение  $He$  от воды, углеводородов, природного газа,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , других газовых компонентов или их сочетания.

n) Отделение  $Ne$ ,  $Ar$  или  $Kr$  от воздуха и/или других газовых компонентов.

o) Отделение  $NH_3$  от компонентов с большим кинетическим диаметром и/или меньшим сродством к ИТQ-55.

p) Отделение  $CO_2$  от метана и других углеводородов с более высокой молекулярной массой в подаваемом потоке природного газа.

q) Отделение  $H_2O$  от метана и других углеводородов с более высокой молекулярной массой в подаваемом потоке природного газа.

r) Отделение  $N_2$  от метана и других углеводородов с более высокой молекулярной массой в подаваемом потоке природного газа.

s) Отделение  $H_2O$ ,  $N_2$  или их сочетания от метана и других углеводородов с более высокой молекулярной массой в подаваемом потоке природного газа.

t) Отделение  $H_2S$  от метана и других углеводородов с более высокой молекулярной массой в подаваемом потоке природного газа.

u) Отделение  $CS_2$  и/или  $COS$  от компонентов с большим кинетическим диаметром.

v) Отделение метанола и/или диметилового эфира от углеводородов и органических соединений с более высокой молекулярной массой.

w) Отделение метанола и/или диметилового эфира от метана, этана, этилена, ацетилен и/или формальдегида.

x) Отделение метана или этана от углеводородов и органических соединений с более высокой молекулярной массой.

y) Отделение  $H_2S$  и/или  $H_2O$  от метана и/или других углеводородов с более высокой молекулярной массой и/или других органических соединений, содержащих три или более тяжелых (отличных от водорода) атомов.

Разделение адсорбентом (включая короткоцикловую обработку)

Разделение газов (или другое разделение текучей среды) является важным в различных промышленных производствах и обычно его можно выполнять путем пропускания смеси газов через адсорбент, который преимущественно поглощает более легко адсорбирующийся компонент по сравнению с менее легко адсорбирующимся компонентом смеси. Короткоцикловая адсорбция является примером промышленно ценной технологии разделения, например, адсорбция при переменном давлении (АПД) или адсорбция при переменной температуре (АПТ). Способы АПД основаны на том, что под давлением текучие среды стремятся адсорбироваться в пористой структуре адсорбционного микропористого материала или внутри свободного объема полимерного материала. Чем выше давление, тем больше текучей среды адсорбируется. Когда давление понижают, текучая среда высвобождается или десорбируется. Способы АПД можно использовать для разделения текучих сред в смеси, поскольку различные текучие среды стремятся заполнить микропоры или свободный объем адсорбента в различной степени. Если газовая смесь, такая, например, как природный газ, проходит под давлением через сосуд, содержащий полимерный или микропористый адсорбент,

который в большей степени заполняется азотом, чем метаном, часть азота или весь азот остается в слое адсорбента, и выходящий из сосуда газ будет обогащен метаном. Когда слой адсорбента достигает предела своей способности поглощать азот, его можно регенерировать путем уменьшения давления, высвобождая посредством этого адсорбированный азот. Затем он готов к следующему циклу.

Другой важной технологией разделения текучей среды является адсорбция при переменной температуре (АПТ). Способы АПТ также основаны на том, что под давлением текучие среды стремятся адсорбироваться в пористой структуре микропористого материала адсорбента или внутри свободного объема полимерного материала. Когда температуру адсорбента повышают, текучая среда высвобождается или десорбируется. Путем циклического изменения температуры слоев адсорбента способы АПТ можно использовать для разделения текучих сред в смеси при использовании адсорбента, который селективно захватывает один или более компонентов смеси текучих сред.

Помимо изменения давления и/или температуры для формирования потока адсорбируемого продукта, образование потока адсорбируемого продукта можно облегчить, подвергая адсорбент воздействию потока вытесняющей текучей среды. После выполнения разделения посредством селективной адсорбции компонента из входящего потока, селективно адсорбированный компонент можно десорбировать, по меньшей мере частично, посредством вытеснения селективно адсорбированного компонента другим компонентом текучей среды, который имеет более высокое сродство для адсорбции. Этот дополнительный компонент текучей среды можно назвать вытесняющим компонентом текучей среды. При необходимости, вытесняющий компонент текучей среды можно легко отделить от селективно адсорбированного компонента, например, путем конденсации и/или фазового разделения.

Адсорбенты для систем АД обычно являются очень пористыми материалами, выбранными из-за их большой площади поверхности. Обычные адсорбенты представляют собой активированные угли, силикагели, оксиды алюминия и цеолиты. В некоторых случаях в качестве адсорбирующего материала можно использовать полимерный материал. Хотя текучая среда, адсорбированная на внутренней поверхности микропористых материалов, может содержать слой толщиной только в одну молекулу или самое большее несколько молекул, площадь поверхности, составляющая несколько сотен квадратных метров на грамм, обеспечивает адсорбцию значительной части массы газа в адсорбенте. Молекулярные соединения, которые селективно заполняют микропоры или открытый объем адсорбента, обычно называют «тяжелыми» компонентами, а молекулярные соединения, которые не заполняют селективно микропоры или открытый объем адсорбента, обычно называют «легкими» компонентами.

При реализации настоящего изобретения можно использовать различные типы короткоциклового адсорбции. Неограничивающие примеры таких способов короткоциклового адсорбции включают адсорбцию при переменной температуре (АПТ) и различные типы способов адсорбции при переменном давлении, включая обычную адсорбцию при переменном давлении (АПД) и технологии адсорбции при переменном парциальном давлении (АППД) или адсорбции с вытесняющей продувкой. Эти способы короткоциклового адсорбции можно проводить с частыми циклами, и в этом случае их называют технологиями адсорбции при переменной температуре с частыми циклами (АПТЧЦ), адсорбции при переменном давлении с частыми циклами (АПДЧЦ) и адсорбции при переменном парциальном давлении с частыми циклами или адсорбции

с вытесняющей продувкой с частыми циклами (АППДЧЦ). Термин «способы короткоцикловой адсорбции» включает все эти способы (то есть АПТ, АПД, АППД, АПТЧЦ, АПДЧЦ и АППДЧЦ), в том числе сочетания этих способов. Такие способы требуют эффективного контакта газовой смеси с твердым адсорбирующим материалом.

5 Хотя любой подходящий адсорбирующий контактор можно использовать при реализации настоящего изобретения, включая обычные адсорбирующие контакторы, в некоторых воплощениях можно использовать структурированные контакторы с параллельными каналами. Структура контакторов с параллельными каналами, включающая фиксированные поверхности, на которых удерживается адсорбент или  
10 другой активный материал, может обеспечить значительные преимущества по сравнению с предшествующими обычными аппаратами для разделения газов, такими как сосуды, содержащие адсорбирующие слои или экструдированные адсорбирующие частицы. С помощью контакторов с параллельными каналами полное извлечение легкого компонента (то есть компонента, который преимущественно не адсорбируется),  
15 достигаемое в процессе короткоцикловой адсорбции, может составлять более примерно 80 об. %, или более примерно 85 об. %, или более примерно 90 об. %, или более примерно 95 об. % от содержания легкого компонента, введенного в процесс. Извлечение легкого компонента определяют как средний по времени молярный расход легкого компонента в потоке продукта, деленный на средний по времени молярный расход легкого  
20 компонента в подаваемом потоке. Аналогично, извлечение тяжелого компонента (то есть компонента, который преимущественно адсорбируется) определяют как средний по времени молярный расход тяжелого компонента в потоке продукта, деленный на средний по времени молярный расход тяжелого компонента в подаваемом потоке.

Каналы, также иногда называемые «проточными каналами», «проточными каналами  
25 для текучей среды» или «проточными каналами для газа», являются путями в контакторе, которые обеспечивают протекание через них газа или других текучих сред. В общем, проточные каналы обеспечивают относительно низкое гидродинамическое сопротивление совместно с относительно высокой площадью поверхности. Длина проточных каналов должна быть достаточной для обеспечения зоны массопереноса,  
30 которая по меньшей мере является функцией скорости текучей среды и отношения площади поверхности канала к его объему. Каналы предпочтительно выполнены с обеспечением минимизации перепада давления в каналах. Во многих воплощениях часть потока текучей среды, поступающая в канал на первом конце контактора, не сообщается с любой другой частью текучей среды, поступающей в другой канал на  
35 первом конце, до объединения этих частей после их выхода на втором конце. Важно обеспечивать однородность каналов, чтобы полностью использовать по существу все каналы, и чтобы поддерживать по существу равной зону массопереноса. Как производительность, так и чистота газа/текучей среды ухудшаются, если существует избыточная несогласованность каналов. Если один проточный канал больше, чем  
40 соседний проточный канал, может возникнуть преждевременный проскок продукта, который приводит к снижению чистоты получаемого газа до неприемлемых уровней чистоты. Более того, устройства, работающие при частотах цикла более примерно 50 циклов в минуту (цикл/мин), требуют большей однородности проточных каналов и меньшего перепада давления, чем устройства, работающие при меньшем количестве  
45 циклов в минуту. Далее, если в слое существует слишком большой перепад давления, тогда нелегко достичь более высоких частот цикла, таких как порядка более 100 цикл/мин.

Размеры и геометрические формы контакторов с параллельными каналами могут

быть любыми размерами или геометрическими формами, которые подходят для применения в оборудовании процесса короткоциклового адсорбции. Неограничивающие примеры геометрических форм включают монолиты различной формы, содержащие по существу параллельные каналы, проходящие от одного конца монолита к другому, множество трубчатых элементы, уложенные один над другим слоями адсорбирующих листов с промежутками между слоями или без них, многослойные спиральные рулоны, пучки полых волокон, а также пучки по существу параллельных сплошных волокон. Можно нанести адсорбирующее покрытие на эти геометрические формы или данные формы можно, во многих случаях, сформировать непосредственно из адсорбирующего материала с подходящим связующим. Примером геометрической формы, образованной непосредственно из адсорбента и связующего, может быть композиционный материал из цеолита и полимера, экструдированный в монолит. Другим примером геометрической формы, образованной непосредственно из адсорбента, могут быть экструдированные или спряденные полые волокна, изготовленные из композиционного материала из цеолита и полимера. Примером геометрической формы, которая покрыта адсорбентом, может быть тонкий плоский лист стали, который покрыт микропористой, низко мезопористой адсорбирующей пленкой, такой как цеолитовая пленка. Непосредственно образованный или нанесенный адсорбирующий слой можно структурировать как таковой с получением слоев из одного или различных адсорбирующих материалов. Многослойные адсорбирующие листовые структуры предложены в заявке US 2006/0169142, которая включена в данный документ путем ссылки.

Размеры проточных каналов можно рассчитать, исходя из падения давления вдоль проточного канала. Предпочтительно проточные каналы имеют поперечный размер от примерно 5 до примерно 1000 мкм, предпочтительно от примерно 50 до примерно 250 мкм. В некоторых применениях АПДЧЦ проточные каналы образуют посредством ламинирования адсорбирующих листов. Обычно адсорбирующие слоистые материалы для применений АПДЧЦ имеют длину проточных каналов от примерно 0,5 см до примерно 10 м, еще чаще от примерно 10 см до примерно 1 м и поперечный размер от примерно 50 до примерно 250 мкм. Каналы могут содержать разделитель или сетку, которая служит разделителем. Для ламинированных адсорбентов можно использовать разделители, которые являются структурами или материалом, который определяет разделение между слоями адсорбента. Неограничивающими примерами разделителей, которые можно использовать в настоящем изобретении, являются разделители, которые выполнены из пластмассовой, металлической, стеклянной или углеродной сетки; пластмассовой пленки или металлической фольги; пластмассовых, металлических, стеклянных, керамических или углеродных волокон или нитей; керамических стержней; пластмассовых, стеклянных, керамических или металлических сфер или дисков, или их сочетаний, с точными размерами. Слои адсорбента использовали в устройствах, работающих при частотах циклов АПД вплоть до по меньшей мере примерно 150 цикл/мин. Длину проточных каналов можно согласовать со скоростью цикла. При более низких скоростях цикла, например, от примерно 20 до примерно 40 цикл/мин, длина проточного канала может составлять до одного метра или более, даже вплоть до примерно 10 м. Для скоростей цикла более примерно 40 цикл/мин, длину проточного канала обычно уменьшают, и она может составлять от примерно 10 см до примерно 1 м. Проточные каналы большой длины можно использовать для способов АПД с более длинными циклами. Способы АПТ с быстрыми циклами как правило длиннее способов АПД с быстрыми циклами и по существу со способами АПТ также можно использовать проточные каналы большой длины.

В различных воплощениях адсорбирующий контактор может иметь очень низкую объемную долю открытых мезопор и макропор. Например, адсорбирующий контактор, такой как адсорбирующий контактор со структурированным слоем, может содержать менее примерно 20 об. %, или менее примерно 15 об. %, или менее примерно 10 об. %, или менее примерно 5 об. % своего объема пор в виде открытых пор в диапазоне размеров мезопор и макропор. Мезопоры определены ИЮПАК (и определены в данном документе) как поры размером от 20 до

500 Å

. Макропоры определяют в

данном документе как поры размером более примерно

500 Å

и менее примерно 1 мкм.

Следует отметить, что проточные каналы внутри контактора для обеспечения обработки в контакторе поступающего потока газа (или текучей среды) обычно могут быть иметь размер более примерно 1 мкм, и поэтому не считаются частью объема макропор.

Открытые поры определяют как мезопоры и макропоры, которые не заняты блокирующим агентом и которые могут занимать, по существу не селективно, компоненты газовой смеси. Различные описанные ниже методы испытаний можно использовать для измерения объемной доли открытых пор в контакторе в зависимости от конструкции контактора.

Предпочтительное испытание для определения объемной доли открытых мезопор и макропор контактора выполняют, как указано далее, и оно включает анализ изотермы конденсированных паров, адсорбированных контактором. Жидкость, которая имеет давление паров более примерно 13 Па (0,1 торр) при температуре испытания, является материалом, который можно использовать для получения конденсируемого пара. При примерно 20°C вода, гексан, триметилбензол, толуол, ксилолы и изеооктан имеют достаточно высокие давления паров, так что их можно использовать как конденсируемые пары. На адсорбционном участке изотермы свободный объем микропор, мезопор и большая часть свободного объема мезопор заполняется жидкостью благодаря капиллярной конденсации. В течение десорбции микропоры, мезопоры и макропоры, заполненные жидкостью, освобождаются от нее. Хорошо известно, что существует гистерезис между участками адсорбции и десорбции изотермы. Подробный анализ изотермы адсорбции основывается частично на уравнении Кельвина, которое хорошо известно специалистам. Подробный анализ обеспечивает измерение доли объема

мезопор и макропор в структурированном адсорбенте и, до некоторой степени, распределение размеров открытых мезопор и макропор.

Хотя объем открытых пор для контактора определяют с помощью описанной выше процедуры испытания, можно использовать сканирующую электронную микроскопию для дополнительного подтверждения относительного объема мезопор и макропор в образце. Когда используют сканирующую электронную микроскопию, должны отображаться как поверхность, так и поперечное сечение контактора.

Объем открытых мезопор и макропор включает долю объема всех мезопор и макропор, которые не заполнены возможным блокирующим агентом, и которые являются неселективными и, таким образом, способны заполняться по существу любыми компонентами газовой смеси. Неограничивающие примеры блокирующих агентов, которые можно использовать при реализации настоящего изобретения, включают полимеры, микропористые материалы, твердые углеводороды и жидкости, которые могут заполнять пространство открытых мезопор и макропор, но все же допускают транспортировку молекул в микропоры в селективном адсорбенте. Когда блокирующий агент является полимером или жидкостью, предпочтительно, чтобы размер молекул блокирующего агента был достаточно большим, чтобы он значительно не проникал в микропоры адсорбента, но не настолько большим, чтобы он не заполнял мезопоры и макропоры. Когда используют твердые блокирующие агенты, размер частиц твердого вещества больше размера любых селективных микропор в адсорбенте, но меньше размера мезо- и макропор. Сам блокирующий агент можно вставить в мезо- и макропоры без значительного закрытия или заполнения микропор, которые могут присутствовать в адсорбенте.

Блокирующий агент заполняет открытые мезо- и макропоры адсорбента до такой степени, чтобы объемная доля открытых мезо- и макропор адсорбента соответствовала вышеупомянутым требованиям. Неограничивающие примеры полимеров, которые можно использовать в качестве блокирующих агентов, включают полиимиды, полисульфоны и кремнийорганические каучуки. Неограничивающие примеры жидкостей, которые можно использовать в качестве блокирующих агентов, включают амины, ароматические соединения, такие как 1,3,5-триметилбензол, и разветвленные насыщенные углеводороды, такие как гептаметилнонан, а также жидкие углеводороды, имеющее углеродное число от примерно 5 до примерно 60. Когда используют жидкий блокирующий агент, предпочтительно насыщать или почти насыщать подаваемый газ жидким блокирующим агентом. Неограничивающие примеры твердых блокирующих агентов включают углеводороды, такие как воски, и такие, которые имеют углеродное число 10-1000. Неограничивающие примеры микропористых материалов, которые можно использовать при реализации настоящего изобретения, включают микропористые угли и цеолиты, имеющие размеры пор больше, чем размеры пор селективного структурированного адсорбента по этому изобретению. Примером адсорбента, смешанного с блокирующим агентом, является слой цеолита, связанный диоксидом кремния или оксидом алюминия, содержащий примерно 30% объема мезопор и макропор в промежутках между частицами цеолита, которые заполнены жидкостью, так что по существу все пустоты заполнены жидкостью (то есть получаемая общая макро- и мезопористость слоя меньше примерно 20%). В некоторых случаях блокирующий агент образует непрерывную сеть и адсорбент представляет собой композиционную структуру с микропористым материалом, внедренным в блокирующий агент. Неограничивающим примером такой структуры является композиционный материал из цеолита и полимера, в котором полимер является непрерывным и композиционный материал содержит

менее примерно 20 об. % открытых мезопор и макропор.

Также возможно создать адсорбент, используя мезопористый материал, который заполняет макропоры для уменьшения суммарного объема свободного или открытого пространства. Примером такой структуры может быть адсорбент, содержащий 30 об. % макропор, которые заполнены мезопористым золь-гелем, так что получаемый объем мезопор и макропор составляет менее примерно 20 об. %.

Примером способа, в котором можно использовать адсорбирующую структуру, содержащую ITQ-55, является способ короткоциклового адсорбции. Способ короткоциклового адсорбции может включать стадию адсорбции, за которой следует стадия десорбции для извлечения адсорбированного компонента. В течение стадии адсорбции «тяжелые» компоненты селективно адсорбируются и слабо адсорбируемые (то есть «легкие») компоненты проходят через слой с образованием получаемого газа. Можно удалять два или более загрязняющих веществ одновременно, но для удобства компонент или компоненты, которые необходимо удалить с помощью селективной адсорбции, относят к единственному числу и называют загрязняющим веществом или тяжелым компонентом. В способе короткоциклового адсорбции газообразную смесь пропускают через первый адсорбирующий слой в первом сосуде, и обогащенный легким компонентом поток продукта выходит из слоя, обедненный загрязняющим веществом или тяжелым компонентом, который остается сорбированным в слое. Спустя заданное время или, альтернативно, когда наблюдают проскок загрязняющего вещества или тяжелого компонента, поток газообразной смеси переключают на второй адсорбирующий слой во втором сосуде для продолжения очистки. В то время, когда второй слой находится в режиме адсорбции, сорбированное загрязняющее вещество или тяжелый компонент удаляют из первого адсорбирующего слоя посредством снижения давления. В некоторых воплощениях снижение давления сопровождают подачей обратного потока газа, чтобы способствовать десорбции тяжелого компонента. По мере снижения давления в сосудах, ранее адсорбированный в слое тяжелый компонент постепенно десорбируется в поток продукта, обогащенный тяжелым компонентом. Когда десорбция завершена, сорбирующий слой можно продуть потоком инертного газа, например, азотом или потоком очищенного технологического газа. Продувку также можно облегчить путем использования продувочного потока, который имеет более высокую температуру, чем рабочий подаваемый поток.

После проскока во второй слой и после того, как первый слой регенерирован так, что он снова готов для адсорбции, поток газообразной смеси переключают обратно на первый слой, а второй слой регенерируют. Полная продолжительность цикла является промежутком времени от момента, когда газовую смесь сперва проводят в первый слой в первом цикле до момента времени, когда газовую смесь сперва проводят в первый слой в непосредственно последующем цикле, то есть после одной регенерации первого слоя. Использование третьего, четвертого, пятого и т.д. сосудов помимо второго сосуда может служить увеличению продолжительности цикла, когда время адсорбции является коротким, а время десорбции является длительным.

В некоторых аспектах для разделения можно использовать способ АПДЧЦ. Полная продолжительность цикла АПДЧЦ может составлять менее примерно 30 с, предпочтительно менее примерно 15 с, более предпочтительно менее примерно 10 с, еще более предпочтительно менее примерно 5 с и еще более предпочтительно менее примерно 1 с. При этом, в устройствах адсорбции при переменном давлении с частым циклом можно применять по существу различные сорбенты, такие как, но не ограничиваясь перечисленным, структурированные материалы, такие как монолиты,



слоистые структуры и полые волокна.

Адсорбирующий контактор может, при необходимости, содержать теплоемкий (теплопроводный) материал, чтобы способствовать регулируемому нагреву и охлаждению адсорбента контактора в течение как стадии адсорбции, так и стадии десорбции способа адсорбции при переменном давлении. Нагрев в течение адсорбции обусловлен теплотой адсорбции молекул, поступающих в адсорбент. Возможный теплоемкий материал также способствует регулируемому охлаждению контактора в течение стадии десорбции. Теплоемкий материал можно внедрить в проточные каналы контактора, внедрить в адсорбент как таковой, или внедрить как часть стенки проточных каналов. Когда такой материал внедряют в адсорбент, он может быть твердым материалом, распределенным по всему адсорбирующему слою, или он может быть включен в виде слоя внутри адсорбента. Когда его внедряют как часть стенки проточного канала, адсорбент осаждают или формируют на стенке. Любой подходящий материал можно использовать в качестве теплоемкого материала при реализации изобретения. Неограничивающие примеры таких материалов включают металлы, керамические материалы и полимеры. Неограничивающие примеры предпочтительных металлов включают легированные стали, медь и алюминий. Неограничивающие примеры предпочтительных керамических материалов включают диоксид кремния, оксид алюминия и диоксид циркония. Примером предпочтительного полимера, который можно использовать при реализации настоящего изобретения, является полиимид. В зависимости от степени, до которой необходимо ограничить рост температуры в течение стадии адсорбции, количество используемого теплоемкого материала может составлять от примерно 0 до примерно 25 масс микропористого адсорбента контактора. Предпочтительный интервал количества теплоемкого материала в контакторе составляет от примерно 0 до 5 масс микропористого адсорбента контактора. Более предпочтительное количество теплоемкого материала составляет от примерно 0 до 2 масс микропористого адсорбирующего материала, наиболее предпочтительно от примерно 0 до 1 массы микропористого материала контактора.

Общая скорость адсорбции способов короткоциклового адсорбции характеризуется скоростью массопереноса из проточного канала в адсорбент. Необходимо иметь достаточно высокую скорость массопереноса подлежащих удалению веществ (то есть тяжелого компонента), так чтобы использовать в способе большую часть объема адсорбента. Так как адсорбент селективно удаляет тяжелый компонент из газового потока, неэффективное использование адсорбирующего слоя может понизить извлечение легкого компонента и/или уменьшить чистоту потока легкого продукта. С использованием описанных в данном документе адсорбирующих контакторов можно сформировать адсорбент с низкой объемной долей мезо- и макропор, так что наибольшую часть объема адсорбента, которая находится в микропористом интервале, эффективно используют при адсорбции и десорбции тяжелого компонента. Один способ выполнения этого состоит в обеспечении адсорбента по существу однородной толщины, где толщину адсорбирующего слоя устанавливают с помощью коэффициентов массопереноса тяжелого компонента и времени стадий адсорбции и десорбции способа. Однородность толщины можно оценить из измерений толщины адсорбента или из способа, в котором его изготавливают. Предпочтительно, чтобы однородность адсорбента была такой, что стандартное отклонение его толщины составляло менее примерно 25% от средней толщины. Более предпочтительно стандартное отклонение толщины адсорбента составляет менее примерно 15% от средней толщины. Еще более предпочтительно стандартное отклонение толщины адсорбента составляет менее

примерно 5% от средней толщины.

Расчет этих постоянных скорости массопереноса хорошо известен специалистам в данной области техники, и также они могут быть получены этими специалистами из данных стандартных испытаний. В работе D.M. Ruthven & C. Thaeron, Performance of a Parallel Passage Absorbent Contactor, Separation and Purification Technology, 12 (1997), 43-60, которая включена в данный документ путем ссылки, разъясняют многие аспекты того, как на массоперенос влияет толщина адсорбента, поперечный размер канала и продолжительность цикла способа. Также в US 6607584, Moreau et al., который также включен путем ссылки, описывают подробности расчета этих скоростей переноса и связанных с ними коэффициентов для данного адсорбента и стандартные составы для испытаний, используемые для обычной АПД.

На Фиг. 6 данного документа показан контактор с параллельными каналами в форме монолита, образованного непосредственно из микропористого адсорбента и связующего и содержащего параллельные проточные каналы. Широкое многообразие форм монолита можно получить непосредственно с помощью способов экструзии. Пример цилиндрического монолита 1 схематически показан на Фиг. 6 данного документа. Цилиндрический монолит 1 содержит параллельные проточные каналы 3. Эти проточные каналы 3 могут иметь поперечный размер от примерно 5 до примерно 1000 мкм, предпочтительно от примерно 50 до примерно 250 мкм, при условии, что все каналы данного контактора имеют по существу одинаковый поперечный размер. Можно образовать каналы различной формы, включая, но не ограничиваясь перечисленным, круглую, квадратную и шестиугольную. Пространство между каналами занято адсорбентом 5. Как показано, каналы 3 занимают примерно 25% объема монолита, а адсорбент 5 занимает примерно 75% объема монолита. Адсорбент 5 может занимать от примерно 50% до примерно 98% объема монолита. Эффективную толщину адсорбента можно определить из объемных долей, занимаемых адсорбентом 5 и системой каналов, следующим образом:

**Эффективная толщина адсорбента =  $\frac{1}{2}$  Диаметра канала x (Объемная доля адсорбента)/(Объемная доля каналов)**

Для монолита, показанного на Фиг. 6, эффективная толщина адсорбента составляет примерно 1,5 диаметра питающего канала. Когда диаметр канала составляет от примерно 50 до примерно 250 мкм, предпочтительно, чтобы толщина адсорбирующего слоя, в случае, когда весь контактор не состоит из адсорбента, составляла от примерно 25 до примерно 2500 мкм. Для канала диаметром 50 мкм предпочтительный интервал толщины адсорбирующего слоя составляет от примерно 25 до примерно 300 мкм, более предпочтительно от примерно 50 до примерно 250 мкм. Фиг. 7 представляет собой вид поперечного сечения вдоль продольной оси, показывающий питающие каналы 3, проходящие вдоль длины монолита со стенками проточных каналов, образованными полностью из адсорбента 5 и связующего. Схематическое увеличенное изображение небольшого поперечного сечения питающих каналов 3 и адсорбирующего слоя 5, представленных на Фиг. 7, показано на Фиг. 8. Адсорбирующий слой состоит из микропористых адсорбирующих или полимерных частиц 7, твердых частиц (теплоемкий материал) 9, которые действуют как поглотители тепла, блокирующего агента 13 и открытых мезопор и макропор 11. Как показано, микропористые адсорбирующие или полимерные частицы 7 занимают примерно 60% объема адсорбирующего слоя и частицы теплоемкого материала 9 занимают примерно 5% объема. При таком составе общий объем пустот (проточные каналы) составляет 55% от объема, занимаемого

микропористыми адсорбирующими или полимерными частицами. Объем микропористых адсорбирующих 5 или полимерных частиц 7 может составлять от примерно 25% объема адсорбирующего слоя до примерно 98% объема адсорбирующего слоя. На практике объемная доля твердых частиц 9, используемых для регулирования тепла, составляет от примерно 0% до примерно 75%, предпочтительно от примерно 5% до примерно 75% и более предпочтительно от примерно 10% до примерно 60% объема адсорбирующего слоя. Блокирующий агент 13 заполняет требуемую часть пространства или пустот, остающихся между частицами, так что объемная доля открытых мезопор и макропор 11 в адсорбирующем слое 5 составляет менее примерно 20%.

10 Когда монолит используют в способе разделения газов, который основан на кинетическом разделении (преимущественно регулируемой диффузии), преимущественно микропористые адсорбирующие или полимерные частицы 7 имеют по существу одинаковый размер. Предпочтительно для кинетически регулируемых способов стандартное отклонение объема отдельных микропористых адсорбирующих или 15 полимерных частиц 7 составляет менее 100% от среднего объема частиц. В более предпочтительном воплощении стандартное отклонение объема отдельных микропористых адсорбирующих или полимерных частиц 7 составляет менее 50% от среднего объема частиц. Распределение частиц по размерам для цеолитовых адсорбентов можно регулировать с помощью способа, используемого для синтеза частиц. Также 20 можно разделять предварительно синтезированные частицы микропористого адсорбента по размеру, используя такие средства, как гравитационная осадительная колонна. Также может давать преимущество использование микропористых адсорбирующих или полимерных частицы однородных размеров в равновесно регулируемых разделениях.

25 Существует несколько способов, с помощью которых монолит можно сформировать непосредственно из структурированного микропористого адсорбента. Например, когда микропористый адсорбент представляет собой цеолит, монолит можно получить путем экструзии водной смеси, содержащей эффективное количество твердого связующего, цеолитового адсорбента, твердых теплорегулирующих частиц и полимера. Твердое 30 связующее может быть коллоидным диоксидом кремния или оксидом алюминия, который используют для связывания цеолита и твердых теплорегулирующих частиц. Эффективное количество твердого связующего обычно составляет от примерно 0,5 до примерно 50% от объема цеолита и твердых теплорегулирующих частиц, используемых в смеси. Если требуется, связующие материалы на основе диоксида кремния можно 35 превратить на стадии последующей обработки в цеолиты, используя технологии гидротермального синтеза, и как таковые, они не всегда присутствуют в готовом монолите. Полимер при необходимости добавляют в смесь для регулирования реологических свойств и для придания сырому экструдату прочности. Экструдированный монолит отверждают путем обжига в обжиговой печи, при котором вода испаряется 40 и полимер выгорает, что приводит к получению монолита требуемого состава. После отверждения монолита адсорбирующий слой 5 содержит от примерно 20 до примерно 40 об. % мезопор и макропор. Заданное количество этих пор можно заполнить блокирующим агентом 13, как обсуждали ранее, на следующей стадии, такой как вакуумная пропитка.

45 Другим способом, с помощью которого можно образовать монолит непосредственно из микропористого адсорбента, является экструзия смеси полимера и микропористого адсорбента. Предпочтительными микропористыми адсорбентами для применения в способе экструзии являются углеродные молекулярные сита и цеолиты.

Неограничивающие примеры полимеров, подходящих для способа экструзии, включают эпоксидные смолы, термопластики и отверждаемые полимеры, такие как кремнийорганические каучуки, которые можно экструдировать без добавленного растворителя. Когда эти полимеры используют в способе экструзии, получающийся продукт предпочтительно имеет низкую объемную долю мезопор и макропор в адсорбирующем слое.

На Фиг. 9 представлен контактор 101 с параллельными каналами в форме монолита с покрытием, в котором адсорбирующий слой нанесен на стенки проточных каналов предварительно сформированного монолита. Для контактора с параллельными каналами, показанного на Фиг. 9, используют способ экструзии для получения монолита из подходящего не адсорбирующего твердого материала, предпочтительно металла, такого как сталь, керамический материал, такой как кордиерит, или углеродный материал. Под термином «не адсорбирующий твердый материал» подразумевается твердый материал, который не предназначен для использования в качестве селективного адсорбента для контактора с параллельными каналами. Керамическое или металлическое глазированное покрытие 119 или покрытие 119 из золь-геля в эффективном количестве и эффективной толщины предпочтительно наносят для эффективной герметизации стенок каналов монолита. Такие глазированные покрытия можно наносить путем нанесения шликера на стенки каналов с помощью любых подходящих обычных средств и последующего обжига монолита в обжиговой печи.

Другой подход состоит в нанесении золь-геля на стенки каналов с последующим обжигом при условиях, при которых покрытие уплотняется. Также можно использовать технологии вакуумной пропитки или пропитки под давлением для нанесения глазированного покрытия или золь-геля на стенки каналов. В таком случае глазурь или золь-гель проникают в пористую структуру монолита 117. Во всех случаях глазурь герметизирует стенку канала, так что газ, протекающий через канал, не проникает легко в тело монолита. Адсорбирующий слой 105 затем однородно наносят на герметизированные стенки каналов. Адсорбирующий слой 105 уменьшает отверстие или внутренний диаметр каналов, таким образом проточный канал 103, используемый в способах короткоциклового адсорбции, является открытым каналом, остающимся внутри покрытия. Эти проточные каналы 103 могут иметь ранее описанный поперечный размер. Адсорбирующий слой 105 можно нанести в виде покрытия или слоя на стенки проточных каналов с помощью любого подходящего способа. Неограничивающие примеры таких способов включают технологии нанесения покрытия в текучей фазе, такие как шликерное литье и нанесение покрытия поливом. Растворы для нанесения покрытия могут содержать по меньшей мере микропористые адсорбирующие или полимерные частицы, загуститель, такой как поливиниловый спирт, теплопроводные (теплогемкие) твердые вещества и возможно связующее. Теплопроводное твердое вещество может не потребоваться, поскольку корпус монолита 101 может сам по себе служить теплопроводным веществом, накапливая и высвобождая тепло на различных стадиях цикла способа разделения. В таком случае тепло проникает через адсорбирующий слой 105 в корпус монолита 101. Если используют загуститель, такой как поливиниловый спирт, он обычно выгорает, когда покрытие отверждают в обжиговой печи. Это может быть давать преимущество при применении связующего, такого как коллоидный диоксид кремния или оксид алюминия, в увеличении механической прочности обожженного покрытия. Мезопоры или макропоры обычно занимают от примерно 20 до примерно 40% объема отвержденного покрытия. Эффективное количество блокирующего агента наносят в завершение подготовки

адсорбирующего слоя для использования. Под эффективным количеством блокирующего агента понимают такое количество, которое требуется для заполнения достаточного количества мезопор и макропор, чтобы полученное покрытие имело менее примерно 20% своего пористого объема в виде открытых мезопор и макропор.

Если применяют способ образования гидротермальной пленки, используемые технологии нанесения покрытия могут быть очень похожи на способ, посредством которого получают цеолитовые мембраны. Пример способа выращивания цеолитового слоя описан в US 7049259, который включен в данный документ путем ссылки.

Цеолитовые слои, выращенные путем гидротермального синтеза на подложках, часто имеют трещины и границы зерен, которые являются мезопористыми и макропористыми по размеру. Объем этих пор часто составляет менее примерно 10 об. % от толщины пленки и часто существует характерное расстояние или зазор между трещинами. Таким образом, только что выращенные пленки часто можно использовать непосредственно в качестве адсорбирующего слоя без потребности в блокирующем агенте.

На Фиг. 10 представлен контактор с параллельными каналами по настоящему изобретению, в котором параллельные каналы образованы из ламинированных листов, содержащих адсорбирующий материал. Ламинированные материалы, ламинированные материалы из листов или ламинированные материалы из гофрированных листов можно использовать в способах АПД, АПДЧЦ, АППД или АППДЧЦ. Ламинированные материалы из листов известны в уровне техники и описаны в US 2006/0169142 A1 и в US 7094275 B2, которые включены в данный документ путем ссылки. Когда адсорбентом покрывают геометрическую конструкцию или компоненты геометрической конструкции, которые наслоены друг на друга, адсорбент можно наносить, используя любые подходящие технологии нанесения покрытия в жидкой фазе. Неограничивающие

примеры технологий нанесения покрытия в жидкой фазе, которые можно использовать при реализации настоящего изобретения, включают шликерное литье, нанесение покрытия погружением, нанесение покрытия поливом, образование гидротермальной пленки и гидротермальное выращивание. Когда геометрическую конструкцию образуют из ламинированного материала, ламинированный материал может быть сформирован из любого материала, который можно покрыть адсорбентом по настоящему изобретению. Нанесение покрытия можно выполнять до или после того, как материал ламинируют. Во всех этих случаях адсорбентом покрывают материал, который используют для образования геометрической формы контактора. Неограничивающие

примеры таких материалов включают стекловолокно, измельченное стекловолокно, стеклоткань, стекловату, сетчатый холст из стекловолокна, керамические волокна, металлическую тканую проволочную сетку, цельнорешетчатую металлическую сетку, рифленый металл, материалы, включая металлы с обработанной поверхностью, металлическую фольгу, металлическую сетку, углеродное волокно, целлюлозные материалы, полимерные материалы, полые волокна, металлические фольги, теплообменные поверхности и сочетания этих материалов. Покрытые несущие основы обычно имеют две основных противоположных поверхности и одну или обе из этих поверхностей можно покрыть адсорбирующим материалом. Когда покрытая несущая состоит из полых волокон, покрытие проходит по окружности волокна. Также листы несущей основы могут быть отдельными спрессованными листами, или их можно

изготовить из непрерывного листа материала. Толщина несущей основы с нанесенным адсорбентом или другими материалами (такими как осушитель, катализатор и т.п.) обычно составляет от примерно 10 мкм до примерно 2000 мкм, еще чаще от примерно 150 мкм до примерно 300 мкм.

На Фиг. 10 показано изображение с пространственным разделением деталей воплощения настоящего изобретения, в котором микропористая адсорбирующая пленка 505 находится на каждой из обеих сторон плоской металлической фольги 509, которая предпочтительно изготовлена из коррозионно-стойкого металла, такого как нержавеющая сталь. Отдельные листы 509 металлической фольги с адсорбирующими пленками 505 изготавливают для создания контактора 501 с параллельными каналами. Разделители подходящего размера можно разместить между листами металлической фольги при изготовлении контактора, так чтобы заранее задать поперечный размер канала 503. Предпочтительно примерно половина объема питающих каналов 503 заполнена разделителем, который удерживает листы по существу на равном расстоянии друг от друга.

Несущие основы из металлической сетки могут обеспечить требуемые тепловые свойства высокой теплоемкости и теплопроводности, которые «делают изотермическим» цикл АПД, АПДЧЦ, АППД или АППДЧЦ для уменьшения изменений температуры, которые вредно воздействуют на процесс, когда его проводят при более адиабатических условиях. Также листы металлической фольги изготавливают с высокоточным контролем толщины. Металлическая фольга может состоять, не ограничиваясь перечисленным, из алюминия, стали, никеля, нержавеющей стали или их сплавов. Следовательно, существует потребность в способе покрытия металлической фольги тонким адсорбирующим слоем с точно контролируемой толщиной при обязательной хорошей адгезии. Одним способом выполнения этого является гидротермальный синтез. Используемые процедуры нанесения покрытия могут быть очень похожи на способ, в котором получают цеолитовые мембраны, как обсуждалось выше. Цеолитовые слои, выращенные путем гидротермального синтеза на несущих основах, часто имеют трещины, которые являются мезопористыми или макропористыми. Объем этих пор часто составляет менее примерно 10 об. % от толщины пленки и он часто представляет собой характерное расстояние между трещинами. Другим способом нанесения на металлическую фольгу толсто пленочным покрытием является шликерное литье или нанесение покрытия ракелем. Водную суспензию из предварительно изготовленных цеолитовых частиц, связующего (например, коллоидного диоксида кремния или оксида алюминия), загустителя, такого как полимер, подобный поливинилового спирту, выливают, например, на металлическую фольгу и обжигают для удаления полимера и отверждения связующего и цеолита. Тогда продукт после обжига представляет собой связанную цеолитовую пленку на металлической фольге, обычно содержащую от примерно 30 до примерно 40 об. % пустот. Для получения подходящего адсорбирующего слоя пустоты заполняют на следующей стадии путем покрытия связанной цеолитовой пленки полимером или путем введения жидкости в пустоты связанной цеолитовой пленки. Конечный продукт после заполнения пустот полимером или жидкостью представляет собой адсорбирующий слой, отвечающий требованиям по низкой мезопористости и по микропористости настоящего изобретения.

Другим способом нанесения на металлическую фольгу покрытия из заранее изготовленных кристаллов цеолита или микропористых частиц является электрофоретическое осаждение (ЭФО). ЭФО представляет собой способ нанесения высококачественных покрытий однородной толщины на металлические носители. Данный способ можно использовать для нанесения покрытий из органических и неорганических частиц на электропроводящие несущие основы. Суспензионные композиции, содержащие заранее изготовленные цеолиты или микропористые частицы, можно электрофоретически нанести на твердый материал несущей основы, например,

путем использования способа, описанного в канадской патентной заявке №2306311 от Bowie Keefer et al., озаглавленной "Adsorbent Laminate Structure", которая включена в данный документ путем ссылки.

Для некоторых геометрических форм контактора требуется, чтобы адсорбент был нанесен на поверхность канала в слое с использованием коллоидного связующего материала или чтобы вся геометрическая форма состояла из адсорбента и коллоидного связующего и содержала параллельные каналы. Когда используют коллоидное связующее, выбор коллоидного материала зависит от конкретного используемого адсорбента. Предпочтительными являются коллоидные материалы, способные функционировать в качестве связующего и/или которые образуют гель. Такие коллоидные материалы включают, не ограничиваясь перечисленным, связующие на основе коллоидного диоксида кремния, коллоидный оксид алюминия, коллоидный диоксид циркония и смеси коллоидных материалов. «Коллоидный диоксид кремния» относится к стабильной дисперсии частиц аморфного диоксида кремния, имеющей размер частиц от примерно 1 до примерно 100 нм. Подходящие материалы коллоидного диоксида кремния также можно поверхностно модифицировать, например, путем поверхностной модификации оксидом алюминия. Другой тип коллоидного связующего, подходящего для использования в данном документе, включает глинистые материалы, такие как палыгорскит (также известный как аттапульгит), который представляет собой гидратированные алюмосиликаты магния. Также, неорганические связующие могут быть инертными, однако, некоторые неорганические связующие, такие как глины, используемые с цеолитовыми адсорбентами, можно превратить *in situ* из каолиновых связующих в цеолит, так что цеолит оказывается самосвязанным с минимальным количеством инертного материала. В этих связанных структурах пустоты между коллоидными частицами образуют мезопоры и пустоты между частицами адсорбента образуют мезопоры и/или макропоры. Можно нанести блокирующий агент, чтобы заполнить большую часть мезопористости и микропористости в этих связанных слоях, так чтобы адсорбент удовлетворял требованию к объему открытых пор по этому изобретению. Органические связующие, используемые для связывания частиц активированного угля в ламинированных структурах, можно подвергнуть пиролизу с образованием полезного углеродного адсорбента.

В некоторых аспектах было бы ценным для промышленности обеспечить отделение некоторых загрязняющих веществ от сырьевого потока природного газа. Некоторыми загрязняющими веществами, которые представляют особый интерес для удаления, являются вода ( $H_2O$ ), азот ( $N_2$ ) и диоксид углерода ( $CO_2$ ). Подразумевают, что термин «природный газ» или «сырьевой поток природного газа», используемый в данном документе, охватывает природный газ, только что добытый из устья скважины, природный газ, который подвергнут дополнительной обработке, а также природный газ для трубопроводного, промышленного, коммерческого или бытового использования.

Особый интерес в этом случае представляет использование материала ITQ-55 для удаления загрязняющих веществ из природного газа в устьях скважин (или после некоторой предварительной обработки) для дальнейшей обработки природного газа, чтобы он отвечал необходимым техническим требованиям для направления природного газа в трубопровод или для его промежуточного или конечного промышленного, коммерческого или бытового использования. Особый интерес представляет способность удалять одно или более из этих загрязняющих веществ ( $H_2O$ ,  $N_2$  и/или  $CO_2$ ) при условиях относительно высокого технологического давления природного газа в скважине.

Удаление  $H_2O$  из природного газа (то есть, в частности, метана и углеводородных компонентов природного газа с более высокой молекулярной массой) является важным для обеспечения возможности дальнейшей обработки природного газа в процессах, в которых вода является вредной для процесса (например, криогенное разделение углеводородов в потоке природного газа), а также для соответствия определенным техническим требованиям к составу природного газа. Удаление  $N_2$  из природного газа (то есть, в частности, метана и углеводородных компонентов природного газа с более высокой молекулярной массой) важно для того, чтобы удалить этот инертный газ до дальнейшей обработки природного газа в способах, что, в свою очередь, существенно уменьшает общие требования к объему технологического оборудования, а также чтобы соответствовать определенным техническим требованиям к составу природного газа. Удаление  $CO_2$  из природного газа (то есть, в частности, метана и углеводородных компонентов природного газа с более высокой молекулярной массой) важно для того, чтобы удалить этот инертный газ до дальнейшей обработки природного газа в процессах, что в свою очередь снижает общие потребности в объеме технологического оборудования, а также чтобы соответствовать определенным техническим требованиям к составу природного газа.

Достигают существенного преимущества, если удаление этих загрязняющих веществ можно выполнять при относительно высоких давлениях вблизи устья скважины природного газа, так как природный газ обычно добывают при давлениях, составляющих от 10,3 МПа до 48,3 МПа (от 1500 до 7000 фунтов на кв. дюйм), и когда поток природного газа можно подавать в процессы разделения при более 2,1 МПа абс. (300 фунтов на кв. дюйм абс.), 3,4 МПа абс. (500 фунтов на кв. дюйм абс.) или даже 6,9 МПа абс. (1000 фунтов на кв. дюйм абс.), например, вплоть до примерно 17 МПа абс. (2500 фунтов на кв. дюйм абс.) или более. Почти не существует материалов, которые могут действовать надежно и эффективно для отделения этих загрязняющих веществ от метана и других углеводородов с более высокой молекулярной массой при условиях цикла АПД, АППД, АПДЧЦ, АППДЧЦ или АПТ (или объединенных циклических способов, таких как АПД/АПТ, АППД/АПТ, АПДЧЦ/АПТ и АППДЧЦ/АПТ, в которых стадии из каждого способа объединяют в общем цикле) при этих условиях давления. Некоторые преимущества выполнения этих процессов разделения при этих высоких давлениях включают меньшие габариты оборудования (из-за меньшего объема газа при высоких давлениях) и способность использования потоков продукта из этих способов разделения в дальнейшей обработке или в транспортировке в трубопроводе без потребности, или пониженной потребности, в оборудовании и энергии, требуемой для повторного повышения давления в получаемом потоке (потоках) продуктов разделения для каждого последующего применения.

В воплощениях настоящего изобретения материал ITQ-55 можно использовать при условиях циклов АПД, АППД, АПДЧЦ, АППДЧЦ, АПТ или объединенных циклов при давлениях подаваемого природного газа от примерно 0,03 МПа абс. до примерно 35 МПа абс. (от примерно 5 до примерно 5000 фунтов на кв. дюйм абс.), от примерно 0,34 МПа абс. до примерно 21 МПа (от примерно 50 до примерно 3000 фунтов на кв. дюйм абс.), от примерно 0,69 МПа абс. до примерно 14 МПа абс. (от примерно 100 до примерно 2000 фунтов на кв. дюйм абс.), от примерно 1,7 МПа абс. до примерно 10 МПа абс. (от примерно 250 до примерно 1500 фунтов на кв. дюйм абс.), свыше 0,34 МПа абс. (50 фунтов на кв. дюйм абс.), свыше 1,7 МПа абс. (250 фунтов на кв. дюйм абс.), свыше 3,4 МПа абс. (500 фунтов на кв. дюйм абс.) или свыше 6,9 МПа абс. (1000



фунтов на кв. дюйм абс.). В воплощениях рабочие температуры подаваемого природного газа могут составлять от примерно -18 до примерно 399°C (от примерно 0 до примерно 750°F), от примерно 38 до примерно 316°C (от примерно 100 до примерно 600°F), от примерно 66 до примерно 260°C (от примерно 150 до примерно 500°F).

5 Как можно видеть из Фиг. 17, и как описано в данном документе, материал ITQ-55 показывает экспоненциально возрастающую емкость по воде при более высоких давлениях, при этом другие материалы, рассматриваемые для этого применения (то есть цеолит 5A) показывают только очень небольшое увеличение емкости по воде при более высоких давлениях. Как отмечено в данном документе, ITQ-55 имеет очень  
10 высокое адсорбционное сродство к каждому из этих загрязняющих веществ ( $H_2O$ ,  $N_2$  и  $CO_2$ ), в то же время показывая очень низкую адсорбцию метана ( $CH_4$ ) или углеводородов с более высокой молекулярной массой. Материал ITQ-55 можно использовать в этих связанных короткоцикловых способах либо в режиме равновесного, либо в режиме кинетического разделения. В этих способах можно использовать ITQ-  
15 55 в его по существу чистой форме диоксида кремния, или используемый ITQ-55 может обладать отношением Si/Al от примерно 10:1 до примерно 1000:1, или от примерно 50:1 до примерно 500:1.

В некоторых воплощениях обработки сырьевого потока природного газа условия циклов АПД, АППД, АПДЧЦ, АППДЧЦ, АПТ или объединенных циклов, описанные  
20 в данном документе, можно применять с режимами, в которых селективность (определенная ранее как  $U_A/U_B$ , где  $U_A > U_B$ ) больше примерно 5, больше примерно 10, больше примерно 50 или даже больше примерно 100, где А является  $H_2O$ , а В является метаном и углеводородами с более высокой молекулярной массой. В других  
25 воплощениях обработки сырьевого потока природного газа условия циклов АПД, АППД, АПДЧЦ, АППДЧЦ, АПТ или объединенных циклов, описанные в данном документе, можно применять с режимами, в которых селективность (определенная ранее как  $U_A/U_B$ , где  $U_A > U_B$ ) больше примерно 5, больше примерно 10, больше примерно 50 или даже больше примерно 100, где А является  $N_2$ , а В является метаном и  
30 углеводородами с более высокой молекулярной массой. В еще одних воплощениях обработки сырьевого потока природного газа условия циклов АПД, АППД, АПДЧЦ, АППДЧЦ, АПТ или объединенных циклов, описанные в данном документе, можно применять с режимами, в которых селективность (определенная ранее как  $U_A/U_B$ , где  
35  $U_A > U_B$ ) больше примерно 5, больше примерно 10, больше примерно 50 или даже больше примерно 100, где А является  $CO_2$ , а В является метаном и углеводородами с более высокой молекулярной массой.

#### Мембранное разделение

В некоторых воплощениях цеолит ITQ-55 можно использовать как часть мембраны.  
40 Пример мембраны может представлять собой слой, содержащий неорганический слой на носителе, содержащий соприкасающиеся частицы кристаллического молекулярного сита. Другой пример мембраны может представлять собой самонесущий слой кристаллических частиц цеолита. Частицы имеют средний размер в интервале от 20 нм до 1 мкм. В одном воплощении средний размер частиц может в некоторых случаях  
45 составлять от 20 до 500 нм, предпочтительно от 20 до 300 нм и наиболее предпочтительно от 20 до 200 нм. Альтернативно, средний размер частиц может преимущественно быть таким, что по меньшей мере 5% элементарных ячеек кристалла находятся на поверхности кристалла. В некоторых случаях частицы могут иметь средний

размер в интервале от 20 до 200 нм.

В таком воплощении слой может содержать частицы молекулярного сита, в некоторых случаях покрытые наружным слоем другого материала, их идентифицируют как отдельные частицы (хотя они могут быть сросшимися, как указано ниже) с помощью электронной микроскопии. Слой, по меньшей мере после активации, является механически сцепленным и твердым. Внутри промежутков между частицами в этом твердом слое может существовать большое количество пор, отличных от пор молекулярного сита, которые могут быть открытыми или частично открытыми, позволяющими материалу проходить через слой или внутрь слоя, или они могут быть полностью закрыты, позволяя материалу проходить через слой только через поры в частицах. Преимущественно распределение частиц по размерам является таким, что 95% частиц имеют размер  $\pm 33\%$  от среднего, предпочтительно 95% имеют размер  $\pm 15\%$  от среднего, предпочтительно  $\pm 10\%$  от среднего и наиболее предпочтительно 95% имеют размер  $\pm 7,5\%$  от среднего.

Следует понимать, что размер частиц образующего слой материала молекулярного сита может изменяться непрерывно или ступенчато с расстоянием от носителя. В таком случае требование однородности удовлетворяется, если распределение частиц по размерам находится в определенном пределе при одном данном расстоянии от носителя, хотя преимущественно распределение частиц по размерам должно находиться в определенном пределе на каждом данном расстоянии от носителя. Использование кристаллов молекулярного сита с небольшим размером частиц и предпочтительно однородным распределением по размерам облегчает изготовление трехмерной структуры, которая может, если потребуется, быть тонкой, но все еще с регулируемой толщиной.

В некоторых воплощениях частицы ITQ-55 могут соприкасаться, то есть по существу каждая частица находится в контакте с одной или более соседней частицей, что видно из электронной микроскопии, предпочтительно микроскопии высокого разрешения, хотя необязательно в контакте со всеми ближайшими соседними частицами. Такой контакт может быть таким в некоторых воплощениях, когда соседние кристаллические частицы вырастают друг в друга, при условии сохранения их идентичности в качестве отдельных кристаллических частиц. Преимущественно получаемая трехмерная структура является поддерживаемой зернами, а не поддерживаемой матрицей, в воплощениях, в которых слой не состоит по существу из кристаллических частиц молекулярного сита. В предпочтительном воплощении частицы в слое плотно упакованы.

В некоторых случаях можно создать слой, содержащий пути потока между частицами, которые обеспечивают пористую структуру, отличную от молекулярного сита, через слой или внутрь слоя. Такой слой может состоять по существу из частиц или может содержать другой компонент, который можно в широком смысле назвать матрицей, которая хотя и окружает частицы, но не настолько полностью или плотно, чтобы закрывать все пути потока вокруг частиц. Альтернативно, слой можно создать так, что присутствующая матрица полностью закрывает такие пути, в результате чего единственный путь потока через слой или внутрь слоя проходит через сами частицы. Следует понимать, что ссылки в данном документе на носитель слоя включают как сплошные, так и не сплошные носители.

Ссылки на размер частиц по всему этому описанию относятся к наиболее длинному размеру частицы, и размеры частиц измеряют путем непосредственного наблюдения изображений электронной микроскопии. Распределение частиц по размерам можно определить путем наблюдения микрофотографических изображений сканирующей или

трансмиссионной электронной микроскопии, предпочтительно изображений решетки, и анализа совокупности частиц соответствующего размера для каждого размера частиц.

Слой на носителе согласно данному изобретению можно изготовить различными способами. Одним вариантом может быть изготовление слоя путем осаждения на носитель из коллоидной суспензии цеолита, получаемой путем приготовления водной смеси для синтеза, содержащей источник диоксида кремния и органический структурообразующий агент в пропорции, достаточной эффективной для по существу полного растворения источника диоксида кремния в смеси при температуре кипения смеси, и кристаллизации из смеси для синтеза. Смесь для синтеза дополнительно содержит источник другого компонента или компонентов, если они присутствуют, в цеолите. В других воплощениях одна или более из описанных выше технологий для образования адсорбирующей структуры также может быть пригодной для образования мембранной структуры.

Толщина слоя молекулярного сита может составлять, например, от 0,1 до 20 мкм, или от 0,1 до 15 мкм, или от 0,1 до 2 мкм. Предпочтительно толщина слоя и размер частиц молекулярного сита являются такими, что толщина слоя по меньшей мере в два раза больше размера частиц, что приводит к слою толщиной в несколько размеров частиц, а не слою с толщиной в одну частицу. Предпочтительно слой по существу не содержит точечных отверстий, то есть по существу не содержит отверстий с наибольшим размером более 0,1 мкм. Предпочтительно такие отверстия занимают не более 0,1 % и предпочтительно не более 0,0001 % площади поверхности.

Носитель слоя может быть либо непористым, либо, предпочтительно, пористым и может быть непрерывным или состоять из частиц. В качестве примеров непористых носителей можно отметить стекло, плавленый кварц и диоксид кремния, кремний, плотные керамические материалы, например, глину, и металлы. В качестве примеров пористых носителей можно отметить пористое стекло, пористый углерод, пористые керамические материалы, спеченные пористые металлы, например, сталь или никель (которые имеют размеры пор обычно от 0,2 до 15 мкм) и, в особенности, неорганические оксиды, например, альфа оксид алюминия, диоксид титана, смесь оксида алюминия и диоксида циркония или кордиерит. На поверхности, контактирующей со слоем, носитель может иметь поры размером вплоть до 50 толщин слоя, однако предпочтительно размеры пор сравнимы с толщиной слоя.

Еще одним вариантом образования мембранного слоя может быть гибридный или композиционный слой. Примером гибридного мембранного слоя могут быть частицы цеолита ITQ-55, смешанные с полимером(ами) и спряденные в виде полых волокон. При необходимости, такие волокна можно под действием температуры превратить в углеродистый материал с образованием слоя, состоящего из композиционных волокон из ITQ-55 и углерода. Например, мембраны из полых волокон можно получить посредством процесса прядения полого волокна. Один или более полимерных растворов можно экструдировать с внутриканальной жидкостью через кольцеобразную головку в ванну с водой для быстрого охлаждения. При необходимости, два или более полимерных раствора можно совместно экструдировать с образованием композиционного волокна. По меньшей мере один из полимерных растворов также может содержать кристаллические частицы ITQ-55, так что ITQ-55 внедряют в структуру полого волокна. Когда образующееся волокно поступает в ванну с водой для быстрого охлаждения, растворители диффундируют из волокон в ванну для быстрого охлаждения, тогда как вода из ванны для быстрого охлаждения диффундирует в волокна, что приводит к фазовому разделению. В течение этого процесса фазового разделения могут

образовываться субструктуры с открытыми порами. Затем можно использовать простой стандартный способ получения пучков полых волокон.

Слой может состоять, и для многих применений предпочтительно действительно состоит, в основном из материала молекулярного сита, или он может быть  
5 композиционным материалом из материала молекулярного сита и внедренного материала, который также является неорганическим. Внедренный материал может представлять собой материал носителя. Если слой является композиционным, он может, как указано выше, содержать макропоры и/или микропоры, ограниченные участками молекулярного сита, участками внедренного материала, или как молекулярным ситом,  
10 так и внедренным материалом. Материал можно наносить на подложку одновременно с осаждением или после осаждения молекулярного сита, и его можно наносить, например, с помощью золь-гель процесса, за которым следует отверждение под действием температуры. Подходящие материалы включают, например, неорганические оксиды, например, диоксид кремния, оксид алюминия и диоксид титана. Внедренный  
15 материал преимущественно присутствует в достаточно низкой доле от всего материала слоя, чтобы кристаллы молекулярного сита оставались соприкасающимися.

В другом примере способа изготовления слоя, содержащего кристаллическое молекулярное сито на пористом носителе, слой может быть образован путем предварительной обработки пористого носителя с образованием на его поверхности  
20 барьерного слоя и нанесения на носитель реакционной смеси, содержащей коллоидную суспензию кристаллов молекулярного сита, имеющих средний размер частиц не более 100 нм и преимущественно такое распределение частиц по размерам, что по меньшей мере 95% частиц имеют размер в пределах  $\pm 15\%$ , предпочтительно  $\pm 10\%$ , более предпочтительно в пределах  $\pm 7,5\%$  от среднего размера, коллоидного диоксида кремния  
25 и, в некоторых случаях, органического структурообразующего агента, с образованием слоя молекулярного сита на носителе и, если это желательно или требуется, активации полученного слоя. При активации удаляется темплат, и ее можно достичь путем обжига, обработки озоном, обработки плазмой или химической экстракции, такой как экстракция кислотой. В изобретении также обеспечивают слой на носителе, образованный  
30 посредством данного способа.

Барьерный слой преимущественно служит для предотвращения предпочтительного поступления воды из водной реакционной смеси в поры носителя в такой степени, что диоксид кремния и частицы цеолита образуют толстый слой геля на носителе. Барьерный  
35 слой может быть временным или постоянным. В качестве временного слоя можно отметить пропитывающую текучую среду, которая способна удерживаться в порах в течение нанесения реакционной смеси и легко удаляется после такого нанесения и последующей обработки.

Нанесение покрытия центрифугированием может быть еще одной предпочтительной технологией для нанесения реакционной смеси на носитель согласно этому и другим  
40 аспектам изобретения. Пропитывающая текучая среда, соответственно, должна быть такой текучей средой, которая удерживается в порах во время вращения, если используют эту технологию, соответственно скорость вращения, размер пор и физические свойства текучей среды необходимо учитывать при выборе текучей среды. Текучая среда также должна быть совместимой с реакционной смесью, например, если  
45 реакционная смесь является полярной, барьерная текучая среда также должна быть полярной. Так как реакционная смесь предпочтительно является водной реакционной смесью, предпочтительно воду используют в качестве барьерного слоя. Для улучшения проникновения, барьер из текучей среды можно наносить при пониженном давлении

или повышенной температуре. Если используют нанесение покрытия центрифугированием, носитель, обработанный барьерной текучей средой, преимущественно вращают в течение некоторого промежутка времени и со скоростью, при которой удаляется избыток поверхностной текучей среды, но не удаляется текучая среда из пор. Преждевременному испарению текучей среды из внешних пор в течение обработки можно препятствовать путем обеспечения атмосферы, насыщенной парами жидкости.

В течение нанесения покрытия центрифугированием толщину покрытия можно регулировать с помощью вязкости реакционной смеси и скорости вращения. Смесь преимущественно сперва приводят в контакт с неподвижным носителем, затем, после короткого времени контакта, носитель вращают с требуемой скоростью. После вращения диоксид кремния преимущественно подвергают выдержке путем удерживания слоя на носителе в среде с высокой влажностью, и затем сушат, преимущественно сперва при комнатной температуре и затем в печи.

В качестве еще одного варианта обеспечивают способ изготовления слоя, содержащего кристаллическое молекулярное сито на пористом носителе, который включает нанесение на носитель путем погружения коллоидной суспензии кристаллов молекулярного сита, имеющих средний размер частиц не более 100 нм и преимущественно такое распределение частиц по размерам, что по меньшей мере 95% частиц имеют размер в пределах  $\pm 15\%$ , предпочтительно  $\pm 10\%$ , более предпочтительно в пределах  $\pm 7,5\%$  от среднего размера, сушку полученного геля на носителе и, если это желательно или требуется, активацию полученного слоя. Еще один вариант включает синтез кристаллов молекулярного сита на носителе *in situ*.

#### Применения для хранения

В различных воплощения вышеописанную адсорбирующую структуру также можно использовать для хранения текучих сред. Начальную адсорбцию текучей среды или компонента текучей среды в адсорбирующей структуре можно выполнять любым удобным образом, например, согласно вышеописанным способам адсорбции. В некоторых случаях адсорбцию текучих сред для хранения можно выполнять, используя поступающий газ, в основном состоящий из одного компонента, в отличие от выполнения разделения в течение адсорбции.

В некоторых воплощениях после адсорбции текучего компонента в адсорбирующей структуре, адсорбирующую структуру можно поддерживать при температуре и/или давлении, аналогичных условиям, используемым в течение адсорбции. В других воплощениях по меньшей мере один параметр, температуру и/или давление, можно изменять, чтобы способствовать удержанию текучей среды в адсорбирующей структуре. Например, после адсорбции текучей среды при первой температуре, температуру адсорбирующей структуры можно понизить, чтобы способствовать удержанию текучей среды внутри адсорбирующей структуры.

Условия для удержания адсорбированной текучей среды внутри адсорбирующей структуры могут, в частности, зависеть от природы адсорбированного компонента. Например, водород может легко адсорбироваться на ITQ-55, однако водород может с большой вероятностью также десорбироваться из ITQ-55 в широком интервале температур. Чтобы поддерживать требуемое сохраняемое количество водорода внутри адсорбирующей структуры, может потребоваться внешнее давление водорода, так чтобы водород вне адсорбирующей структуры находился в равновесии с водородом внутри адсорбирующей структуры. Эта ситуация может отличаться от хранения метана, этилена, метанола, этана или других углеводородов/органических соединений в

адсорбирующей структуре. Углеводороды и органические соединения могут обладать ограниченной способностью поступать в пористую структуру и/или диффундировать внутри пористой структуры ITQ-55 при более низких температурах и/или давлениях. В результате, некоторое количество углеводорода и/или органического соединения можно

5 хранить внутри адсорбирующей структуры на основе ITQ-55, не обеспечивая соответствующее равновесное количество сохраняемого компонента вне адсорбирующей структуры.

В течение стадии начальной адсорбции компонент текучей среды может адсорбироваться в адсорбирующей структуре. Условия в течение адсорбции могут

10 включать, например, а) температуру по меньшей мере примерно 325 К, или по меньшей мере примерно 375 К, или по меньшей мере примерно 425 К, или по меньшей мере примерно 475 К, б) давление по меньшей мере примерно 10 МПа абс. (100 бар), или по меньшей мере примерно 30 МПа абс. (300 бар), или по меньшей мере примерно 50 МПа абс. (500 бар), или по меньшей мере 70 МПа абс. (700 бар), или в) сочетание этих условий.

15 Не связывая себя какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что повышенная температура и/или давление могут обеспечить введение повышенного количества органического компонента в адсорбирующую структуру.

После загрузки адсорбирующей структуры температуру и/или давление можно понизить. В аспектах, в которых загрузку адсорбирующей структуры выполняют при

20 повышенном давлении, давление можно понизить до примерно 10 МПа абс. (100 бар) или менее, или примерно 1 МПа абс. (10 бар) или менее, или примерно 0,2 МПа абс. (2 бар) или менее, или примерно 0,1 МПа абс. (1 бар) или менее. В воплощениях, в которых загрузку адсорбирующей структуры выполняют при повышенной температуре, температуру можно понизить до примерно 325 К или менее, или примерно 300 К или

25 менее, или примерно 275 К или менее, или примерно 250 К или менее, или примерно 225 К или менее, или примерно 200 К или менее. В воплощениях, в которых как температура, так и давление являются повышенными в течение загрузки, в некоторых случаях можно сперва понизить температуру и затем можно понизить давление. После понижения температуры и/или давления может происходить частичная десорбция

30 адсорбированного компонента. Однако, в условиях пониженной температуры и/или давления часть компонента может оставаться кинетически захваченной адсорбирующей структурой. Это может позволить адсорбирующей структуре удерживать часть компонента текучей среды внутри адсорбирующей структуры, даже если атмосфера вне адсорбента может более не содержать адсорбированный компонент. Количество

35 адсорбированного компонента, удерживаемого внутри адсорбента, может соответствовать процентной доле адсорбированного компонента, которая была достигнута в течение адсорбции, такой как по меньшей мере примерно 10 масс. % от количества компонента, адсорбированного в течение адсорбции, или по меньшей мере примерно 20 масс. %, или по меньшей мере примерно 30 масс. %, или по меньшей мере

40 примерно 40 масс. %, или по меньшей мере примерно 50 масс. %, или по меньшей мере примерно 60 масс. %. Адсорбирующую структуру затем можно при необходимости транспортировать при условиях пониженной температуры и/или давления.

После хранения в течение требуемого срока, температуру можно повысить, чтобы высвободить адсорбированный компонент из адсорбирующей структуры. Это может

45 позволить хранить и, при необходимости, транспортировать адсорбированный компонент, соответствующий топливу и/или потенциальному реагенту, при менее жестких условиях. Другими словами, температуру и/или давление, требуемые для хранения адсорбированного компонента в адсорбирующей структуре, можно понизить

относительно условий, требуемых для хранения адсорбированного компонента в отсутствие адсорбирующей структуры. Срок хранения может быть любым удобным сроком, таким как по меньшей мере сутки, или по меньшей мере месяц и вплоть до года или более.

#### 5 Процесс катализа и способ его применения

Помимо разделения, цеолит ITQ-55 также может быть пригоден для применения в качестве катализатора для множества реакций. В некоторых воплощениях ITQ-55 может быть пригоден для катализа реакций, которые обычно можно катализировать с помощью цеолитов, содержащих 8-членное кольцо в качестве наибольшего размера  
10 кольца. Например, селективное каталитическое восстановление оксидов азота, возможно в присутствии аммиака, является реакцией, которую можно катализировать с использованием цеолитов с 8-членными кольцами.

Другие примеры подходящих областей применения цеолита ITQ-55 в качестве катализатора могут потенциально включать, но не ограничиваются перечисленным,  
15 (a) гидрокрекинг потоков тяжелых нефтяных остатков, циклического переработанного сырья или других фракций гидрокрекинга переработанного сырья, обычно в присутствии гидрирующего компонента, выбранного из Групп 6 и от 8 до 10 Периодической таблицы элементов, (b) депарафинизацию, включая изомеризационную депарафинизацию, для селективного удаления парафинов с прямой цепью из углеводородных потоков, обычно  
20 с температурой кипения выше 177°C, включая очищенные нефтепродукты и базовые смазочные масла, (c) каталитический крекинг углеводородных потоков, таких как лигроины, газойли и остаточные масла, обычно в присутствии катализатора крекинга с большими порами, такого как цеолит Y, (d) олигомеризацию олефинов с прямой и разветвленной цепью, содержащих от примерно 2 до 21, предпочтительно от 2 до 5  
25 атомов углерода с получением олефинов от средних до тяжелых, которые подходят как для топлива, то есть бензина или компонента бензиновой смеси, так и для химикатов, (e) изомеризацию олефинов, в частности олефинов, содержащих от 4 до 6 атомов углерода, и, особенно, нормального бутена, с получением изоолефинов, (f) облагораживание низших алканов, таких как метан, до высших углеводородов, таких  
30 как этилен и бензол, (g) диспропорционирование алкилароматических углеводородов, таких как толуол, с получением диалкилароматических углеводородов, таких как ксилолы, (h) алкилирование ароматических углеводородов, таких как бензол, олефинами, такими как этилен и пропилен, с получением этилбензола и кумола, (i) изомеризацию диалкилароматических углеводородов, таких как ксилолы, (j) каталитическое  
35 восстановление оксидов азота, (k) синтез моноалкиламинов и диалкиламинов, (l) превращение метанола в диметиловый эфир, (m) превращение метанола (и/или других кислородсодержащих соединений) в олефины и (n) превращение метанола (и/или других кислородсодержащих соединений) в ароматические соединения.

По меньшей мере для некоторых из указанных выше реакций эффективный катализ  
40 реакции с помощью цеолита ITQ-55 может включать по меньшей мере частичное поступление одного или более реагентов в пористую структуру цеолита. Пористая структура цеолита ITQ-55 включает каналы из 8-членных колец. Каналы из 8-членных колец включают минимальный размер порового канала в сети пор, составляющий

45 **5,9 Å x 2,1 Å** при температуре окружающей

среды. Этот минимальный размер порового канала может ограничивать типы соединений, которые могут эффективно поступать в сеть пор и/или проходить через

нее. Однако полагают, что 8-членное кольцо, которое обеспечивает минимальный размер, также обладает гибкостью. Эта гибкость может позволить 8-членному кольцу деформироваться, например, из-за тепловых колебаний и/или из-за колебаний, вызванных повышенным давлением, что может привести к возможному временному увеличению размера порового канала. Не связывая себя какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что гибкость 8-членного кольца, определяющего размер порового канала, может обеспечить дополнительные возможности катализа различных реакций на основе температуры и/или давления.

Дополнительно или альтернативно, размер частиц кристаллов ITQ-55, используемых в адсорбирующей структуре или мембранной структуре, может оказывать воздействие на способность адсорбирующей структуры или мембранной структуры выполнять катализ. В качестве одного примера, размер частиц кристаллов ITQ-55 может оказывать влияние на количество «мертвого пространства», которое присутствует на поверхности и/или во внутреннем пространстве адсорбирующей структуры или мембранной структуры. Согласно математике, плотность упаковки набора твердых сфер одинакового размера зависит от радиуса сфер. Для набора твердых сфер, чем больше средний радиус, тем больше размер промежутков или зазоров между твердыми сферами. Не ограничивая себя какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что для набора кристаллов ITQ-55 одинакового размера размер пустот или мертвых пространств, созданных после плотной упаковки кристаллов, может быть сопоставим со средним размером частиц. Имея меньший размер частиц, можно уменьшить такое мертвое пространство, обеспечивая таким образом увеличенную площадь поверхности пор для приема компонентов текучей среды для катализа.

Дополнительно или альтернативно, состав используемых кристаллов ITQ-55 может оказывать воздействие на каталитические свойства катализатора. В некоторых воплощениях можно синтезировать ITQ-55, чтобы иметь каркасную структуру, состоящую в основном из кремния и кислорода. В других воплощениях часть атомов каркаса в структуре ITQ-55 можно заменить другими элементами. Например, часть кремния в каркасной структуре можно заменить атомами из другой группы Периодической таблицы, такими как Al, P и/или B. В одном воплощении часть кремния в каркасной структуре можно заменить Al. В качестве другого примера, часть кремния в каркасе можно заменить атомами из другого ряда Периодической таблицы, такими как Ge или P. Такие изменения состава могут изменять размер пор внутри кристаллической структуры и/или изменять сродство ITQ-55 по отношению к одному или более потенциальных реагентов, что может повлиять на способность катализировать реакцию. Дополнительно или альтернативно, такие изменения состава также могут изменять свойства кристаллов ITQ-55, такие как кислотность кристаллов, что также может оказывать влияние на каталитическую активность.

При использовании в качестве катализатора, кристаллы ITQ-55 можно внедрить в катализатор любым удобным способом. В некоторых аспектах экструдированные каталитические частицы могут представлять собой катализатор в удобной форме. Такие экструдированные каталитические частицы могут содержать кристаллы цеолита, а также возможное связующее. В некоторых случаях в такие каталитические частицы можно добавлять каталитические металлы, например, путем пропитки. Для каталитических частиц, которые содержат возможное связующее, данное возможное связующее может присутствовать в любом подходящем количестве, таком как от примерно 10 масс. % до примерно 90 масс. %, еще чаще от примерно 30 масс. % до примерно 70 масс. %. Подходящие связующие могут включать, но не ограничены



перечисленным, оксиды металлов, такие как диоксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликаты, диоксид циркония, диоксид титана и их сочетания. Подходящие каталитические металлы могут включать, но не ограничены перечисленным, переходные металлы. Примеры подходящих переходных металлов включают металлы Группы VI (Mo, W), металлы Группы VIII (Co, Ni, Pt, Pd, Fe, Ir) и их сочетания. Такие каталитические металлы могут присутствовать в количестве, составляющем от примерно 0,1 масс. % до примерно 40 масс. % по отношению к массе каталитических частиц. Дополнительно или альтернативно, в некоторых воплощениях каталитические частицы (например, каталитические частицы на носителе), которые содержат кристаллы ITQ-55, могут также включать один или более дополнительных цеолитов, таких как молекулярные сита, имеющие каркасную структуру MFI (например, ZSM-5), каркасную структуру FAU (например, цеолит Y), или молекулярные сита на основе любой другой подходящей каркасной структуры.

В других воплощениях можно использовать монолит или другую крупную структуру, содержащую кристаллы цеолита и/или состоящую из кристаллов цеолита. Например, любая из адсорбирующих и/или мембранных структур, описанных выше, может подходить для использования в некоторых каталитических применениях. В некоторых случаях такие структуры также могут включать другие каталитические металлы, такие как другие каталитические металлы, которыми пропитана поверхность структуры.

В качестве конкретного примера, цеолит ITQ-55 может быть пригоден для каталитического превращения кислородсодержащих соединений в один или более олефинов, в частности, этилен и пропилен. Используемый в данном документе термин «кислородсодержащие соединения» определяют как включающий, но не обязательно ограниченный перечисленным, алифатические спирты, простые эфиры, карбонильные соединения (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и т.п.), а также соединения, содержащие гетероатомы, например, галогениды, меркаптаны, сульфиды, амины и их смеси. Алифатическая группировка обычно содержит от примерно 1 до примерно 10 атомов углерода, например, от примерно 1 до примерно 4 атомов углерода.

Типичные кислородсодержащие соединения включают низшие алифатические спирты, с прямой цепью или разветвленные, их ненасыщенные аналоги и их азотные, галогенсодержащие и серосодержащие аналоги. Примеры подходящих кислородсодержащих соединений включают метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> спирты, метилэтиловый эфир, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, метилмеркаптан, метилсульфид, метиламин, этилмеркаптан, диэтилсульфид, диэтиламин, этилхлорид, формальдегид, диметилкарбонат, диметилкетон, уксусную кислоту, н-алкиламины, н-алкилгалогениды, н-алкилсульфиды, имеющие н-алкильные группы, содержащие от примерно 3 до примерно 10 атомов углерода, и их смеси. Особенно подходящими кислородсодержащими соединениями являются метанол, диметиловый эфир или их смеси, наиболее предпочтительно метанол. Используемый в данном документе термин «кислородсодержащие соединения» обозначает только органический материал, используемый в качестве подаваемого материала. Общий поток материала, подаваемого в реакционную зону, может содержать дополнительные соединения, такие как разбавители.

В способе конверсии кислородсодержащих соединений подаваемый поток, содержащий органическое кислородсодержащее соединение, при необходимости с одним или более разбавителями, приводят в контакт в паровой фазе в реакционной зоне с катализатором, содержащим молекулярное сито по настоящему изобретению, при эффективных технологических условиях, чтобы получить требуемые олефины.

Альтернативно, способ можно выполнять в жидкой или смешанной парожидкостной фазе. Когда способ выполняют в жидкой фазе или смешанной парожидкостной фазе, могут быть получены различные степени конверсии и селективности конверсии исходного материала в продукт, в зависимости от катализатора и условий реакции.

5 Следует отметить, что как метанол, так и диметиловый эфир могут иметь кинетический диаметр, который по меньшей мере аналогичен метану. При температуре около 25°C и давлениях около 0,1 МПа абс. метанол и/или диметиловый эфир могут обладать ограниченной способностью проникать в пористую структуру цеолита ITQ-55. Однако, по мере того, как температура и/или давление повышаются, метанол и  
10 диметиловый эфир могут иметь повышенную способность проникать в пористую структуру ITQ-55, таким образом обеспечивая повышенную способность катализировать реакцию превращения кислородсодержащего соединения в олефин. Дополнительное повышение температуры и/или давления может обеспечить возможность конверсии других кислородсодержащих соединений, таких как этанол. В результате, изменение  
15 температуры и/или давления в течение конверсии кислорода в олефин может позволить регулировать реакции конверсии.

В качестве примера, начальную количество метанола или диметилового эфира можно ввести в каталитическую структуру и/или каталитические частицы, содержащие ITQ-55, при первом давлении. При первом давлении метанола и/или диметилового  
20 эфира может быть достаточным для заполнения каталитической структуры и/или каталитических частиц. Давление можно затем понизить, при этом поддерживая температуру, при которой метанол и/или диметиловый эфир имеют пониженную или минимальную диффузию внутри пористой структуры ITQ-55. Это может привести к удержанию кислородсодержащего соединения внутри ограниченной пористой  
25 структуры, что может обеспечить селективное получение этилена с повышенным выходом. При необходимости вместо метанола и/или диметилового эфира можно использовать метан, наряду с подходящим окислителем, таким как вода или молекулярный кислород.

Разбавитель (разбавители), если присутствует, в общем является  
30 нереакционноспособным для исходного материала или каталитической композиции молекулярного сита и его обычно используют для уменьшения концентрации кислородсодержащего соединения в исходном материале. Неограничивающие примеры подходящих разбавителей включают гелий, аргон, азот, монооксид углерода, диоксид углерода, воду, по существу нереакционноспособные парафины (в особенности алканы,  
35 такие как метан, этан и пропан), по существу нереакционноспособные ароматические соединения и их смеси. Наиболее предпочтительными разбавителями являются вода и азот, при этом вода является особенно предпочтительной. Разбавитель (разбавители) может составлять от примерно 1 мольн. % до примерно 99 мольн. % от всей подаваемой смеси.

40 Температура, применяемая в способе конверсии кислородсодержащих соединений, может изменяться в широком интервале, таком как от примерно 200°C до примерно 1000°C, например, от примерно 250°C до примерно 800°C, включая от примерно 250°C до примерно 750°C, условно от примерно 300°C до примерно 650°C, обычно от примерно 350°C до примерно 600°C и в особенности от примерно 400°C до примерно 600°C.

45 Легкие олефиновые продукты образуются, хотя не обязательно в оптимальном количестве, в широком интервале давлений, включающем, но не ограниченным перечисленным, аутогенные давления и давления в интервале от примерно 0,1 кПа до примерно 10 МПа абс. Предпочтительно давление составляет от примерно 7 кПа до

примерно 5 МПа абс., например, от примерно 50 кПа до примерно 1 МПа абс.

Указанные выше давления не включают разбавитель, если он присутствует, и относятся к парциальному давлению исходного материала, к которому относятся кислородсодержащие соединения и/или их смеси. Значения давления ниже или выше указанных пределов могут неблагоприятно влиять на селективность, степень конверсии, скорость коксования и/или скорость реакции, однако, легкие олефины, такие как этилен, все еще могут образовываться.

Способ можно продолжать в течение времени, достаточного для получения требуемых олефиновых продуктов. Время реакции может составлять от десятков секунд до многих часов. Время реакции в основном определяется температурой реакции, давлением, выбранным катализатором, массовой часовой объемной скоростью, фазой (жидкость или пар) и выбранными конструктивными характеристиками технологического процесса.

В способе конверсии кислородсодержащих соединений можно использовать широкий интервал массовых часовых объемных скоростей (МЧОС) для подаваемого материала. МЧОС определяют как массу подаваемого материала (за исключением разбавителя) в час на массу общего реакционного объема катализатора на основе молекулярного сита (за исключением инертных веществ и/или наполнителей). МЧОС в общем должна составлять от примерно  $0,01 \text{ час}^{-1}$  до примерно  $500 \text{ час}^{-1}$ , например, от примерно  $0,5 \text{ час}^{-1}$  до примерно  $300 \text{ час}^{-1}$ , например, от примерно  $0,1 \text{ час}^{-1}$  до примерно  $200 \text{ час}^{-1}$ .

Практическое воплощение реакторной системы для способа конверсии кислородсодержащих соединений представляет собой циркуляционный реактор с псевдоожиженным слоем с непрерывной регенерацией, аналогичный установке крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора. Неподвижные слои в общем не являются предпочтительными для данного процесса, поскольку конверсия кислородсодержащего соединения в олефин является сильно экзотермическим процессом, который требует обеспечения нескольких стадий с промежуточными холодильниками или другими охлаждающими устройствами. Реакция также приводит к большому падению давления из-за получения газа низкого давления и низкой плотности.

Так как катализатор в таком способе конверсии кислородсодержащих соединений в олефин необходимо часто регенерировать, реактор должен обеспечивать возможность легкого извлечения части катализатора в регенератор, в котором катализатор подвергают воздействию регенерирующей среды, такой как газ, содержащий кислород, например, воздух, для выжигания кокса из катализатора, что восстанавливает активность катализатора. Необходимо выбрать условия температуры, парциального давления кислорода и времени пребывания в регенераторе, чтобы достичь содержания кокса в регенерированном катализаторе, составляющее менее примерно 0,5 масс. %. По меньшей мере часть регенерированного катализатора необходимо возвращать в реактор.

В качестве другого примера, катализаторы, которые являются эффективными для конверсии метанола (и/или других кислородсодержащих соединений) в олефины, часто также являются эффективными для конверсии метанола и/или других кислородсодержащих соединений в ароматические соединения. Условия реакции для образования ароматических соединений из метанола часто похожи на условия реакции для образования олефинов, при этом образование ароматических соединений иногда является предпочтительным при более жестких условиях. Таким образом, в некоторых воплощениях условия, которые могут благоприятствовать образованию ароматических соединений, могут включать более низкие значения МЧОС, более высокие температуры

и/или более высокие парциальные давления реагентов. Ароматические продукты в общем могут включать  $C_6$ - $C_{11}$  ароматические соединения, при этом  $C_6$ ,  $C_7$  и/или  $C_8$  ароматические соединения часто являются предпочтительными. Например, предпочтительные продукты могут включать бензол ( $C_6$ ), толуол ( $C_7$ ) и/или ксилол ( $C_8$ ).

Это изобретение проиллюстрировано нижеследующими примерами, которые не ограничивают его.

#### Примеры

Пример 1. Получение гидроксида  $N^2, N^2, N^2, N^5, N^5, N^5, 3a, 6a$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония

К только что приготовленному и тщательно перемешанному раствору 5,6 г  $NaHCO_3$  в 360,0 мл  $H_2O$  (pH=8) добавляют 48,2 мл (526,3 ммоль) диметил-1,3-ацетондикарбоксилата, после чего добавляют 23,0 мл (263,2 ммоль) 2,3-бутандиона. Смесь оставляют при непрерывном перемешивании на 72 часа. После этого полученный обильный осадок фильтруют в вакууме и охлаждают в ледяной бане, подкисляя до pH=5 с помощью HCl (5%). Сырой осадок экстрагируют три раза с помощью  $CHCl_3$ , промывая набор органических фаз соляным раствором и высушивая их на  $MgSO_4$ .

Смесь фильтруют через складчатый фильтр и полученный фильтрат концентрируют в вакууме и используют на следующей стадии без дополнительной очистки.

Полученное твердое вещество суспендируют в смеси 300,00 мл HCl (1M) и 30,0 мл ледяной уксусной кислоты и после этого нагревают с обратным холодильником в течение 24 часов. Полученную смесь охлаждают сперва до комнатной температуры и затем в ледяной бане, экстрагируя после этого пять раз с помощью  $CH_2Cl_2$ , высушивая набор органических фаз на  $MgSO_4$ . Полученный неочищенный осадок фильтруют через складчатый фильтр и концентрируют в вакууме, получая 32,7 г (75%) требуемого дикетона, 3a,6a-диметилтетрагидропентален-2,5(1H,3H)-диона.

Этот дикетон превращают в соответствующий диамин посредством способа, описанного ниже. 350,0 мл 1,0 M раствора диметиламина в метаноле охлаждают в ледяной бане и к нему добавляют по капле раствор 5 н HCl в MeOH, до достижения pH=7-8. Затем добавляют 16,7 г (100,7 ммоль) ранее приготовленного дикетона, растворенного в минимально возможном количестве MeOH, после чего добавляют 10,2 г (161,2 ммоль)  $NaBH_3CN$ . Температура поднимается до комнатной температуры, и смесь оставляют при непрерывном перемешивании на 72 часа.

Возможный избыток  $NaBH_3CN$  нейтрализуют путем добавления 5 н HCl в MeOH, до достижения pH=2, вытесняя образующийся HCN потоком  $N_2$ , до тех пор, пока не получают насыщенный раствор в KOH. Смесь частично концентрируют в вакууме и повышают основность неочищенного полученного вещества с помощью раствора KOH (25%) до достижения pH=12, и ее насыщают NaCl. Полученный неочищенный материал экстрагируют три раза с помощью  $CH_2Cl_2$ , высушивая набор органических фаз на  $MgSO_4$ . Его концентрируют в вакууме, получая 21,4 г (95%) требуемого диамина,  $N^2, N^2, N^5, N^5, 3a, 6a$ -гексаметилоктагидропентален-2,5-диамина.

Затем диамин превращают в четвертичный диаммонийкетон. Для этого 21,6 г ранее полученного диамина растворяют в 100,0 мл MeOH и к нему медленно добавляют посредством воронки с компенсирующим давлением 454,0 мл (722,8 ммоль)  $CH_3I$ ,

разбавленного в 40 мл MeOH. Почти немедленно появляется желтоватый осадок. Смесь оставляют при непрерывном перемешивании на 72 часа и затем добавляют 45,0 мл (722,8 ммоль)  $\text{CH}_3\text{I}$ , оставляя при непрерывном перемешивании на одну неделю.

Полученный осадок фильтруют в вакууме, промывая обильным количеством диэтилового эфира, получая 37,1 г требуемой соли четвертичного аммония в форме иодида,  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3\text{a}, 6\text{a}$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония.

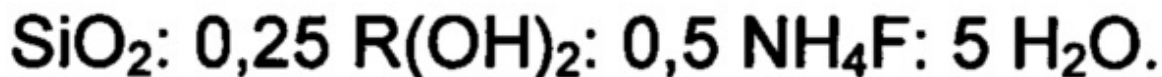
Фильтрат концентрируют в вакууме и полученное вязкое твердое вещество промывают обильным количеством ацетона, появляется новый осадок, который после фильтрации и сушки в вакууме обеспечивает дополнительные 2,0 г соли аммония (80%).

Йодид данного катиона заменяют гидроксидом, используя ионообменную смолу, в соответствии со следующим способом: 20 г (44 ммоль) йодида катиона ( $\text{RI}_2$ ) растворяют в воде. К полученному раствору добавляют 89 г бутадиенстирольного каучука Dowex и оставляют при перемешивании до следующих суток. Затем его фильтруют, промывают дистиллированной водой и получают раствор дигидроксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3\text{a}, 6\text{a}$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R}(\text{OH})_2$ ), который титрируют  $\text{HCl}$  (водн.), используя фенолфталеин в качестве индикатора, получая эффективность обмена выше 92%.

Конечный раствор содержит 0,47 г-экв. гидроксида на 1000 г раствора.

#### Пример 2. Получение цеолита ITQ-55

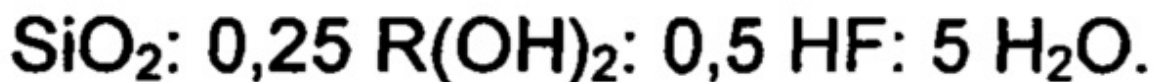
6 г 40% водного раствора коллоидного диоксида кремния (Ludox ACE-40) добавляют к 42,5 г раствора дигидроксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3\text{a}, 6\text{a}$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R}(\text{OH})_2$ ), который содержит 0,47 г-экв. гидроксида в 1000 г. Смесь оставляют испаряться при перемешивании до полного устранения избытка воды с достижением указанного конечного состава. Наконец, добавляют раствор 0,74 г фторида аммония в 2,5 г воды. Состав геля является следующим:



Полученную смесь загружают в автоклав, оборудованный внутренней муфтой из политетрафторэтилена, и нагревают при  $150^\circ\text{C}$  в течение 10 суток в электрической печи, оборудованной вращательной системой. Рентгеновская дифрактограмма твердого вещества, полученного фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при  $100^\circ\text{C}$ , показана на Фиг. 1 и представляет собой набор наиболее характерных пиков, который представлен в таблице 3. Обжиг при  $800^\circ\text{C}$  в воздухе в течение 3 часов позволяет устранить адсорбированные органические вещества. Рентгеновская дифрактограмма обожженного цеолита ITQ-55 показано на Фиг. 2, и она показывает наиболее характерные пики, которые представлены в таблице 4, что указывает на то, что материал является стабильным в течение этого процесса.

#### Пример 3. Получение цеолита ITQ-55

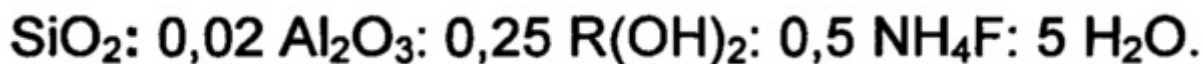
8 г тетраэтилортосиликата (ТЭОС) добавляют к 40,8 г раствора дигидроксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3\text{a}, 6\text{a}$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R}(\text{OH})_2$ ), который содержит 0,47 г-экв. гидроксида в 1000 г. Смесь оставляют испаряться при перемешивании до полного устранения этанола, поступившего из гидролиза ТЭОС, и требуемого количества воды с достижением указанного конечного состава. Наконец, добавляют 0,77 г раствора фтороводородной кислоты (50 масс. %  $\text{HF}$ ). Состав геля является следующим:



Полученную смесь загружают в автоклав, оборудованный внутренней муфтой из политетрафторэтилена, и нагревают при 150°C в течение 10 суток в электрической печи, оборудованной вращательной системой. Твердое вещество, полученное фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при 100°C, представляет собой ITQ-55.

Пример 4. Получение цеолита ITQ-55

6 г 40% водного раствора коллоидного диоксида кремния (Ludox ACE-40) добавляют к 42,5 г раствора дигидрооксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3\alpha, 6\alpha$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R(OH)}_2$ ), который содержит 0,47 г-экв. гидроксида в 1000 г. После этого добавляют 0,14 г гидроксида алюминия (57%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и смесь оставляют испаряться при перемешивании до полного устранения избытка воды с достижением указанного конечного состава. Наконец, добавляют раствор 0,74 г фторида аммония в 2,5 г воды. Состав геля является следующим:



Полученную смесь загружают в автоклав, оборудованный внутренней муфтой из политетрафторэтилена, и нагревают при 150°C в течение 14 суток в электрической печи, оборудованной вращательной системой. Твердое вещество, полученное фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при 100°C, показывает рентгеновскую дифрактограмму, которая представлена на Фиг. 3, и которая указывает на то, что оно является цеолитом ITQ-55.

Пример 5. Получение цеолита ITQ-55

К 0,087 г тетраэтоксидида Ti (IV) (ТЭОТ) добавляют 8 г тетраэтилортосиликата (ТЭОС). Затем добавляют 40,8 г раствора дигидрооксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3\alpha, 6\alpha$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R(OH)}_2$ ), который содержит 0,47 г-экв. гидроксида в 1000 г. Смесь оставляют испаряться при перемешивании до полного устранения этанола, поступающего из гидролиза ТЭОС и ТЭТ, и требуемого количества воды с достижением указанного конечного состава. Наконец, добавляют 0,77 г раствора фтороводородной кислоты (50 масс. % HF). Состав геля является следующим:



Полученную смесь загружают в автоклав, оборудованный внутренней муфтой из политетрафторэтилена, и нагревают при 150°C в течение 14 суток в электрической печи, оборудованной вращательной системой. Твердое вещество, полученное фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при 100°C, представляет собой ITQ-55.

Пример 6. Получение цеолита ITQ-55

6 г 40% водного раствора коллоидного диоксида кремния (Ludox ACE-40) добавляют к 42,5 г раствора дигидрооксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5, 3\alpha, 6\alpha$ -октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R(OH)}_2$ ), который содержит 0,47 г-экв. гидроксида в 1000 г. Затем добавляют 0,1 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , и смесь оставляют испаряться при перемешивании до полного устранения избытка воды с достижением указанного конечного состава. Наконец, добавляют раствор 0,74 г фторида аммония в 2,5 г воды. Состав геля является следующим:



Полученную смесь загружают в автоклав, оборудованный внутренней муфтой из политетрафторэтилена, и нагревают при 150°C в течение 14 суток в электрической печи, оборудованной вращательной системой. Твердое вещество, полученное фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при 100°C, представляет собой ITQ-55.

Пример 7. Получение цеолита ITQ-55

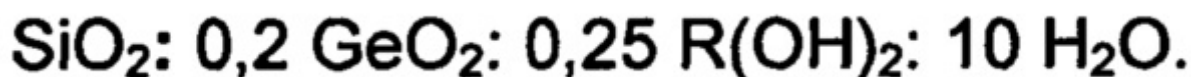
К 8 г тетраэтилортосиликата (ТЭОС) добавляют 36,6 г раствора дигидрооксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5$ , 3а,6а-октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R(OH)}_2$ ), который содержит 0,53 г-экв. гидроксида в 1000 г. Затем добавляют 0,0476 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Смесь оставляют испаряться при перемешивании до полного устранения этанола, поступившего из гидролиза ТЭОС, и требуемого количества воды с достижением указанного конечного состава. Состав геля является следующим:



Полученную смесь загружают в автоклав, оборудованный внутренней муфтой из политетрафторэтилена, и нагревают при 150°C в течение 14 суток в электрической печи, оборудованной вращательной системой. Твердое вещество, полученное фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при 100°C, представляет собой ITQ-55.

Пример 8. Получение цеолита ITQ-55

К 8 г тетраэтилортосиликата (ТЭОС) добавляют 36,3 г раствора дигидрооксида  $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^5, \text{N}^5, \text{N}^5$ , 3а,6а-октаметилоктагидропентален-2,5-диаммония ( $\text{R(OH)}_2$ ), который содержит 0,532 г-экв. гидроксида в 1000 г. Затем добавляют 0,805 г  $\text{GeO}_2$ . Смесь оставляют испаряться при перемешивании до полного устранения этанола, поступившего из гидролиза ТЭОС, и требуемого количества воды с достижением указанного конечного состава. Состав геля является следующим:



Полученную смесь загружают в автоклав, оборудованный внутренней муфтой из политетрафторэтилена, и нагревают при 150°C в течение 14 суток в электрической печи, оборудованной вращательной системой. Твердое вещество, полученное фильтрованием, промывкой дистиллированной водой и сушкой при 100°C, представляет собой ITQ-55.

Пример 9. Адсорбция  $\text{CO}_2$  при 30°C на материале ITQ-55 примера 2

Измеренная адсорбционная способность по  $\text{CO}_2$  для материала ITQ-55, полученного согласно примеру 2, при 30°C и 900 кПа (9 бар) составила 2,96 ммоль/г. Аналогично, значение, полученное после выполнения 20 циклов адсорбции/десорбции, составляет 2,95 ммоль/г, что показывает, что материал ITQ-55 сохраняет адсорбционную способность после большого количества циклов.

Пример 10. Адсорбция  $\text{CO}_2$  при 60°C на материале ITQ-55 примера 2

Измеренная адсорбционная способность по  $\text{CO}_2$  для материала ITQ-55, полученного согласно примеру 2, при 60°C и 900 кПа (9 бар) составила 2,35 ммоль/г.

Пример 11. Адсорбция метана при 60°C в материале ITQ-55 примера 2

Измеренная адсорбционная способность по метану для материала ITQ-55, полученного согласно примеру 2, при 60°C и 900 кПа (9 бар) составила 0,22 ммоль/г,

после выдержки в равновесном состоянии в течение 24 часов при этих температуре и давлении.

Пример 12. Адсорбция метана при 30°C в материале ITQ-55 примера 2

Измеренная адсорбционная способность по метану для материала ITQ-55, полученного согласно примеру 2, при 30°C и 900 кПа (9 бар) составила 0,18 ммоль/г, после выдержки в равновесном состоянии в течение 24 часов при этих температуре и давлении. Более низкая адсорбционная способность при этих условиях, относящихся к тем, которые наблюдаются в примере 5, указывает на падение способности метана к диффузии через поры цеолита ITQ-55.

Пример 13. Определение селективности при разделении CO<sub>2</sub> и метана в материале ITQ-55 примера 2

Селективность при разделении CO<sub>2</sub> и метана оценивали посредством отношения значений адсорбции изотерм чистых газов CO<sub>2</sub> и метана при одинаковых давлении и температуре. Считается, что селективность способа разделения лучше, если отношение между этими значениями больше. На Фиг. 4 показаны изменения этого отношения с давлением газа при различных температурах.

Пример 14. Адсорбция этана при 30°C в материале ITQ-55 примера 2

Измеренная адсорбционная способность по этану для материала ITQ-55, полученного согласно примеру 2, при 30°C и 900 кПа (9 бар) составила 0,14 ммоль/г, после выдержки в равновесном состоянии в течение 24 часов при этих температуре и давлении.

Пример 15. Адсорбция этилена при 30°C в материале ITQ-55 примера 2

Измеренная адсорбционная способность по этилену для материала ITQ-55, полученного согласно примеру 2, при 30°C и 900 кПа (9 бар) составила 0,75 ммоль/г, после выдержки в равновесном состоянии в течение 24 часов при этих температуре и давлении.

Технологический пример 1. Моделирование флуктуаций структуры цеолита

Для того, чтобы дополнительно исследовать пористую структуру ITQ-55, было выполнено молекулярно-динамическое моделирование структуры ITQ-55 на элементарной ячейке, с использованием теории функционала плотности для определения взаимодействий между атомами в элементарной ячейке. Повторяющиеся условия на границе ячеек использовали, чтобы эффективно обеспечить «бесконечную» решетку. Молекулярно-динамическое моделирование выполняли в совокупности NPT, чтобы обеспечить объемные флуктуации элементарной ячейки. С использованием теории функционала плотности была вычислена оптимизированная структура элементарной ячейки в Ангстремах, составляющая 22,58 (a), 13,51 (b) и 14,74 (c). Это сравнимо со структурой элементарной ячейки, определенной с помощью рентгеновской дифракции, которая составляла 22,39 (a), 13,34 (b) и 14,5 (c). Что касается размера наименьшего отверстия пор, минимальный размер отверстия, определенный с помощью теории функционала плотности для оптимизированной структуры, составлял **2,37 Å**.

Наименьший размер отверстия пор, определенный из данных рентгеновской дифракции,



5 составлял

2,07 Å

(минимум). Следует

10 отметить, что оба этих минимальных размера существенно меньше, чем размер некоторых молекул (таких как  $N_2$  и  $CO_2$ ), адсорбцию которых внутри сети пор ITQ-55 наблюдали.

На Фиг. 11 показано, как размер элементарной ячейки флуктуирует в течение молекулярно-динамического моделирования, когда используют теорию функционала  
15 плотности для потенциалов взаимодействия. На Фиг. 11 линии 1110, 1120 и 1130 показывают соответственно параметры a, b и c (в Ангстремах) элементарной ячейки, определенные из данных рентгеновской дифракции. Линии 1112, 1122 и 1132 показывают соответственно параметры a, b и c элементарной ячейки для оптимизированной  
структуры, определенной с помощью теории функционала плотности. Линии 1114, 1124  
20 и 1134 показывают соответственно параметры a, b и c элементарной ячейки, в то время, как она флуктуирует в течение молекулярно-динамического моделирования в совокупности NPT при температуре 300 К. Как показано на Фиг. 11, параметр «с» элементарной ячейки показывал наибольшее изменение размера между оптимальной  
структурой согласно теории функционала плотности и изменениями размера,  
25 вычисленными при 300 К.

На Фиг. 12 показаны дополнительные результаты молекулярно-динамических моделирований, относящиеся к минимальному размеру отверстия (или поры) в элементарной ячейке. На Фиг. 12 показаны изменения расстояния между атомами  
30 кислорода на противоположных сторонах наименьшего 8-членного кольца в структуре элементарной ячейки в течение молекулярно-динамических моделирований при различных температурах. Температуры моделирования соответствовали 200 К (1210), 300 К (1220), 400 К (1230), 600 К (1240) и 1100 К (1250). Следует отметить, что общее  
время моделирования для получения результатов на Фиг. 12 соответствует примерно 6 пикосекундам. Несмотря на малое время, размер минимального расстояния в поре  
35 может существенно изменяться, как показано на Фиг. 12. В частности, при более высоких температурах наибольшее минимальное расстояние в поре, вычисленное с помощью

40

моделирования, приближается к

3,6 Å

45

что соответствует размеру наибольших молекул (таких как  $N_2$ ), которые, как полагают,

способны поступать в сеть пор ИТQ-55. Без связи с какой-либо конкретной теорией, результаты моделирования при более высоких температурах могут, как правило, показывать способность к расширению порового канала ИТQ-55 с минимальным размером, так что некоторые большие молекулы могут поступать в него, за исключением  
 5 других молекул за пределом порового размера. Также следует отметить, что по мере того, как температура уменьшается, средняя величина минимального расстояния увеличивается (как показывает положение максимума пика), однако количество флуктуаций вокруг средней величины уменьшается (узкое распределение).

#### Технологический пример 2. Адсорбционные характеристики

10 На Фиг. 13 показаны изотермы адсорбции при 28°C для кристаллов ИТQ-55 при давлениях, близких к давлению окружающей среды. На Фиг. 13 показано количество адсорбированного на ИТQ-55 компонента в ммоль/г в зависимости от давления. Как показано на Фиг. 13, CO<sub>2</sub> легко адсорбируется на ИТQ-55. N<sub>2</sub> и Ar также адсорбируются, хотя и в меньшем количестве. Напротив, по существу не наблюдают никакой адсорбции  
 15 метана при 28°C. Изотермы на Фиг. 13 показывают, что ИТQ-55 может быть пригоден для отделения CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или Ar от больших молекул, таких как метан. Дополнительно, изотермы Фиг 13 дают основание предполагать, что также может быть возможным отделение CO<sub>2</sub> от N<sub>2</sub>.

20 На Фиг. 14 показаны изотермы адсорбции для CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в расширенном интервале давлений при 30°C. Как показано на Фиг. 14, ИТQ-55 начинает обладать существенной адсорбционной емкостью по CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> с увеличением давления. Данные на Фиг. 14 дают основание предполагать, что разделение в равновесных условиях, охватывающее CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, может быть ограничено по селективности.

25 На Фиг. 15 показаны изостерические теплоты адсорбции для CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Как показано на Фиг. 15, теплота адсорбции CO<sub>2</sub> оказывается примерно вдвое выше теплоты адсорбции N<sub>2</sub>, причем теплота адсорбции в основном не зависит от предшествующего поглощения.

30 На Фиг. 16 показана равновесная загрузка N<sub>2</sub> в моль/кг для ИТQ-55 при 5°C и 25°C. Как показано на Фиг. 16, ИТQ-55 имеет повышенную адсорбционную способность для N<sub>2</sub> при понижении температуры. Исходя из минимальной адсорбции метана и высших углеводородов на ИТQ-55, Фиг. 16 дает основание предполагать, что ИТQ-55 может быть  
 35 пригоден для выполнения селективного отделения N<sub>2</sub> от метана (или высших соединений) при температуре, близкой к температуре окружающей среды или ниже температуры окружающей среды.

На Фиг. 17 показана равновесная загрузка H<sub>2</sub>O для ИТQ-55 в сравнении с цеолитом 5A, обычным цеолитом, используемым для разделения. Как показано на Фиг. 17, ИТQ-  
 40 55 имеет более низкую адсорбционную способность по воде по сравнению с обычными цеолитами. Это может быть выгодным для уменьшения или минимизации адсорбции воды в течение процесса разделения, включающего два других компонента, когда следы воды присутствуют в газовом потоке.

На Фиг. 18 показаны изотермы адсорбции при 28°C для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Ar, Kr и CH<sub>4</sub>.

45 Аналогично Фиг. 13, наблюдают минимальную адсорбцию CH<sub>4</sub>, или даже не наблюдают такой адсорбции. В отличие от этого, этилен адсорбируется достаточно для того, чтобы предположить, что ИТQ-55 может быть пригоден для отделения этилена от метана. Ar и Kr также адсорбируются достаточно для того, чтобы можно было отделять их от

метана и высших углеводородов.

На Фиг. 19 показано сравнение равновесной адсорбции метана и этилена при 101 кПа (1 бар абс.) и 28°C. Как показано на Фиг. 19, ITQ-55 обладает существенной селективностью адсорбции этилена по отношению к метану.

На Фиг. 20 показаны изотермы адсорбции для  $H_2$  при давлении вплоть до примерно 1 МПа абс. (10 бар) при -10°C и  $CH_4$  при 28°C. Аналогично другим сравнительным результатам,  $H_2$  адсорбируется в существенно большем количестве, чем  $CH_4$ . Данные на Фиг. 20 дают основание полагать, что ITQ-55 может быть пригоден для кинетического отделения  $H_2$  от  $CH_4$ .

Хотя ITQ-55 обеспечивает только минимальную адсорбцию  $CH_4$ , с кинетической точки зрения любая адсорбция  $CH_4$ , которая все-таки происходит, оказывается более быстрой, чем адсорбция этилена. На Фиг. 21 показана адсорбция в зависимости от квадратного корня времени при 101 кПа (1 бар) и 30°C для  $CO_2$  (2110),  $N_2$  (2120),  $CH_4$  (2130) и  $C_2H_4$  (2140). На Фиг. 21 также показана аппроксимирующая кривая, подобранная на основании диффузионной модели (2150) для адсорбции  $CO_2$ . Ось x выбрана на основе обычного соотношения диффузии и квадратного корня времени. Ось y нормализована относительно величины адсорбции, чтобы обеспечить простое сравнение скоростей диффузии. Как показано на Фиг. 21,  $N_2$  и  $CO_2$  адсорбируются быстрее, чем  $CH_4$ , однако этилен действительно адсорбируется медленнее.

В таблице 101 показаны значения коэффициента диффузии, вычисленные на основе измеренных величин адсорбции, показанных на Фиг. 21. Значения коэффициента диффузии в таблице 101 вычисляли для кристаллов ITQ-55 размером 60 мкм. На основе значений коэффициента диффузии в таблице 101 также показаны кинетические селективности. Как показано в таблице 101, ITQ-55 показывает неожиданно высокую кинетическую селективность для  $CO_2$  по сравнению с  $CH_4$ .

**Таблица 101. Постоянные времени диффузии  $D/R^2$  [1/с] для  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$  в 60 мкм кристаллах ITQ-55, показанных на Фиг. 23А и 23В, измеренные при 30°C, и теоретические кинетические селективности**

| $N_2$                | $CO_2$               | $CH_4$                | $C_2H_4$             | $C_2H_6$              | $CO_2/CH_4$<br>кинети-<br>ческая<br>селек-<br>тивность | $N_2/CH_4$<br>кинети-<br>ческая<br>селек-<br>тивность | $C_2H_4/C_2H_6$<br>кинети-<br>ческая<br>селек-<br>тивность |
|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $2,4 \times 10^{-4}$ | $3,3 \times 10^{-3}$ | $<1,0 \times 10^{-5}$ | $3,0 \times 10^{-7}$ | $<6,6 \times 10^{-9}$ | $>300$                                                 | $>20$                                                 | $>40$                                                      |

На Фиг. 22 показаны дополнительные данные, связанные с поглощением в зависимости от времени для  $N_2$  (2210),  $CO_2$  (2220),  $CH_4$  (2230),  $C_2H_6$  (2240) и  $C_2H_4$  (2250). Данные на Фиг. 22 соответствуют поглощению при 70 кПа (700 мбар), за исключением  $N_2$ , для которого давление составляет 101 кПа (1000 мбар). Как показано на Фиг. 22, происходит небольшое поглощение  $CH_4$  и  $C_2H_6$ , или не происходит никакого их поглощения. Как  $C_2H_4$ , так и  $N_2$  показывают медленное поглощение со временем, с более существенной загрузкой  $C_2H_4$ , достигаемой при длительных промежутках времени. Адсорбция  $CO_2$  является более быстрой, чем адсорбция как  $C_2H_4$ , так и  $N_2$ , что дает

возможность предполагать возможность выполнения кинетического отделения  $\text{CO}_2$  от этих компонентов.

Также вычисляли селективности при равновесной адсорбции. В таблице 102 показаны значения поглощения, вычисленные на основе измеренных величин адсорбции, показанных на Фиг. 22. Следует отметить, что  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  показывают очень низкую адсорбцию на ITQ-55. На основе значений поглощения в таблице 102 также показаны селективности адсорбции. Как показано в таблице 102, ITQ-55 показывает неожиданно высокую селективность адсорбции  $\text{CO}_2$  относительно  $\text{CH}_4$ .

**Таблица 102. Адсорбционная способность  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  на ITQ-55, измеренная при 30°C, и идеальные селективности адсорбции**

| $\text{N}_2$<br>погло-<br>щение<br>ммоль/г<br>(давле-<br>ние) | $\text{CO}_2$<br>погло-<br>щение<br>ммоль/г<br>(давле-<br>ние) | $\text{CH}_4$<br>погло-<br>щение<br>ммоль/г<br>(давле-<br>ние) | $\text{C}_2\text{H}_4$<br>погло-<br>щение<br>ммоль/г<br>(давле-<br>ние) | $\text{C}_2\text{H}_6$<br>погло-<br>щение<br>ммоль/г<br>(давле-<br>ние) | $\text{CO}_2/\text{CH}_4$<br>селекти-<br>вность<br>адсор-<br>бции | $\text{N}_2/\text{CH}_4$<br>селекти-<br>вность<br>адсор-<br>бции | $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$<br>селекти-<br>вность<br>адсор-<br>бции |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,16<br>(970<br>мбар)                                         | 0,94<br>(536<br>мбар)                                          | 0,015<br>(600<br>мбар)                                         | 0,40<br>(570<br>мбар)                                                   | 0,08<br>(595<br>мбар)                                                   | 62,7                                                              | 10,7                                                             | 5,0                                                                                 |

На Фиг. 28 показаны расчетные изотермы адсорбции для ацетилена на ITQ-55. Полагают, что ацетилен имеет кинетический диаметр, аналогичный диаметру  $\text{CO}_2$ , и поэтому ожидают, что он способен проникать в пористую структуру/диффундировать в пористой структуре ITQ-55. Чтобы исследовать адсорбцию ацетилена, выполняли моделирование в большом каноническом ансамбле методом Монте-Карло адсорбции ацетилена на кристаллической поверхности ITQ-55. Для сравнения также выполняли моделирование адсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , чтобы рассчитать изотермы адсорбции. Как показано на Фиг. 28, прогнозируют, что ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) будет адсорбироваться в большем количестве, чем  $\text{N}_2$ , но в меньшем количестве относительно  $\text{CO}_2$  в интервале низких давлений от примерно 0 до примерно 3 МПа абс. (30 бар).

Технологический пример 3. Дополнительное определения характеристик посредством СЭМ

На Фиг. 23А и 23В показаны изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) кристаллов ITQ-55. На изображениях показаны крупные слоистые кристаллы размером от примерно 50 мкм до примерно 70 мкм.

Технологический пример 4. Диффузионные характеристики

На Фиг. 24 и 25 показаны результаты кинетических исследований по частотному отклику для  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (Фиг. 24) и  $\text{N}_2$  (Фиг. 25) на образце ITQ-55. Фиг. 24 относится к  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при 30°C и давлении 10 кПа (0,1 бар). На Фиг. 24 линия, аппроксимированная для данных по  $\text{CH}_4$ , соответствует линии 2411, при этом линия, аппроксимированная для данных по  $\text{CO}_2$ , соответствует линии 2421. Результаты показывают, что  $\text{CH}_4$  на ITQ-55 ведет себя подобно  $\text{He}$  без какой-либо адсорбции, заметной в исследованных частотных интервалах. Постоянная времени диффузии для  $\text{CO}_2$  в 60 мкм кристаллах образца ITQ-55, показанного на Фиг. 23А и 23В, составляет 0,003/с.

Фиг. 25 относится к адсорбции  $N_2$  при трех температурах, составляющих  $-70^{\circ}C$  (2510),  $-20^{\circ}C$  (2520),  $30^{\circ}C$  (2530) и одинаковом давлении 101 кПа (1 бар). Для сравнения также показана адсорбция He при  $30^{\circ}C$  и 101 кПа (1 бар) (2540). При низких частотах кривые частотного отклика приближаются к плато, что отражает равновесное состояние, и наклон изотермы можно количественно определить по разнице между плато для  $N_2$  и экспериментами с гелием. Результаты показывают, что  $N_2$  больше адсорбируется при  $-70^{\circ}C$ , но с более низкими коэффициентами диффузии.  $N_2$  имеет примерно в 3 раза большую адсорбционную емкость при  $-70^{\circ}C$  по сравнению с  $30^{\circ}C$ . Постоянная времени диффузии для  $N_2$  в 60 мкм кристаллах образца ITQ-55, показанного на Фиг. 23А и 23В, составляет 0,004/с при  $30^{\circ}C$  и понижается до 0,00028/с при  $-20^{\circ}C$ . При сравнении коэффициентов диффузии  $N_2$  и  $CO_2$  при одинаковых условиях ( $30^{\circ}C$ ) кинетическая селективность составляет примерно 8. Также, более высокой является кинетическая селективность для разделения  $N_2$  и  $CH_4/CO_2$ . ZLC

На Фиг. 27 показаны результаты ZLC для  $CO_2$  в ITQ-55. Эксперименты ZLC выполняли в небольшой хроматографической колонне с использованием 10%  $CO_2$  в гелии. Экспериментальные данные эксперимента 2721 с частичной загрузкой аппроксимировали с помощью ZLC модели 2722 и эксперимент 2711 с полным установлением равновесия прогнозировали с помощью модели 2712, используя те же параметры. Скорость диффузии в 60 мкм кристаллах образца ITQ-55, показанного на Фиг. 23А и 23В, составляет 0,003/с.

На Фиг. 26 представлена оценка температурной зависимости постоянных времени диффузии для этана и этилена из экспериментов по поглощению одного газа, проведенных на установке объемной сорбции газа HIDEN IMI, поставляемой Hiden Isochema. Цеолит ITQ-55 сперва активировали при  $300^{\circ}C$  с вакуумной откачкой в течение 4 часов для удаления влаги и ранее адсорбированных соединений, затем охлаждали до выбранной температуры. Целевой газ вводили в измерительную ячейку при 110 кПа (1,1 бар). Постепенное падение давления в измерительной ячейке было причиной адсорбции газа в цеолите. Кривую измеренного поглощения газа использовали для оценки постоянной времени диффузии. Хотя при условиях, показанных на Фиг. 26, не достигали равновесной величины адсорбции, для определения равновесной величины адсорбции использовали моделированные значения. Процедуру повторяли при следующей температуре и/или для следующего адсорбируемого газа. Как показано на Фиг. 26, температурная зависимость постоянной времени диффузии показывает более высокую энергию активации диффузии для этана относительно этилена. При температурах, близких к  $25^{\circ}C$ , этилен имеет более высокую кинетическую селективность, составляющую примерно 50. На Фиг. 26 показано, что по мере повышения температуры кинетическая селективность этилена относительно этана уменьшается.

Пример возможного применения 1. Отделение  $N_2$  от метана, природного газа и других углеводородов

Далее представлен пример возможного применения. Месторождения природного газа часто могут содержать азот в качестве компонента состава газа. Также, в течение добычи природного газа азот могут закачивать в скважину, чтобы способствовать добыче. Этот способ иногда можно называть «заполнение азотом». В результате, природный газ часто может содержать азот в качестве «загрязняющего вещества». Азот в общем не вреден для многих областей применения природного газа, однако он может действовать как разбавитель, понижая качество топлива из сырьевого природного

газа. Таким образом, может быть выгодным уменьшить или минимизировать содержание азота в сырьевом природном газе. Следует отметить, что природный газ обычно может содержать существенную долю метана, наряду с множеством других низших углеводородов (C2-C4). Таким образом, описанные в данном документе способы

5 отделения азота от природного газа также могут быть пригодны в более широком смысле для отделения азота от метана, этана и других органических соединений, содержащих три или более тяжелых атомов. Эти способы также могут быть пригодны для отделения азота от этилена и/или ацетиленов, хотя селективности могут отличаться от селективностей для алканов или спиртов.

10 Азот можно отделить от природного газа (или других потоков, содержащих алканы/органические соединения), используя адсорбент и/или мембрану, содержащие цеолит ITQ-55. Адсорбцию можно выполнять, используя любой подходящий способ, такой как способ короткоциклового адсорбции. Для разделения путем адсорбции природный газ (или другой поток, содержащий алканы/органические соединения), который также

15 содержит азот, можно подвергнуть воздействию адсорбирующей структуры.

Поверхность адсорбирующей структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текучие среды, которые поступают в адсорбирующую структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры, дефекты в кристаллической структуре

20 ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволять некоторым текучим средам поступать в адсорбирующую структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в адсорбирующую структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

25 Аналогично, для отделения путем просачивания через мембрану природный газ (или другой поток, содержащий алканы/органические соединения), который также содержит азот, можно подвергнуть воздействию мембранной структуры. Поверхность мембранной структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким

30 образом, что текучие среды, которые поступают в мембранную структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текучим средам поступать в мембранную структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в мембранную структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-

35 55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

В течение процесса разделения текучую среду, содержащую природный газ (или другие углеводородные или органические компоненты) и азот, можно подвергнуть воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. Благодаря кинетическому

40 диаметру и/или сродству азота к ITQ-55, азот может преимущественно поступать в адсорбирующую или мембранную структуру по сравнению с метаном или другими органическими соединениями. Это может обеспечить селективность по азоту относительно метана или другого органического соединения либо для адсорбции, либо для разделения посредством мембраны, составляющую по меньшей мере примерно 5,

45 или по меньшей мере примерно 10, или по меньшей мере примерно 20, или по меньшей мере примерно 30.

В некоторых случаях адсорбционное или мембранное разделение можно выполнять при температуре ниже 300 К, например, 275 К или менее, или 250 К или менее, или 225

К или менее, или 200 К или менее. Это может усилить селективность ITQ-55 для выполнения разделения, а также потенциально увеличить способность адсорбирующей структуры удерживать азот. В некоторых случаях выполнение разделения при низкой температуре также может иметь преимущества, если обеспечить конденсацию воды из

5 текучей среды до того, как текучую среду подвергают воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. В некоторых случаях низкотемпературное разделение можно выполнять при любом подходящем давлении, например, давлении 100 МПа абс. (1000 бар) или менее. Следует отметить, что при этих условиях разделения отделяемая текучая среда может в некоторых случаях соответствовать жидкости.

10 В качестве другого варианта, разделение можно выполнять при температуре, составляющей от примерно 270 К до примерно 375 К и при давлении примерно 70 МПа абс. (700 бар) или менее, или примерно 50 МПа абс. (500 бар) или менее, или примерно 30 МПа абс. (300 бар) или менее, или примерно 10 МПа абс. (100 бар) или менее. При этих условиях проникновение метана или других органических соединений можно

15 понизить, минимизировать или, возможно, устранить. Минимизированное проникновение метана или других органических соединений в адсорбирующую структуру или мембранную структуру может облегчить выполнение разделения с высокой селективностью.

В качестве еще одного варианта, разделение можно выполнять при температуре

20 выше примерно 270 К, или выше примерно 325 К, или выше примерно 375 К, например, вплоть до примерно 600 К или более. Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при давлении более примерно 10 МПа абс. (100 бар), или более примерно 30 МПа абс. (300 бар), или более примерно 50 МПа абс. (500 бар), или более примерно 70 МПа абс. (700 бар), например, вплоть до примерно 150 МПа абс. (1500

25 бар). Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при любом сочетании температуры и давления в интервалах, указанных в этом абзаце. При этих условиях часть метана или другого органического соединения может поступать в адсорбирующую структуру или мембранную структуру, однако разделение можно выполнять с описанной выше селективностью.

30 Пример возможного применения 2. Отделение  $\text{CO}_2$  от метана, природного газа и других углеводородов

Далее представлен пример возможного применения. Месторождения природного газа часто могут содержать  $\text{CO}_2$  в качестве компонента состава газа.  $\text{CO}_2$  в общем не

35 вреден для многих областей применения природного газа, однако  $\text{CO}_2$  может действовать как разбавитель, понижая качество топлива из сырьевого природного газа. Также, для некоторых источников природного газа  $\text{CO}_2$  может присутствовать из-за закачивания  $\text{CO}_2$  в углеводородное месторождение в качестве компонента, используемого в способе повышения нефтеотдачи пласта. Таким образом, может быть

40 предпочтительно уменьшить или минимизировать содержание  $\text{CO}_2$  в сырьевом природном газе. Следует отметить, что природный газ обычно может содержать существенную долю метана, наряду с множеством других низших углеводородов ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ ). Таким образом, описанные в данном документе способы отделения  $\text{CO}_2$  от

45 природного газа также могут быть пригодны в более широком смысле для отделения  $\text{CO}_2$  от метана, этана и других органических соединений, содержащих три или более тяжелых атомов. Эти технологии также могут подходить для отделения  $\text{CO}_2$  от этилена и/или ацетилена, хотя селективности могут отличаться от селективностей для алканов

или спиртов.

CO<sub>2</sub> можно отделить от природного газа (или других потоков, содержащих алканы/ органические соединения), используя адсорбент и/или мембрану, содержащие цеолит ITQ-55. Адсорбцию можно выполнять, используя любой подходящий способ, такой как способ короткоциклового адсорбции. Для разделения путем адсорбции природный газ (или другой поток, содержащий алканы/органические соединения), который также содержит CO<sub>2</sub>, можно подвергнуть воздействию адсорбирующей структуры.

Поверхность адсорбирующей структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текущие среды, которые поступают в адсорбирующую структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры, дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текущим средам поступать в адсорбирующую структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текущих сред, поступающих в адсорбирующую структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

Аналогично, для отделения путем просачивания через мембрану природный газ (или другой поток, содержащий алканы/органические соединения), который также содержит CO<sub>2</sub>, можно подвергнуть воздействию мембранной структуры. Поверхность мембранной структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текущие среды, которые поступают в мембранную структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры, дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текущим средам поступать в мембранную структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текущих сред, поступающих в мембранную структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

В течение процесса разделения текущую среду, содержащую природный газ (или другие углеводородные или органические компоненты) и CO<sub>2</sub>, можно подвергнуть воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. Благодаря кинетическому диаметру и/или сродству CO<sub>2</sub> к ITQ-55, CO<sub>2</sub> может преимущественно поступать в адсорбирующую или мембранную структуру по сравнению с метаном или другими органическими соединениями. Это может обеспечить селективность по CO<sub>2</sub> относительно метана или других органических соединений либо для адсорбции, либо для разделения посредством мембраны, составляющую по меньшей мере примерно 5, или по меньшей мере примерно 10, или по меньшей мере примерно 20, или по меньшей мере примерно 30.

В некоторых случаях адсорбционное или мембранное разделение можно выполнять при температуре ниже 300 К, например, 275 К или менее, или 250 К или менее, или 225 К или менее, или 200 К или менее. Это может повысить селективность ITQ-55 для выполнения разделения, а также потенциально увеличить способность адсорбирующей структуры удерживать CO<sub>2</sub>. В некоторых случаях выполнение разделения при низкой температуре также может иметь преимущества, если обеспечивать конденсацию воды из текущей среды до того, как текущую среду подвергают воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. В некоторых случаях низкотемпературное разделение можно выполнять при любом подходящем давлении, например, давлении 100 МПа



абс. (1000 бар) или менее. Следует отметить, что при этих условиях разделения отделяемая текучая среда может в некоторых случаях соответствовать жидкости.

В качестве другого варианта, разделение можно выполнять при температуре, составляющей от примерно 270 К до примерно 375 К и при давлении примерно 70 МПа абс. (700 бар) или менее, или примерно 50 МПа абс. (500 бар) или менее, или примерно 30 МПа абс. (300 бар) или менее, или примерно 10 МПа абс. (100 бар) или менее. При этих условиях проникновение метана или других органических соединений можно понизить, минимизировать или, возможно, устранить. Минимизированное проникновение метана или других органических соединений в адсорбирующую структуру или мембранную структуру может облегчить выполнение разделения с высокой селективностью.

В качестве еще одного варианта, разделение можно выполнять при температуре выше примерно 270 К, или выше примерно 325 К, или выше примерно 375 К, например, вплоть до примерно 600 К или более. Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при давлении более примерно 10 МПа абс. (100 бар), или более примерно 30 МПа абс. (300 бар), или более примерно 50 МПа абс. (500 бар), или более примерно 70 МПа абс. (700 бар), например, вплоть до примерно 150 МПа абс. (1500 бар). Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при любом сочетании температуры и давления в интервалах, указанных в этом абзаце. При этих условиях некоторая часть метана или другого органического соединения может проникать в адсорбирующую структуру или мембранную структуру, однако разделение можно выполнять с описанной выше селективностью.

### Пример возможного применения 3. Разделения синтез-газа

Далее представлен пример возможного применения. Синтез-газ обычно относится к газовой смеси, содержащей сочетание  $H_2$ , CO,  $CO_2$  и  $H_2O$ . В некоторых случаях синтез-газ иногда относится по меньшей мере к двум из  $H_2$ , CO,  $CO_2$  и  $H_2O$  или по меньшей мере к трем из  $H_2$ , CO,  $CO_2$  и  $H_2O$ . В некоторых случаях поток синтез-газа также может содержать один или более других компонентов, таких как  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  и/или другие низшие углеводороды. Для по меньшей мере некоторых областей применения синтез-газа может быть предпочтительным уменьшить или минимизировать содержание компонентов, отличных от  $H_2$ , CO,  $CO_2$  и  $H_2O$ . Дополнительно или альтернативно, в некоторых аспектах может быть предпочтительно отделить один или более компонентов синтез-газа от оставшейся части потока синтез-газа. Например, может потребоваться отделить водород от синтез-газа для использования в качестве топлива, или отделить  $CO_2$  от синтез-газа, так чтобы  $CO_2$  можно было использовать и/или изолировать.

Водород можно отделить от синтез-газа (и, при необходимости, от других компонентов, присутствующих в потоке синтез-газа, таких как  $N_2$  или  $CH_4$ ), используя адсорбент и/или мембрану, содержащие цеолит ITQ-55. Адсорбцию можно выполнять, используя любой подходящий способ, такой как способ короткоциклового адсорбции. Для разделения путем адсорбции поток синтез-газа можно подвергнуть воздействию адсорбирующей структуры. Поверхность адсорбирующей структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текучие среды, которые поступают в адсорбирующую структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текучим средам поступать в адсорбирующую структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в

адсорбирующую структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

Аналогично, для отделения водорода путем просачивания через мембрану поток синтез-газа можно подвергнуть воздействию мембранной структуры. Поверхность мембранной структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текучие среды, которые поступают в мембранную структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текучим средам поступать в мембранную структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в мембранную структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

В течение процесса разделения текучую среду, содержащую синтез-газ, можно подвергнуть воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. Благодаря кинетическому диаметру и/или сродству водорода к ITQ-55, водород может преимущественно поступать в адсорбирующую или мембранную структуру по сравнению с другими компонентами синтез-газа. Это может обеспечить селективность для водорода по сравнению с другими компонентами синтез-газа либо для адсорбции, либо для разделения посредством мембраны, составляющую по меньшей мере примерно 5, или по меньшей мере 10, или по меньшей мере примерно 20, или по меньшей мере примерно 30.

Другим вариантом может быть отделение CO<sub>2</sub> от синтез-газа с использованием адсорбента и/или мембраны, содержащие цеолит ITQ-55. По отношению к другим компонентам синтез-газа CO<sub>2</sub> может быть компонентом, который преимущественно не адсорбируется, так что продукт с повышенной концентрацией CO<sub>2</sub> может быть частью потока, который не адсорбируется. Адсорбцию можно выполнять, используя любой подходящий тип способа, такой как способ короткоциклового адсорбции. Для разделения путем адсорбции поток синтез-газа можно подвергнуть воздействию адсорбирующей структуры. Поверхность адсорбирующей структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текучие среды, которые поступают в адсорбирующую структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры, дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текучим средам поступать в адсорбирующую структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в адсорбирующую структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

Аналогично, для отделения CO<sub>2</sub> с использованием мембраны, поток синтез-газа можно подвергнуть воздействию мембраны. Так как другие компоненты синтез-газа могут обычно преимущественно поступать в мембрану, состоящую из ITQ-55, поток, обогащенный CO<sub>2</sub>, может соответствовать ретентату мембранного разделения.

Поверхность мембранной структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текучие среды, которые поступают в мембранную структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от

адсорбирующей структуры, дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текучим средам поступать в мембранную структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в мембранную структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

В течение процесса разделения текучую среду, содержащую синтез-газ, можно подвергнуть воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. Из-за кинетического диаметра и/или сродства  $\text{CO}_2$  к ITQ-55 по сравнению с другими компонентами синтез-газа,  $\text{CO}_2$  может преимущественно не поступать в адсорбирующую или мембранную структуру по сравнению с другими компонентами синтез-газа. Это может обеспечить селективность для  $\text{CO}_2$  по сравнению с другими компонентами синтез-газа либо для адсорбции, либо для разделения посредством мембраны, составляющую по меньшей мере примерно 5, или по меньшей мере примерно 10, или по меньшей мере примерно 20, или по меньшей мере примерно 30. Следует отметить, что поток синтез-газа, который дополнительно содержит компоненты, отличные от синтез-газа, такие как  $\text{N}_2$  или  $\text{CH}_4$ , можно предпочтительно подвергать двум стадиям разделения. На первой стадии можно отделить  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$  от оставшихся компонентов синтез-газа в качестве не адсорбирующегося потока или потока ретентата. Затем, на второй стадии разделения, можно использовать преимущество повышенного сродства  $\text{CO}_2$  к ITQ-55 относительно  $\text{N}_2$  и/или  $\text{CH}_4$  для образования обогащенного адсорбированного потока или потока пермеата.

В некоторых случаях адсорбционное или мембранное разделение можно выполнять при температуре ниже 300 К, например, 275 К или менее, или 250 К или менее, или 225 К или менее, или 200 К или менее. Это может повысить селективность ITQ-55 для выполнения разделения, а также потенциально увеличить способность адсорбирующей структуры удерживать водород и/или  $\text{CO}_2$ . В некоторых случаях выполнение разделения при низкой температуре также может иметь преимущества, если обеспечить конденсацию воды из текучей среды до того, как текучую среду подвергают воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. В некоторых случаях низкотемпературное разделение можно выполнять при любом подходящем давлении, например, давлении 100 МПа абс. (1000 бар) или менее. Следует отметить, что при этих условиях разделения отделяемая текучая среда может в некоторых случаях соответствовать жидкости.

В качестве другого варианта, разделение можно выполнять при температуре, составляющей от примерно 270 К до примерно 375 К и при давлении примерно 70 МПа абс. (700 бар) или менее, или примерно 50 МПа абс. (500 бар) или менее, или примерно 30 МПа абс. (300 бар) или менее, или примерно 10 МПа абс. (100 бар) или менее. При этих условиях проникновение метана или других органических соединений можно понизить, минимизировать или, возможно, устранить. Минимизированное проникновение метана или других органических соединений в адсорбирующую структуру или мембранную структуру может облегчить выполнение разделения с высокой селективностью.

В качестве еще одного варианта, разделение можно выполнять при температуре выше примерно 270 К, или выше примерно 325 К, или выше примерно 375 К, например, вплоть до примерно 600 К или более. Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при давлении более примерно 10 МПа абс. (100 бар), или более

примерно 30 МПа абс. (300 бар), или более примерно 50 МПа абс. (500 бар), или более примерно 70 МПа абс. (700 бар), например, вплоть до примерно 150 МПа абс. (1500 бар). Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при любом сочетании температуры и давления в интервалах, указанных в этом абзаце. При этих условиях некоторая часть метана или другого органического соединения может поступать в адсорбирующую структуру или мембранную структуру, однако разделение можно выполнять с описанной выше селективностью.

#### Пример возможного применения 4. Отделение $O_2$ от $N_2$

Далее представлен пример возможного применения. Промышленно важным видом разделения является отделение  $O_2$  от  $N_2$ . При этом для некоторых реакций в качестве сырья можно использовать воздух, во многих случаях может потребоваться поток, либо обогащенный, либо обедненный кислородом по отношению к воздуху. Помимо отделения кислорода от азота с исходным потоком воздуха, такое отделение можно в общем выполнять на других потоках, содержащих как кислород, так и азот.

Азот можно отделить от кислорода, используя адсорбент и/или мембрану, содержащие цеолит ITQ-55. Адсорбцию можно выполнять, используя любой подходящий способ, такой как способ короткоциклового адсорбции. Для разделения путем адсорбции поток, который содержит азот и кислород можно подвергнуть воздействию адсорбирующей структуры. Кислород в общем может иметь меньший кинетический диаметр и/или более высокое сродство к ITQ-55, так что полагают, что кислород может преимущественно поступать в пористую структуру цеолита ITQ-55. Поверхность адсорбирующей структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текучие среды, которые поступают в адсорбирующую структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры, дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текучим средам поступать в адсорбирующую структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в адсорбирующую структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

Аналогично, для отделения путем просачивания через мембрану поток, который содержит азот и кислород, можно подвергнуть воздействию мембранной структуры. Поверхность мембранной структуры может состоять из цеолита ITQ-55 и/или включать цеолит ITQ-55 таким образом, что текучие среды, которые поступают в мембранную структуру, могут поступать путем прохождения через поры ITQ-55. В зависимости от адсорбирующей структуры, дефекты в кристаллической структуре ITQ-55 и/или дефекты между кристаллами могут позволить некоторым текучим средам поступать в мембранную структуру без прохождения через ITQ-55. Из-за таких дефектов менее 100% текучих сред, поступающих в мембранную структуру, могут проходить через кристаллы ITQ-55, например, по меньшей мере примерно 90 об. %, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%.

В течение процесса разделения текучую среду, содержащую кислород и азот, можно подвергнуть воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. Исходя из относительных кинетических диаметров и/или относительного сродства кислорода и азота к ITQ-55, полагают, что кислород может преимущественно поступать в адсорбирующую или мембранную структуру по сравнению с азотом. Это может обеспечить селективность либо для кислорода, либо для азота (в зависимости от потока продукта, который соответствует требуемому выходу), либо для адсорбции или

разделения посредством мембраны, составляющую по меньшей мере примерно 5, или по меньшей мере примерно 10, или по меньшей мере примерно 20, или по меньшей мере примерно 30.

В некоторых случаях адсорбционное или мембранное разделение можно выполнять при температуре ниже 300 К, например, 275 К или менее, или 250 К или менее, или 225 К или менее, или 200 К или менее. Это может усилить селективность ИТQ-55 для выполнения разделения, а также потенциально увеличить способность адсорбирующей структуры удерживать азот. В некоторых случаях выполнение разделения при низкой температуре также может извлекать пользу из обеспечения конденсации воды вне текучей среды до того, как текучую среду подвергают воздействию адсорбирующей или мембранной структуры. В некоторых случаях низкотемпературное разделение можно выполнять при любом подходящем давлении, например, давлении 100 МПа абс. (1000 бар) или менее. Следует отметить, что при этих условиях разделения отделяемая текучая среда может в некоторых случаях соответствовать жидкости.

В качестве другого варианта, разделение можно выполнять при температуре, составляющей от примерно 270 К до примерно 375 К и при давлении примерно 70 МПа абс. (700 бар) или менее, или примерно 50 МПа абс. (500 бар) или менее, или примерно 30 МПа абс. (300 бар) или менее, или примерно 10 МПа абс. (100 бар) или менее. При этих условиях проникновение метана или других органических соединений можно понизить, минимизировать или, возможно, устранить. Минимизированное проникновение метана или других органических соединений в адсорбирующую структуру или мембранную структуру может облегчить выполнение разделения с высокой селективностью.

В качестве еще одного варианта, разделение можно выполнять при температуре выше примерно 270 К, или выше примерно 325 К, или выше примерно 375 К, например, вплоть до примерно 600 К или более. Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при давлении более примерно 10 МПа абс. (100 бар), или более примерно 30 МПа абс. (300 бар), или более примерно 50 МПа абс. (500 бар), или более примерно 70 МПа абс. (700 бар), например, вплоть до примерно 150 МПа абс. (1500 бар). Дополнительно или альтернативно, разделение можно выполнять при любом сочетании температуры и давления в интервалах, указанных в этом абзаце. При этих условиях некоторая часть метана или другого органического соединения может поступать в адсорбирующую структуру или мембранную структуру, однако разделение можно выполнять с описанной выше селективностью.

Пример возможного применения 5. Хранение углеводов и/или низших органических соединений

Далее представлен пример возможного применения. Хотя способ хранения углеводов можно реализовать, используя поток, содержащий множество компонентов, для ясности описания этот пример возможного применения описывает хранение при использовании однокомпонентного потока.

В некоторых воплощениях хранение углеводов в адсорбирующей структуре, содержащей ИТQ-55, можно выполнять путем начальной адсорбции в ИТQ-55 при повышенной температуре и/или давлении. Подходящие для хранения соединения могут включать, но не ограничены перечисленным, метан, этан, этилен, формальдегид, метанол, диметиловый эфир и их сочетания.

В течение стадии начальной адсорбции компонент текучей среды может адсорбироваться в адсорбирующей структуре. Условия в течение адсорбции могут включать, например, а) температуру, составляющую по меньшей мере примерно 325

К, или по меньшей мере примерно 375 К, или по меньшей мере примерно 425 К, или по меньшей мере примерно 475 К, б) давление, составляющее по меньшей мере примерно 10 МПа абс. (100 бар), или меньшей мере примерно 30 МПа абс. (300 бар), или меньшей мере примерно 50 МПа абс. (500 бар), или меньшей мере примерно 70 МПа абс. (700 бар), или в) сочетание этих условий. Не связывая себя какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что повышенная температура и/или давление могут обеспечить введение повышенного количества органического компонента в адсорбирующую структуру.

После загрузки адсорбирующей структуры температуру и/или давление можно понизить. В воплощениях, в которых загрузку адсорбирующей структуры выполняют при повышенном давлении, давление можно понизить до примерно 10 МПа абс. (100 бар) или менее, или примерно 1 МПа абс. (10 бар) или менее, или примерно 0,2 МПа абс. (2 бар) или менее, или примерно 0,1 МПа абс. (1 бар) или менее. В воплощениях, в которых загрузку адсорбирующей структуры выполняют при повышенной температуре, температуру можно понизить до примерно 325 К или менее, или примерно 300 К или менее, или примерно 275 К или менее, или примерно 250 К или менее, или примерно 225 К или менее, или примерно 200 К или менее. В воплощениях, в которых как температура, так и давление являются повышенными в течение загрузки, в некоторых случаях можно сперва понизить температуру, а затем можно понизить давление. После понижения температуры и/или давления может происходить частичная десорбция адсорбированного компонента. Однако, в условиях пониженной температуры и/или давления, часть компонента может оставаться кинетически захваченной адсорбирующей структурой. Это может позволить адсорбирующей структуре удерживать некоторое количество компонента текучей среды внутри адсорбирующей структуры, даже если атмосфера вне адсорбента может более не содержать адсорбированный компонент. Загрузка, удерживаемая внутри адсорбента, может соответствовать процентной доле загрузки, которая была достигнута в течение адсорбции, например, по меньшей мере примерно 10 масс. % от загрузки в течение адсорбции, или по меньшей мере примерно 20 масс. %, или по меньшей мере примерно 30 масс. %, или по меньшей мере примерно 40 масс. %, или по меньшей мере примерно 50 масс. %, или по меньшей мере примерно 60 масс. %. Адсорбирующую структуру затем можно при необходимости транспортировать при условиях пониженной температуры и/или давления.

После хранения в течение требуемого срока температуру можно повысить, чтобы высвободить адсорбированный компонент из адсорбирующей структуры. Это может позволить хранить и при необходимости транспортировать при менее жестких условиях адсорбированный компонент, соответствующий топливу и/или возможному реагенту. Другими словами, температуру и/или давление, требуемые для хранения адсорбированного компонента в адсорбирующей структуре, можно понизить относительно условий, требуемых для хранения адсорбированного компонента в отсутствии адсорбирующей структуры.

#### Дополнительные воплощения разделения

Воплощение 1. Способ разделения текучих сред, включающий: пропускание входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды и второй компонент текучей среды, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, с образованием выходящего потока непринятой текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем потоке непринятой текучей среды меньше, чем молярное отношение

первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды; сбор выходящего потока непринятой текучей среды; образование выходящего потока адсорбированной текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем

5 потоке адсорбированной текучей среды больше, чем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды, и сбор выходящего потока адсорбированной текучей среды, где цеолит ITQ-55 имеет каркас из тетраэдрических атомов (Т), соединенных мостиками

10 Т атомами, при этом тетраэдрический атом определяют его соединениями с ближайшими Т атомами, как описано в следующей таблице:

15

20

25

30

35

40

45

## Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55

|    | Т атом | Соединен с         |
|----|--------|--------------------|
| 5  | T1     | T6, T7, T55, T73   |
|    | T2     | T3, T5, T9, T56    |
| 10 | T3     | T2, T7, T21, T27   |
|    | T4     | T8, T9, T58, T73   |
|    | T5     | T2, T8, T52, T59   |
| 15 | T6     | T1, T8, T53, T60   |
|    | T7     | T1, T3, T50, T61   |
|    | T8     | T4, T5, T6, T51    |
| 20 | T9     | T2, T4, T21, T63   |
|    | T10    | T15, T16, T64, T74 |
| 25 | T11    | T12, T14, T18, T65 |
|    | T12    | T11, T16, T30, T36 |
|    | T13    | T17, T18, T67, T74 |
| 30 | T14    | T11, T17, T43, T68 |
|    | T15    | T10, T17, T44, T69 |
|    | T16    | T10, T12, T41, T70 |
| 35 | T17    | T13, T14, T15, T42 |
|    | T18    | T11, T13, T30, T72 |
| 40 | T19    | T24, T25, T37, T73 |
|    | T20    | T21, T23, T27, T38 |
|    | T21    | T3, T9, T20, T25   |
| 45 | T22    | T26, T27, T40, T73 |
|    | T23    | T20, T26, T41, T70 |



|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T24 | T19, T26, T42, T71 |
|    | T25 | T19, T21, T43, T68 |
| 5  | T26 | T22, T23, T24, T69 |
|    | T27 | T3, T20, T22, T45  |
|    | T28 | T33, T34, T46, T74 |
| 10 | T29 | T30, T32, T36, T47 |
|    | T30 | T12, T18, T29, T34 |
|    | T31 | T35, T36, T49, T74 |
| 15 | T32 | T29, T35, T50, T61 |
|    | T33 | T28, T35, T51, T62 |
|    | T34 | T28, T30, T52, T59 |
| 20 | T35 | T31, T32, T33, T60 |
|    | T36 | T12, T29, T31, T54 |
|    | T37 | T19, T42, T43, T75 |
| 25 | T38 | T20, T39, T41, T45 |
|    | T39 | T38, T43, T57, T63 |
|    | T40 | T22, T44, T45, T75 |
| 30 | T41 | T16, T23, T38, T44 |
|    | T42 | T17, T24, T37, T44 |
|    | T43 | T14, T25, T37, T39 |
| 35 | T44 | T15, T40, T41, T42 |
|    | T45 | T27, T38, T40, T57 |
| 40 | T46 | T28, T51, T52, T76 |
|    | T47 | T29, T48, T50, T54 |
|    | T48 | T47, T52, T66, T72 |
| 45 | T49 | T31, T53, T54, T76 |
|    | T50 | T7, T32, T47, T53  |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T51 | T8, T33, T46, T53  |
|    | T52 | T5, T34, T46, T48  |
| 5  | T53 | T6, T49, T50, T51  |
|    | T54 | T36, T47, T49, T66 |
|    | T55 | T1, T60, T61, T75  |
| 10 | T56 | T2, T57, T59, T63  |
|    | T57 | T39, T45, T56, T61 |
|    | T58 | T4, T62, T63, T75  |
| 15 | T59 | T5, T34, T56, T62  |
|    | T60 | T6, T35, T55, T62  |
| 20 | T61 | T7, T32, T55, T57  |
|    | T62 | T33, T58, T59, T60 |
|    | T63 | T9, T39, T56, T58  |
| 25 | T64 | T10, T69, T70, T76 |
|    | T65 | T11, T66, T68, T72 |
|    | T66 | T48, T54, T65, T70 |
| 30 | T67 | T13, T71, T72, T76 |
|    | T68 | T14, T25, T65, T71 |
|    | T69 | T15, T26, T64, T71 |
| 35 | T70 | T16, T23, T64, T66 |
|    | T71 | T24, T67, T68, T69 |
|    | T72 | T18, T48, T65, T67 |
| 40 | T73 | T1, T4, T19, T22   |
|    | T74 | T10, T13, T28, T31 |
| 45 | T75 | T37, T40, T55, T58 |
|    | T76 | T46, T49, T64, T67 |

Воплощение 2. Способ разделения текучих сред, включающий: пропускание

входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды и второй компонент текучей среды, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, с образованием выходящего потока непринятой текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем потоке непринятой текучей среды меньше, чем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды; сбор выходящего потока непринятой текучей среды; образование выходящего потока адсорбированной текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем потоке адсорбированной текучей среды больше, чем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды, и сбор выходящего потока адсорбированной текучей среды, где цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии имеет рентгеновскую дифрактограмму, по меньшей мере, со значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными интенсивностями ( $I/I_0$ ):

**2 $\theta$  (градусы) $\pm$ 0,5 Интенсивность (I/I<sub>0</sub>)**

|    |      |    |
|----|------|----|
| 5  | 5,8  | w  |
|    | 7,7  | w  |
| 10 | 8,9  | w  |
| 15 | 9,3  | mf |
|    | 9,9  | w  |
| 20 | 10,1 | w  |
| 25 | 13,2 | m  |
|    | 13,4 | w  |
| 30 | 14,7 | w  |
| 35 | 15,1 | m  |
|    | 15,4 | w  |

40

45

|           |             |           |
|-----------|-------------|-----------|
|           | <b>15,5</b> | <b>w</b>  |
| <i>5</i>  |             |           |
|           | <b>17,4</b> | <b>m</b>  |
| <i>10</i> |             |           |
|           | <b>17,7</b> | <b>m</b>  |
| <i>15</i> |             |           |
|           | <b>19,9</b> | <b>m</b>  |
| <i>20</i> |             |           |
|           | <b>20,6</b> | <b>m</b>  |
| <i>25</i> |             |           |
|           | <b>21,2</b> | <b>f</b>  |
| <i>30</i> |             |           |
|           | <b>21,6</b> | <b>f</b>  |
| <i>35</i> |             |           |
|           | <b>22,0</b> | <b>f</b>  |
| <i>40</i> |             |           |
|           | <b>23,1</b> | <b>mf</b> |
| <i>45</i> |             |           |
|           | <b>24,4</b> | <b>m</b>  |
|           | <b>27,0</b> | <b>m</b>  |

где  $I_0$  является интенсивностью наиболее интенсивного пика, которой присваивают значение 100,

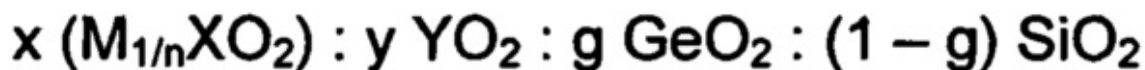
w является слабой относительной интенсивностью от 0 до 20%,

m является средней относительной интенсивностью от 20 до 40%,

f является сильной относительной интенсивностью от 40 до 60% и

mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

Воплощение 3. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором цеолит ITQ-55 имеет в обожженном состоянии и в отсутствии дефектов в его кристаллической матрице, проявляющихся путем присутствия силанолов, эмпирическую формулу



в которой

M выбран из  $H^+$ , по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом  $+n$  и смеси обоих,

X является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +3,

Y является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +4, отличным от Si,

x имеет значение от 0 до 0,2, оба граничных значения включены,

y имеет значение от 0 до 0,1, оба граничных значения включены,

g имеет значение от 0 до 0,5, оба граничных значения включены.

Воплощение 4. Способ по воплощению 3, в котором x имеет значение по существу ноль, y имеет значение по существу ноль и g имеет значение по существу ноль.

Воплощение 5. Способ по воплощению 3, в котором а) x имеет значение больше ноля, б) y имеет значение больше ноля, в) g имеет значение больше ноля или г) сочетание этого.

Воплощение 6. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором образование выходящего потока адсорбированной текучей среды включает изменение температуры и/или давления адсорбента.

Воплощение 7. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором образование выходящего потока адсорбированной текучей среды включает пропускание потока текучей среды, содержащего третий компонент, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, причем по меньшей мере часть третьего компонента адсорбируется адсорбентом, содержащим цеолит ITQ-55.

Воплощение 8. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором пропускание входящего потока текучей среды через адсорбент включает пропускание входящего потока текучей среды через адсорбент в сосуде короткоциклового адсорбции.

Воплощение 9. Способ по воплощению 8, в котором пропускание входящего потока текучей среды через адсорбент включает пропускание входящего потока текучей среды через адсорбент при условиях адсорбции при переменном давлении, условиях адсорбции при переменной температуре, условиях адсорбции при переменном давлении с частым циклом или их сочетании.

Воплощение 10. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором входящий поток текучей среды пропускают через адсорбент при условиях, эффективных для выполнения кинетического отделения первого компонента от второго компонента, при условиях, эффективных для выполнения равновесного отделения первого компонента от второго компонента, или их сочетании.

Воплощение 11. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором

адсорбент имеет менее примерно 20% объема открытых пор в порах, имеющих диаметр

5  
более примерно 20 А и менее примерно  
10

1 мкм.

Воплощение 12. Способ разделения текучих сред, включающий: пропускание  
15 входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды и  
второй компонент текучей среды, через мембрану, содержащую частицы  
кристаллического цеолита ITQ-55, с образованием получаемого потока пермеата текучей  
среды и получаемого потока непринятой текучей среды, причем молярное отношение  
20 первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в получаемом  
потоке пермеата текучей среды больше отношения первого компонента текучей среды  
ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды, молярное  
отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды  
в получаемом потоке непринятой текучей среды меньше отношения первого компонента  
25 текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей  
среды, где тетраэдрический атом определяют его соединением с ближайшими Т атомами,  
как описано в следующей таблице:

**Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55**

**Т атом      Соединен с**

**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 |
| 5  | T13 | T17, T18, T67, T74 |
|    | T14 | T11, T17, T43, T68 |
|    | T15 | T10, T17, T44, T69 |
| 10 | T16 | T10, T12, T41, T70 |
|    | T17 | T13, T14, T15, T42 |
|    | T18 | T11, T13, T30, T72 |
| 15 | T19 | T24, T25, T37, T73 |
|    | T20 | T21, T23, T27, T38 |
|    | T21 | T3, T9, T20, T25   |
| 20 | T22 | T26, T27, T40, T73 |
|    | T23 | T20, T26, T41, T70 |
|    | T24 | T19, T26, T42, T71 |
| 25 | T25 | T19, T21, T43, T68 |
|    | T26 | T22, T23, T24, T69 |
|    | T27 | T3, T20, T22, T45  |
| 30 | T28 | T33, T34, T46, T74 |
|    | T29 | T30, T32, T36, T47 |
|    | T30 | T12, T18, T29, T34 |
| 35 | T31 | T35, T36, T49, T74 |
|    | T32 | T29, T35, T50, T61 |
|    | T33 | T28, T35, T51, T62 |
| 40 | T34 | T28, T30, T52, T59 |
|    | T35 | T31, T32, T33, T60 |
| 45 | T36 | T12, T29, T31, T54 |
|    | T37 | T19, T42, T43, T75 |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T38 | T20, T39, T41, T45 |
|    | T39 | T38, T43, T57, T63 |
| 5  | T40 | T22, T44, T45, T75 |
|    | T41 | T16, T23, T38, T44 |
|    | T42 | T17, T24, T37, T44 |
| 10 | T43 | T14, T25, T37, T39 |
|    | T44 | T15, T40, T41, T42 |
|    | T45 | T27, T38, T40, T57 |
| 15 | T46 | T28, T51, T52, T76 |
|    | T47 | T29, T48, T50, T54 |
|    | T48 | T47, T52, T66, T72 |
| 20 | T49 | T31, T53, T54, T76 |
|    | T50 | T7, T32, T47, T53  |
|    | T51 | T8, T33, T46, T53  |
| 25 | T52 | T5, T34, T46, T48  |
|    | T53 | T6, T49, T50, T51  |
|    | T54 | T36, T47, T49, T66 |
| 30 | T55 | T1, T60, T61, T75  |
|    | T56 | T2, T57, T59, T63  |
| 35 | T57 | T39, T45, T56, T61 |
|    | T58 | T4, T62, T63, T75  |
|    | T59 | T5, T34, T56, T62  |
| 40 | T60 | T6, T35, T55, T62  |
|    | T61 | T7, T32, T55, T57  |
|    | T62 | T33, T58, T59, T60 |
| 45 | 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

T 76 T46, T40, T64, T67

Воплощение 13. Способ разделения текучих сред, включающий: пропускание

входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды и второй компонент текучей среды, через мембрану, содержащую частицы кристаллического цеолита ITQ-55, с образованием получаемого потока пермеата текучей среды и получаемого потока непринятой текучей среды, причем молярное отношение  
5 первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в получаемом потоке пермеата текучей среды больше отношения первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды, молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в получаемом потоке непринятой текучей среды меньше отношения первого компонента  
10 текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды, где цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии имеет рентгеновскую дифрактограмму, по меньшей мере, со значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными интенсивностями ( $I/I_0$ ):

15

20

25

30

35

40

45

|    | 2 $\theta$ (градусы) $\pm 0,5$ | Интенсивность (I/I <sub>0</sub> ) |
|----|--------------------------------|-----------------------------------|
|    | 5,8                            | w                                 |
| 5  | 7,7                            | w                                 |
|    | 8,9                            | w                                 |
| 10 | 9,3                            | mf                                |
|    | 9,9                            | w                                 |
|    | 10,1                           | w                                 |
| 15 | 13,2                           | m                                 |
|    | 13,4                           | w                                 |
| 20 | 14,7                           | w                                 |
|    | 15,1                           | m                                 |
|    | 15,4                           | w                                 |
| 25 | 15,5                           | w                                 |
|    | 17,4                           | m                                 |
| 30 | 17,7                           | m                                 |
|    | 19,9                           | m                                 |
| 35 | 20,6                           | m                                 |
|    | 21,2                           | f                                 |
|    | 21,6                           | f                                 |
| 40 | 22,0                           | f                                 |
|    | 23,1                           | mf                                |
| 45 | 24,4                           | m                                 |
|    | 27,0                           | m                                 |

где  $I_0$  является интенсивностью наиболее интенсивного пика, которой присваивают значение 100,

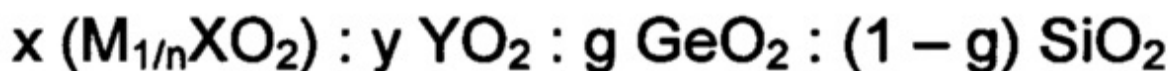
w является слабой относительной интенсивностью от 0 до 20%,

m является средней относительной интенсивностью от 20 до 40%,

f является сильной относительной интенсивностью от 40 до 60% и

mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

Воплощение 14. Способ по любому из воплощений 12 или 13, в котором цеолит ITQ-55 имеет в обожженном состоянии и в отсутствии дефектов в его кристаллической матрице, проявляющихся путем присутствия силанолов, эмпирическую формулу



в которой

M выбран из  $H^+$ , по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом +n и смеси обоих,

X является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +3,

Y является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +4, отличным от Si,

x имеет значение от 0 до 0,2, оба граничных значения включены,

y имеет значение от 0 до 0,1, оба граничных значения включены,

g имеет значение от 0 до 0,5, оба граничных значения включены.

Воплощение 15. Способ по воплощению 14, в котором x имеет значение по существу ноль, y имеет значение по существу ноль и g имеет значение по существу ноль.

Воплощение 16. Способ по воплощению 14, в котором а) x имеет значение больше ноля, б) y имеет значение больше ноля, в) g имеет значение больше ноля или г) сочетание этого.

Воплощение 17. Способ по любому из воплощений 12-16, в котором мембрана содержит частицы кристаллического цеолита ITQ-55, имеющие средний размер частиц от примерно 20 нм до примерно 1 мкм.

Воплощение 18. Способ по любому из воплощений 12-17, в котором частицы кристаллического цеолита ITQ-55 включают слой соприкасающихся частиц.

Воплощение 19. Способ по любому из воплощений 12-18, в котором частицы кристаллического цеолита ITQ-55 включают слой частиц кристаллического цеолита ITQ-55 на носителе.

Воплощение 20. Способ по воплощению 19, в котором носитель включает стекло, плавленый кварц, диоксид кремния, кремний, глину, металл, пористое стекло, спеченный пористый металл, диоксид титана, кордиерит или их сочетание.

Воплощение 21. Способ по любому из воплощений 19 или 20, в котором слой частиц кристаллического цеолита ITQ-55 на носителе включает частицы кристаллического цеолита ITQ-55 в состоящей из частиц матрице, причем пористая структура определяется промежутками между частицами, между кристаллами и между частицами и кристаллами.

Воплощение 22. Способ по любому из воплощений 12-21, в котором мембрана содержит по меньшей мере один слой из гибридного слоя и композиционного слоя.

Воплощение 23. Способ по любому из воплощений 12-22, дополнительно включающий обработку стороны пермеата мембраны отдувочным потоком.

Воплощение 24. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором второй компонент текучей среды представляет собой метан, этан, метанол, диметилловый эфир, органическое соединение, содержащее 3 или более тяжелых атомов, или их

сочетание.

Воплощение 25. Способ по воплощению 24, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  или их сочетание.

5 Воплощение 26. Способ по воплощению 25, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{CO}_2$  и второй компонент текучей среды представляет собой  $\text{CH}_4$ .

Воплощение 27. Способ по воплощению 26, в котором входящий поток текучей среды включает природный газ.

10 Воплощение 28. Способ по воплощению 24, в котором первый компонент текучей среды представляет собой этилен, ацетилен, формальдегид или их сочетание.

Воплощение 29. Способ по воплощению 24, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  или их сочетание.

15 Воплощение 30. Способ по воплощению 24, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , оксид серы или их сочетание, причем входящая текучая среда в некоторых случаях содержит топочный газ.

Воплощение 31. Способ по воплощению 24, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{N}_2$ , причем входящий поток текучей среды возможно включает поток природного газа.

20 Воплощение 32. Способ по воплощению 31, в котором входящий поток текучей среды пропускают через адсорбент при температуре от примерно 223 К до примерно 523 К, возможно по меньшей мере примерно 270 К.

25 Воплощение 33. Способ по воплощению 24, в котором первый компонент текучей среды представляет собой благородный газ, молекулярный галоген, галогеноводород или их сочетание.

Воплощение 34. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой метан, этилен, этан, метанол, диметиловый эфир или их сочетание.

30 Воплощение 35. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором второй компонент текучей среды представляет собой азот, причем первый компонент текучей среды является водородом, благородным газом, кислородом, оксидом азота,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , молекулярным галогеном, галогеноводородом или их сочетанием.

35 Воплощение 36. Способ по воплощению 35, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{CO}_2$ .

Воплощение 37. Способ по воплощению 36, в котором входящий поток текучей среды включает топочный газ.

Воплощение 38. Способ по воплощению 35, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{O}_2$ .

40 Воплощение 39. Способ по воплощению 26, в котором входящий поток текучей среды включает воздух.

Воплощение 40. Способ по воплощению 35, в котором молекулярный галоген или галогеноводород включает  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или их сочетание в качестве галогена.

45 Воплощение 41. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $\text{CO}_2$ , и второй компонент текучей среды включает один или более углеводов.

Воплощение 42. Способ по воплощению 29, в котором один или более углеводов представляет собой метан, этан, этилен или их сочетание.

Воплощение 43. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой этилен, и второй компонент текучей среды представляет собой этан, метан или их сочетание.

5 Воплощение 44. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой оксид азота, и второй компонент текучей среды представляет собой оксид серы.

Воплощение 45. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $H_2$ , и второй компонент текучей среды представляет собой оксид азота, оксид серы, углеводород, оксид углерода или  
10 их сочетание, при этом входящий поток текучей среды возможно включает синтез-газ.

Воплощение 46. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $H_2$ , и второй компонент текучей среды представляет собой  $H_2S$ ,  $NH_3$  или их сочетание.

15 Воплощение 47. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $H_2O$ , а второй компонент текучей среды является  $H_2$ .

Воплощение 48. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой He, Ne, Ar, Kr, и второй компонент  
20 текучей среды представляет собой  $N_2$ ,  $H_2O$ , CO,  $CO_2$ , углеводород или их сочетание.

Воплощение 49. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет метанол, диметиловый эфир или их сочетание.

25 Воплощение 50. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором второй компонент текучей среды представляет метанол, диметиловый эфир или их сочетание.

Воплощение 51. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой ацетилен, и второй компонент текучей среды представляет собой этилен, метан, этан или их сочетание.

30 Воплощение 52. Способ по воплощению 8 или 9, в котором входящий поток текучей среды включает природный газ.

Воплощение 53. Способ по воплощению 52, в котором входящий поток текучей среды пропускают через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, при давлении, составляющем от примерно 0,03 МПа абс. (примерно 5 фунтов на кв. дюйм абс.) до  
35 примерно 35 МПа абс. (примерно 5000 фунтов на кв. дюйм абс.), возможно по меньшей мере примерно 1,7 МПа абс. (примерно 250 фунтов на кв. дюйм абс.), или по меньшей мере примерно 3,4 МПа абс. (примерно 500 фунтов на кв. дюйм абс.), или по меньшей мере примерно 6,9 МПа абс. (примерно 1000 фунтов на кв. дюйм абс.).

40 Воплощение 54. Способ по любому из воплощений 52-53, в котором входящий поток текучей среды пропускают через адсорбент при температуре от примерно  $-18^{\circ}C$  до примерно  $399^{\circ}C$ , или примерно  $316^{\circ}C$  или менее, или примерно  $260^{\circ}C$  или менее.

Воплощение 55. Способ по любому из воплощений 52-54, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  или их сочетание.

45 Воплощение 56. Способ по любому из воплощений 52-54, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $N_2$  и/или  $H_2O$ .

Воплощение 57. Способ по любому из воплощений 52-54, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $N_2$ .



Воплощение 58. Способ по любому из воплощений 52-54, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $H_2O$ .

Воплощение 59. Способ по любому из воплощений 52-58, в котором второй компонент текучей среды представляет собой  $CH_4$ , углеводород, имеющий молекулярную массу выше, чем  $CH_4$ , или их сочетание.

Дополнительные воплощения хранения

Воплощение 1. Способ адсорбции и хранения текучих сред, включающий: пропускание входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, при первом давлении и первой температуре, поддержание адсорбента при втором давлении и второй температуре в течение срока хранения, образование выходящего потока адсорбированной текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды, и сбор выходящего потока адсорбированной текучей среды, где тетраэдрический атом определяют его соединением с ближайшими Т атомами, как описано в следующей таблице:

## Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55

|    |               |                           |
|----|---------------|---------------------------|
| 5  | <b>Т атом</b> | <b>Соединен с</b>         |
|    | <b>T1</b>     | <b>T6, T7, T55, T73</b>   |
| 10 | <b>T2</b>     | <b>T3, T5, T9, T56</b>    |
|    | <b>T3</b>     | <b>T2, T7, T21, T27</b>   |
| 15 | <b>T4</b>     | <b>T8, T9, T58, T73</b>   |
|    | <b>T5</b>     | <b>T2, T8, T52, T59</b>   |
|    | <b>T6</b>     | <b>T1, T8, T53, T60</b>   |
| 20 | <b>T7</b>     | <b>T1, T3, T50, T61</b>   |
|    | <b>T8</b>     | <b>T4, T5, T6, T51</b>    |
| 25 | <b>T9</b>     | <b>T2, T4, T21, T63</b>   |
|    | <b>T10</b>    | <b>T15, T16, T64, T74</b> |
| 30 | <b>T11</b>    | <b>T12, T14, T18, T65</b> |
|    | <b>T12</b>    | <b>T11, T16, T30, T36</b> |
|    | <b>T13</b>    | <b>T17, T18, T67, T74</b> |
| 35 | <b>T14</b>    | <b>T11, T17, T43, T68</b> |
|    | <b>T15</b>    | <b>T10, T17, T44, T69</b> |
| 40 | <b>T16</b>    | <b>T10, T12, T41, T70</b> |
|    | <b>T17</b>    | <b>T13, T14, T15, T42</b> |
| 45 | <b>T18</b>    | <b>T11, T13, T30, T72</b> |
|    | <b>T19</b>    | <b>T24, T25, T37, T73</b> |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T20 | T21, T23, T27, T38 |
|    | T21 | T3, T9, T20, T25   |
| 5  | T22 | T26, T27, T40, T73 |
|    | T23 | T20, T26, T41, T70 |
|    | T24 | T19, T26, T42, T71 |
| 10 | T25 | T19, T21, T43, T68 |
|    | T26 | T22, T23, T24, T69 |
|    | T27 | T3, T20, T22, T45  |
| 15 | T28 | T33, T34, T46, T74 |
|    | T29 | T30, T32, T36, T47 |
|    | T30 | T12, T18, T29, T34 |
| 20 | T31 | T35, T36, T49, T74 |
|    | T32 | T29, T35, T50, T61 |
|    | T33 | T28, T35, T51, T62 |
| 25 | T34 | T28, T30, T52, T59 |
|    | T35 | T31, T32, T33, T60 |
|    | T36 | T12, T29, T31, T54 |
| 30 | T37 | T19, T42, T43, T75 |
|    | T38 | T20, T39, T41, T45 |
|    | T39 | T38, T43, T57, T63 |
| 35 | T40 | T22, T44, T45, T75 |
|    | T41 | T16, T23, T38, T44 |
| 40 | T42 | T17, T24, T37, T44 |
|    | T43 | T14, T25, T37, T39 |
|    | T44 | T15, T40, T41, T42 |
| 45 | T45 | T27, T38, T40, T57 |
|    | T46 | T28, T51, T52, T76 |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T47 | T29, T48, T50, T54 |
|    | T48 | T47, T52, T66, T72 |
| 5  | T49 | T31, T53, T54, T76 |
|    | T50 | T7, T32, T47, T53  |
|    | T51 | T8, T33, T46, T53  |
| 10 | T52 | T5, T34, T46, T48  |
|    | T53 | T6, T49, T50, T51  |
|    | T54 | T36, T47, T49, T66 |
| 15 | T55 | T1, T60, T61, T75  |
|    | T56 | T2, T57, T59, T63  |
|    | T57 | T39, T45, T56, T61 |
| 20 | T58 | T4, T62, T63, T75  |
|    | T59 | T5, T34, T56, T62  |
|    | T60 | T6, T35, T55, T62  |
| 25 | T61 | T7, T32, T55, T57  |
|    | T62 | T33, T58, T59, T60 |
|    | T63 | T9, T39, T56, T58  |
| 30 | T64 | T10, T69, T70, T76 |
|    | T65 | T11, T66, T68, T72 |
|    | T66 | T48, T54, T65, T70 |
| 35 | T67 | T13, T71, T72, T76 |
|    | T68 | T14, T25, T65, T71 |
|    | T69 | T15, T26, T64, T71 |
| 40 | T70 | T16, T23, T64, T66 |
|    | T71 | T24, T67, T68, T69 |
|    | T72 | T18, T48, T65, T67 |
| 45 | T73 | T1, T4, T19, T22   |

**T74 T10, T13, T28, T31**

**T75 T37, T40, T55, T58**

**T76 T46, T49, T64, T67**

Воплощение 2. Способ адсорбции и хранения текучих сред, включающий: пропускание входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, при первом давлении и первой температуре, поддержание адсорбента при втором давлении и второй температуре в течение срока хранения, образование выходящего потока адсорбированной текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды, и сбор выходящего потока адсорбированной текучей среды, где цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии имеет рентгеновскую дифрактограмму, по меньшей мере, со значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными интенсивностями ( $I/I_0$ ):

**2 $\theta$  (градусы) $\pm$ 0,5 Интенсивность (I/I<sub>0</sub>)**

|    |      |    |
|----|------|----|
| 5  | 5,8  | w  |
|    | 7,7  | w  |
| 10 | 8,9  | w  |
| 15 | 9,3  | mf |
|    | 9,9  | w  |
| 20 | 10,1 | w  |
| 25 | 13,2 | m  |
|    | 13,4 | w  |
| 30 | 14,7 | w  |
| 35 | 15,1 | m  |
|    | 15,4 | w  |
| 40 | 15,5 | w  |
| 45 | 17,4 | m  |

|    |      |    |
|----|------|----|
| 5  | 17,7 | m  |
| 10 | 19,9 | m  |
| 15 | 20,6 | m  |
| 20 | 21,2 | f  |
| 25 | 21,6 | f  |
| 30 | 22,0 | f  |
| 35 | 23,1 | mf |
| 40 | 24,4 | m  |
| 45 | 27,0 | m  |

где  $I_0$  является интенсивностью наиболее интенсивного пика, которой присваивают значение 100,

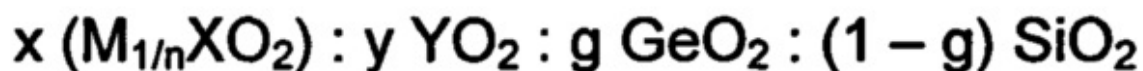
w является слабой относительной интенсивностью от 0 до 20%,

m является средней относительной интенсивностью от 20 до 40%,

f является сильной относительной интенсивностью от 40 до 60% и

mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

Воплощение 3. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором цеолит ITQ-55 имеет в обожженном состоянии и в отсутствии дефектов в его кристаллической матрице, проявляющихся путем присутствия силанолов, эмпирическую формулу



в которой

M выбран из  $H^+$ , по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом  $+n$  и смеси обоих,

X является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +3,

Y является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +4, отличным от Si,

x имеет значение от 0 до 0,2, оба граничных значения включены,

y имеет значение от 0 до 0,1, оба граничных значения включены,

g имеет значение от 0 до 0,5, оба граничных значения включены.

Воплощение 4. Способ по воплощению 3, в котором x имеет значение по существу ноль, y имеет значение по существу ноль и g имеет значение по существу ноль.

Воплощение 5. Способ по воплощению 3, в котором а) x имеет значение больше ноля, б) y имеет значение больше ноля, в) g имеет значение больше ноля или г) сочетание этого.

Воплощение 6. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором пропускание входящего потока текучей среды через адсорбент включает пропускание входящего потока текучей среды через адсорбент в сосуде короткоциклового адсорбции.

Воплощение 7. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первая температура и вторая температура являются одинаковыми, первое давление и второе давление являются одинаковыми, или сочетание этого.

Воплощение 8. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором образование выходящего потока адсорбированной текучей среды включает изменение второй температуры адсорбента.

Воплощение 9. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором образование выходящего потока адсорбированной текучей среды включает пропускание потока текучей среды, содержащего третий компонент, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, причем по меньшей мере часть третьего компонента адсорбируется на адсорбенте, содержащем цеолит ITQ-55.

Воплощение 10. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором адсорбент имеет менее примерно 20% объема открытых пор в порах, имеющих диаметр



5 более примерно



и менее примерно

10 1 мкм.

Воплощение 11. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором поддержание адсорбента при втором давлении и второй температуре в течение срока хранения включает помещение адсорбента в окружающую среду, имеющую парциальное  
15 давление первого компонента текучей среды, составляющее примерно 0,1 МПа абс. или менее.

Воплощение 12. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором входящий поток текучей среды дополнительно содержит второй компонент, при этом молярное отношение первого компонента ко второму компоненту в выходящем потоке  
20 адсорбированной текучей среды больше молярного отношения первого компонента ко второму компоненту во входящем потоке текучей среды.

Воплощение 13. Способ по воплощению 12, в котором второй компонент текучей среды представляет собой метан, этан, метанол, диметиловый эфир, органическое  
соединение, содержащее 3 или более тяжелых атома, или их сочетание.

Воплощение 14. Способ по воплощению 12, в котором первый компонент текучей  
25 среды представляет собой  $H_2$ , и второй компонент текучей среды представляет собой оксид азота, оксид серы, углеводород, оксид углерода или их сочетание, при этом входящий поток текучей среды возможно включает синтез-газ.

Воплощение 15. Способ по воплощению 12, в котором первый компонент текучей  
30 среды представляет собой  $H_2$ , и второй компонент текучей среды представляет собой  $H_2S$ ,  $NH_3$  или их сочетание.

Воплощение 16. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $CO_2$ ,  $H_2$  или их сочетание.

Воплощение 17. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой этилен, ацетилен, формальдегид  
35 или их сочетание.

Воплощение 18. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой благородный газ, молекулярный  
40 галоген, галогеноводород или их сочетание.

Воплощение 19. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором первый компонент текучей среды представляет собой метан, этилен, этан, метанол, диметиловый эфир или их сочетание.

Дополнительные каталитические воплощения

Воплощение 1. Способ превращения органических соединений, включающий:  
45 приведение входящего потока текучей среды, содержащего органическое соединение, в контакт катализатором, содержащим цеолит ITQ-55, при условиях, эффективных для превращения, с образованием превращенного органического соединения, причем

данное превращение катализируют катализатором, содержащим цеолит ITQ-55, где тетраэдрический атом определяют путем соединения с ближайшими Т атомами образом, описанным в следующей таблице:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55

|    |               |                           |
|----|---------------|---------------------------|
| 5  | <b>Т атом</b> | <b>Соединен с</b>         |
|    | <b>T1</b>     | <b>T6, T7, T55, T73</b>   |
|    | <b>T2</b>     | <b>T3, T5, T9, T56</b>    |
| 10 | <b>T3</b>     | <b>T2, T7, T21, T27</b>   |
|    | <b>T4</b>     | <b>T8, T9, T58, T73</b>   |
| 15 | <b>T5</b>     | <b>T2, T8, T52, T59</b>   |
|    | <b>T6</b>     | <b>T1, T8, T53, T60</b>   |
|    | <b>T7</b>     | <b>T1, T3, T50, T61</b>   |
| 20 | <b>T8</b>     | <b>T4, T5, T6, T51</b>    |
|    | <b>T9</b>     | <b>T2, T4, T21, T63</b>   |
| 25 | <b>T10</b>    | <b>T15, T16, T64, T74</b> |
|    | <b>T11</b>    | <b>T12, T14, T18, T65</b> |
|    | <b>T12</b>    | <b>T11, T16, T30, T36</b> |
| 30 | <b>T13</b>    | <b>T17, T18, T67, T74</b> |
|    | <b>T14</b>    | <b>T11, T17, T43, T68</b> |
| 35 | <b>T15</b>    | <b>T10, T17, T44, T69</b> |
|    | <b>T16</b>    | <b>T10, T12, T41, T70</b> |
|    | <b>T17</b>    | <b>T13, T14, T15, T42</b> |
| 40 | <b>T18</b>    | <b>T11, T13, T30, T72</b> |
|    | <b>T19</b>    | <b>T24, T25, T37, T73</b> |
| 45 | <b>T20</b>    | <b>T21, T23, T27, T38</b> |
|    | <b>T21</b>    | <b>T3, T9, T20, T25</b>   |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T22 | T26, T27, T40, T73 |
|    | T23 | T20, T26, T41, T70 |
| 5  | T24 | T19, T26, T42, T71 |
|    | T25 | T19, T21, T43, T68 |
|    | T26 | T22, T23, T24, T69 |
| 10 | T27 | T3, T20, T22, T45  |
|    | T28 | T33, T34, T46, T74 |
|    | T29 | T30, T32, T36, T47 |
| 15 | T30 | T12, T18, T29, T34 |
|    | T31 | T35, T36, T49, T74 |
|    | T32 | T29, T35, T50, T61 |
| 20 | T33 | T28, T35, T51, T62 |
|    | T34 | T28, T30, T52, T59 |
|    | T35 | T31, T32, T33, T60 |
| 25 | T36 | T12, T29, T31, T54 |
|    | T37 | T19, T42, T43, T75 |
|    | T38 | T20, T39, T41, T45 |
| 30 | T39 | T38, T43, T57, T63 |
|    | T40 | T22, T44, T45, T75 |
|    | T41 | T16, T23, T38, T44 |
| 35 | T42 | T17, T24, T37, T44 |
|    | T43 | T14, T25, T37, T39 |
|    | T44 | T15, T40, T41, T42 |
| 40 | T45 | T27, T38, T40, T57 |
|    | T46 | T28, T51, T52, T76 |
|    | T47 | T29, T48, T50, T54 |
| 45 | T48 | T47, T52, T66, T72 |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T49 | T31, T53, T54, T76 |
|    | T50 | T7, T32, T47, T53  |
| 5  | T51 | T8, T33, T46, T53  |
|    | T52 | T5, T34, T46, T48  |
|    | T53 | T6, T49, T50, T51  |
| 10 | T54 | T36, T47, T49, T66 |
|    | T55 | T1, T60, T61, T75  |
|    | T56 | T2, T57, T59, T63  |
| 15 | T57 | T39, T45, T56, T61 |
|    | T58 | T4, T62, T63, T75  |
|    | T59 | T5, T34, T56, T62  |
| 20 | T60 | T6, T35, T55, T62  |
|    | T61 | T7, T32, T55, T57  |
|    | T62 | T33, T58, T59, T60 |
| 25 | T63 | T9, T39, T56, T58  |
|    | T64 | T10, T69, T70, T76 |
|    | T65 | T11, T66, T68, T72 |
| 30 | T66 | T48, T54, T65, T70 |
|    | T67 | T13, T71, T72, T76 |
|    | T68 | T14, T25, T65, T71 |
| 35 | T69 | T15, T26, T64, T71 |
|    | T70 | T16, T23, T64, T66 |
| 40 | T71 | T24, T67, T68, T69 |
|    | T72 | T18, T48, T65, T67 |
|    | T73 | T1, T4, T19, T22   |
| 45 | T74 | T10, T13, T28, T31 |
|    | T75 | T37, T40, T55, T58 |

**T76****T46, T49, T64, T67**

5        Воплощение 2. Способ превращения органических соединений, включающий:  
приведение входящего потока текучей среды, содержащего органическое соединение,  
в контакт с катализатором, содержащим цеолит ITQ-55, при условиях, эффективных  
для превращения, с образованием превращенного органического соединения, причем  
данное превращение катализируют катализатором, содержащим цеолит ITQ-55, где  
10    цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии имеет рентгеновскую  
дифрактограмму, по меньшей мере, со значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными  
интенсивностями ( $I/I_0$ ):

15

20

25

30

35

40

45

**2 $\theta$  (градусы) $\pm 0,5$  Интенсивность (I/I<sub>0</sub>)**

|    |      |    |
|----|------|----|
| 5  | 5,8  | w  |
|    | 7,7  | w  |
| 10 | 8,9  | w  |
|    | 9,3  | mf |
| 15 | 9,9  | w  |
|    | 10,1 | w  |
| 20 | 13,2 | m  |
|    | 13,4 | w  |
| 25 | 14,7 | w  |
|    | 15,1 | m  |
| 30 | 15,4 | w  |
|    | 15,5 | w  |
|    | 17,4 | m  |
| 40 | 17,7 | m  |
|    | 19,9 | m  |
| 45 | 20,6 | m  |

|    |      |    |
|----|------|----|
| 5  | 21,2 | f  |
| 10 | 21,6 | f  |
| 15 | 22,0 | f  |
| 20 | 23,1 | mf |
| 25 | 24,4 | m  |
| 30 |      |    |
| 35 | 27,0 | m  |

где  $I_0$  является интенсивностью наиболее интенсивного пика, которой присваивают значение 100,

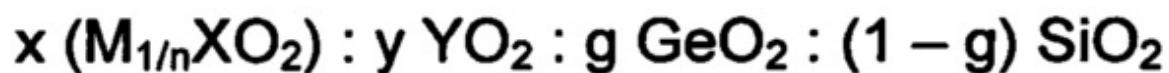
w является слабой относительной интенсивностью от 0 до 20%,

m является средней относительной интенсивностью от 20 до 40%,

f является сильной относительной интенсивностью от 40 до 60% и

mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

Воплощение 3. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором цеолит ITQ-55 имеет в обожженном состоянии и в отсутствии дефектов в его кристаллической матрице, проявляющихся путем присутствия силанолов, эмпирическую формулу



в которой



М выбран из  $H^+$ , по меньшей мере одного неорганического катиона с зарядом  $+n$  и смеси обоих,

Х является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +3,

У является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +4,

5 отличным от Si,

х имеет значение от 0 до 0,2, оба граничных значения включены,

у имеет значение от 0 до 0,1, оба граничных значения включены,

g имеет значение от 0 до 0,5, оба граничных значения включены.

10 Воплощение 4. Способ по воплощению 3, в котором х имеет значение по существу ноль, у имеет значение по существу ноль и g имеет значение по существу ноль.

Воплощение 5. Способ по воплощению 3, в котором Х выбирают из Al, Ga, B, Fe, Cr и их сочетаний, у имеет значение 0 и g имеет значение 0.

Воплощение 6. Способ по воплощению 5, в котором цеолит ITQ-55 содержит Si, O и Al.

15 Воплощение 7. Способ по воплощению 6, в котором отношение Si к Al составляет от примерно 10:1 до примерно 1000:1, возможно по меньшей мере примерно 100:1.

Воплощение 8. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором приведение входящего потока текучей среды в контакт с катализатором, содержащим цеолит ITQ-55, включает приведение входящего потока текучей среды в контакт с 20 частицами катализатора, содержащими цеолит ITQ-55.

Воплощение 9. Способ по воплощению 8, в котором входящий поток текучей среды приводят в контакт с частицами катализатора, содержащими цеолит ITQ-55, в реакторе с псевдоожиженным слоем или в лифт-реакторе.

Воплощение 10. Способ по воплощению 8 или 9, в котором частицы катализатора, 25 содержащие цеолит ITQ-55, дополнительно включают носитель, причем носитель включает диоксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликат, диоксид циркония, диоксид титана или их сочетание.

Воплощение 11. Способ по любому из воплощений 8-10, в котором частицы катализатора содержат металл Группы VI, металл Группы VIII или их сочетание.

30 Воплощение 12. Способ по любому из воплощений 8-11, в котором частицы катализатора дополнительно содержат цеолит, имеющий каркасную структуру, отличную от цеолита ITQ-55.

Воплощение 13. Способ по воплощению 12, в котором цеолит, имеющий каркасную структуру, отличную от цеолита ITQ-55, включает цеолит, имеющий каркасную 35 структуру MFI или FAU.

Воплощение 14. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором превращенное органическое соединение имеет более высокую молекулярную массу, чем органическое соединение, или превращенное органическое соединение имеет более низкую молекулярную массу, чем органическое соединение.

40 Воплощение 15. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором органическое соединение включает метанол, метан, диметиловый эфир, этилен, ацетилен или их сочетание.

Воплощение 16. Способ по воплощению 15, в котором входящее сырье дополнительно содержит  $O_2$ ,  $H_2O$  или их сочетание.

45 Воплощение 17. Способ по любому из воплощений 15 или 16, в котором превращенное органическое соединение включает этилен.

Воплощение 18. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором органическое соединение включает метанол, а превращенное органическое соединение

включает диметиловый эфир.

Воплощение 19. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором органическое соединение включает метанол, а превращенное органическое соединение включает олефин.

5 Воплощение 20. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором органическое соединение включает метанол, а превращенное органическое соединение включает C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> ароматическое соединение.

Воплощение 21. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором органическое соединение включает метан, а превращенное органическое соединение  
10 включает спирт, олефин, C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> ароматическое соединение или их сочетание.

Воплощение 22. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором входящее сырье приводят в контакт с катализатором, содержащим ITQ-55, в присутствии водорода.

15 Воплощение 23. Способ по воплощению 22, в котором органическое соединение включает серосодержащее соединение, а превращенное органическое соединение включает десульфированное органическое соединение.

Воплощение 24. Способ по любому из указанных выше воплощений, в котором приведение входящей текучей среды в контакт с катализатором, содержащим цеолит ITQ-55, включает: приведение входящей текучей среды в контакт с катализатором при  
20 условиях, включающих первую температуру и первое давление, и изменение условий до второй температуры и второго давления, чтобы привести по меньшей мере часть входящей текучей среды в контакт с катализатором при второй температуре и втором давлении, причем скорость диффузии органического соединения при второй температуре  
25 и втором давлении составляет примерно 50% или менее от скорости диффузии при первой температуре и первом давлении, или примерно 40% или менее, или примерно 30% или менее, или примерно 20% или менее, или примерно 10% или менее.

Воплощение 25. Способ по воплощению 24, в котором вторая температура является такой же, как первая температура.

30 Воплощение 26. Способ по воплощению 24, в котором вторая температура ниже первой температуры.

Воплощение 27. Способ по любому из воплощений 24-26, в котором первое давление составляет по меньшей мере примерно 10 МПа абс. (100 бар), а второе давление составляет примерно 5 МПа абс. (50 бар) или менее.

35 Дополнительные общие воплощения

Следующие воплощения подходят для объединения с любыми из описанных выше дополнительных воплощений разделения, дополнительных воплощений хранения или дополнительных воплощений катализа.

40 Воплощение 1. Способ по любому из описанных выше дополнительных воплощений разделения, дополнительных воплощений хранения и/или дополнительных воплощений катализа, в котором цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии имеет рентгеновскую дифрактограмму, по меньшей мере, со значениями угла 2θ (градусы) и относительными интенсивностями (I/I<sub>0</sub>):

45

**2 $\theta$  (градусы) $\pm$ 0,5 Интенсивность (I/I<sub>0</sub>)**

5                    **5,8                    w**

**7,7                    w**

10                   **8,9                    w**

15                   **9,3                    mf**

**9,9                    w**

20                   **10,1                  w**

25

30

35

40

45

|           |             |           |
|-----------|-------------|-----------|
|           | <b>13,2</b> | <b>m</b>  |
| <i>5</i>  | <b>13,4</b> | <b>w</b>  |
|           | <b>14,7</b> | <b>w</b>  |
| <i>10</i> | <b>15,1</b> | <b>m</b>  |
|           | <b>15,4</b> | <b>w</b>  |
| <i>15</i> | <b>15,5</b> | <b>w</b>  |
|           | <b>17,4</b> | <b>m</b>  |
| <i>20</i> | <b>17,7</b> | <b>m</b>  |
|           | <b>19,9</b> | <b>m</b>  |
| <i>25</i> | <b>20,6</b> | <b>m</b>  |
|           | <b>21,2</b> | <b>f</b>  |
| <i>30</i> | <b>21,6</b> | <b>f</b>  |
|           | <b>22,0</b> | <b>f</b>  |
| <i>35</i> | <b>23,1</b> | <b>mf</b> |
|           | <b>24,4</b> | <b>m</b>  |
| <i>40</i> | <b>27,0</b> | <b>m</b>  |
| <i>45</i> |             |           |

где  $I_0$  является интенсивностью наиболее интенсивного пика, которой присваивают значение 100,

w является слабой относительной интенсивностью от 0 до 20%,

m является средней относительной интенсивностью от 20 до 40%,

f является сильной относительной интенсивностью от 40 до 60% и

mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

Воплощение 2. Способ по любому из описанных выше дополнительных воплощений разделения, дополнительных воплощений хранения, дополнительных воплощений катализа и/или дополнительному общему воплощению 1, в котором ИТQ-55 имеет каркас из тетраэдрических атомов (Т), соединенных мостиковыми атомами, при этом тетраэдрический атом определяют соединениями с ближайшими Т атомами, как описано в следующей таблице:

## Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55

|    |        |                    |
|----|--------|--------------------|
| 5  | Т атом | Соединен с         |
|    | T1     | T6, T7, T55, T73   |
|    | T2     | T3, T5, T9, T56    |
| 10 | T3     | T2, T7, T21, T27   |
|    | T4     | T8, T9, T58, T73   |
|    | T5     | T2, T8, T52, T59   |
| 15 | T6     | T1, T8, T53, T60   |
|    | T7     | T1, T3, T50, T61   |
| 20 | T8     | T4, T5, T6, T51    |
|    | T9     | T2, T4, T21, T63   |
|    | T10    | T15, T16, T64, T74 |
| 25 | T11    | T12, T14, T18, T65 |
|    | T12    | T11, T16, T30, T36 |
|    | T13    | T17, T18, T67, T74 |
| 30 | T14    | T11, T17, T43, T68 |
|    | T15    | T10, T17, T44, T69 |
| 35 | T16    | T10, T12, T41, T70 |
|    | T17    | T13, T14, T15, T42 |
|    | T18    | T11, T13, T30, T72 |
| 40 | T19    | T24, T25, T37, T73 |
|    | T20    | T21, T23, T27, T38 |
| 45 | T21    | T3, T9, T20, T25   |
|    | T22    | T26, T27, T40, T73 |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T23 | T20, T26, T41, T70 |
|    | T24 | T19, T26, T42, T71 |
| 5  | T25 | T19, T21, T43, T68 |
|    | T26 | T22, T23, T24, T69 |
|    | T27 | T3, T20, T22, T45  |
| 10 | T28 | T33, T34, T46, T74 |
|    | T29 | T30, T32, T36, T47 |
|    | T30 | T12, T18, T29, T34 |
| 15 | T31 | T35, T36, T49, T74 |
|    | T32 | T29, T35, T50, T61 |
|    | T33 | T28, T35, T51, T62 |
| 20 | T34 | T28, T30, T52, T59 |
|    | T35 | T31, T32, T33, T60 |
|    | T36 | T12, T29, T31, T54 |
| 25 | T37 | T19, T42, T43, T75 |
|    | T38 | T20, T39, T41, T45 |
|    | T39 | T38, T43, T57, T63 |
| 30 | T40 | T22, T44, T45, T75 |
|    | T41 | T16, T23, T38, T44 |
|    | T42 | T17, T24, T37, T44 |
| 35 | T43 | T14, T25, T37, T39 |
|    | T44 | T15, T40, T41, T42 |
| 40 | T45 | T27, T38, T40, T57 |
|    | T46 | T28, T51, T52, T76 |
|    | T47 | T29, T48, T50, T54 |
| 45 | T48 | T47, T52, T66, T72 |
|    | T49 | T31, T53, T54, T76 |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
|    | T50 | T7, T32, T47, T53  |
|    | T51 | T8, T33, T46, T53  |
| 5  | T52 | T5, T34, T46, T48  |
|    | T53 | T6, T49, T50, T51  |
|    | T54 | T36, T47, T49, T66 |
| 10 | T55 | T1, T60, T61, T75  |
|    | T56 | T2, T57, T59, T63  |
|    | T57 | T39, T45, T56, T61 |
| 15 | T58 | T4, T62, T63, T75  |
|    | T59 | T5, T34, T56, T62  |
|    | T60 | T6, T35, T55, T62  |
| 20 | T61 | T7, T32, T55, T57  |
|    | T62 | T33, T58, T59, T60 |
|    | T63 | T9, T39, T56, T58  |
| 25 | T64 | T10, T69, T70, T76 |
|    | T65 | T11, T66, T68, T72 |
|    | T66 | T48, T54, T65, T70 |
| 30 | T67 | T13, T71, T72, T76 |
|    | T68 | T14, T25, T65, T71 |
|    | T69 | T15, T26, T64, T71 |
| 35 | T70 | T16, T23, T64, T66 |
|    | T71 | T24, T67, T68, T69 |
|    | T72 | T18, T48, T65, T67 |
| 40 | T73 | T1, T4, T19, T22   |
|    | T74 | T10, T13, T28, T31 |
|    | T75 | T37, T40, T55, T58 |
| 45 | T76 | T46, T49, T64, T67 |

Когда в данном документе указывают численные значения нижних пределов и



численные значения верхних пределов, учитывают диапазоны от любого нижнего предела до любого верхнего предела. Хотя иллюстративные воплощения изобретения были описаны с конкретными подробностями, нужно понимать, что различные другие модификации являются очевидными специалисту и могут легко быть созданы

специалистом, не отклоняясь от сущности и области защиты изобретения.

Соответственно, область защиты приложенной формулы изобретения не ограничена примерами и описаниями, приведенными в данном документе, но формула изобретения включает все признаки, патентоспособные в отношении новизны, которые присущи настоящему изобретению, включая все признаки, которые должны рассматриваться как эквиваленты этих признаков специалистом в области техники, к которой относится данное изобретение.

Настоящее изобретение описано выше со ссылкой на множество воплощений и конкретных примеров. Специалисту в данной области техники очевидно, что можно внести различные изменения в свете приведенного выше подробного описания. Все такие очевидные изменения находятся в области защиты, определенной приложенной формулы изобретения.

### (57) Формула изобретения

#### 1. Способ разделения текучих сред, включающий:

пропускание входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды и второй компонент текучей среды, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, с образованием выходящего потока непринятой текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем потоке непринятой текучей среды меньше, чем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды;

сбор выходящего потока непринятой текучей среды;

образование выходящего потока адсорбированной текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем потоке адсорбированной текучей среды больше, чем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды, и

сбор выходящего потока адсорбированной текучей среды,

где цеолит ITQ-55 имеет каркас из тетраэдрических атомов (Т), соединенных мостиковыми атомами, при этом тетраэдрический атом определяют его соединениями с ближайшими Т атомами, как описано в следующей таблице:

| Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55 |                    |
|--------------------------------------------|--------------------|
| Т атом                                     | Соединен с         |
| 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 |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
| 5  | 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 |
| 10 | 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 |
| 15 | 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  |
| 20 | 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 |
| 25 | 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 |
| 30 | 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 |
| 35 | 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 |
| 40 | 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  |
| 45 | 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 |
| 50 | 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 |
| 55 | 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 |
| 60 | 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. Способ разделения текучих сред, включающий:

пропускание входящего потока текучей среды, содержащего первый компонент текучей среды и второй компонент текучей среды, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, с образованием выходящего потока непринятой текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем потоке непринятой текучей среды меньше, чем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды;

сбор выходящего потока непринятой текучей среды;

образование выходящего потока адсорбированной текучей среды, причем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды в выходящем потоке адсорбированной текучей среды больше, чем молярное отношение первого компонента текучей среды ко второму компоненту текучей среды во входящем потоке текучей среды, и

сбор выходящего потока адсорбированной текучей среды,

где цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии имеет рентгеновскую дифрактограмму, по меньшей мере, со значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными интенсивностями ( $I/I_0$ ):

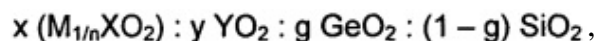
| $2\theta$ (градусы) $\pm 0,5$ | Интенсивность ( $I/I_0$ ) |
|-------------------------------|---------------------------|
| 5,8                           | w                         |
| 7,7                           | w                         |
| 8,9                           | w                         |
| 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                         |

где  $I_0$  является интенсивностью наиболее интенсивного пика, которой присваивают значение 100,

w является слабой относительной интенсивностью от 0 до 20%,

m является средней относительной интенсивностью от 20 до 40%,  
 f является сильной относительной интенсивностью от 40 до 60% и  
 mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором цеолит ITQ-55 имеет в обожженном состоянии и  
 5 в отсутствие дефектов в его кристаллической матрице, проявляющихся путем  
 присутствия силанолов, эмпирическую формулу



в которой М выбран из H+, по меньшей мере одного неорганического катиона с  
 зарядом +n и их смеси,

10 X является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +3,  
 Y является по меньшей мере одним химическим элементом в степени окисления +4,  
 отличным от Si,

x имеет значение от 0 до 0,2, оба граничных значения включены,

y имеет значение от 0 до 0,1, оба граничных значения включены,

15 g имеет значение от 0 до 0,5, оба граничных значения включены.

4. Способ по п. 3, в котором x имеет значение по существу ноль, y имеет значение  
 по существу ноль и g имеет значение по существу ноль.

5. Способ по п. 3, в котором а) x имеет значение больше нуля, б) y имеет значение  
 больше нуля, в) g имеет значение больше нуля или г) сочетание этого.

20 6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором образование  
 выходящего потока адсорбированной текучей среды включает: i) изменение температуры  
 и/или давления адсорбента, ii) пропускание потока текучей среды, содержащего третий  
 компонент, через адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, причем по меньшей мере часть  
 25 третьего компонента адсорбируется адсорбентом, содержащим цеолит ITQ-55, или iii)  
 сочетание этого.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором пропускание входящего  
 потока текучей среды через адсорбент включает пропускание входящего потока текучей  
 среды через адсорбент в сосуда короткоциклового адсорбции.

8. Способ по п. 7, в котором пропускание входящего потока текучей среды через  
 30 адсорбент включает пропускание входящего потока текучей среды через адсорбент  
 при условиях адсорбции при переменном давлении, условиях адсорбции при переменной  
 температуре, условиях адсорбции при переменном давлении с частым циклом или их  
 сочетаниях.

9. Способ по п. 7 или 8, в котором входящий поток текучей среды включает  
 35 природный газ.

10. Способ по п. 9, в котором входящий поток текучей среды пропускают через  
 адсорбент, содержащий цеолит ITQ-55, при давлении, составляющем от примерно 0,03  
 МПа абс. (примерно 5 фунтов на кв. дюйм абс.) до примерно 35 МПа абс. (примерно  
 5000 фунтов на кв. дюйм абс.), возможно по меньшей мере примерно 1,7 МПа абс.  
 40 (примерно 250 фунтов на кв. дюйм абс.), или по меньшей мере примерно 3,4 МПа абс.  
 (примерно 500 фунтов на кв. дюйм абс.), или по меньшей мере примерно 6,9 МПа абс.  
 (примерно 1000 фунтов на кв. дюйм абс.).

11. Способ по п. 9 или 10, в котором входящий поток текучей среды пропускают  
 45 через адсорбент при температуре от примерно -18 до примерно 399°C, или примерно  
 316°C или менее, или примерно 260°C или менее.

12. Способ по любому из пп. 9-11, в котором первый компонент текучей среды  
 представляет собой N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> или их сочетание.

13. Способ по любому из пп. 9-11, в котором первый компонент текучей среды

представляет собой по меньшей мере один из  $N_2$  и  $H_2O$  или первый компонент текучей среды представляет собой  $N_2$ .

14. Способ по любому из пп. 9-13, в котором второй компонент текучей среды представляет собой  $CH_4$ , углеводород, имеющий молекулярную массу выше, чем  $CH_4$ , или их сочетание.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором входящий поток текучей среды пропускают через адсорбент при условиях, эффективных для выполнения кинетического отделения первого компонента от второго компонента, или входящий поток текучей среды пропускают через адсорбент при условиях, эффективных для выполнения равновесного отделения первого компонента от второго компонента, или в их сочетании.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором адсорбент имеет менее примерно 20% объема открытых пор в порах, имеющих диаметры более примерно 20 Å и менее примерно 1 мкм.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором второй компонент текучей среды представляет собой метан, этан, метанол, диметиловый эфир, органическое соединение, содержащее 3 или более тяжелых атомов, или их сочетание.

18. Способ по п. 17, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  или их сочетание.

19. Способ по п. 18, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $CO_2$ , а второй компонент текучей среды представляет собой  $CH_4$ , где входящий поток текучей среды возможно включает природный газ.

20. Способ по п. 17, в котором первый компонент текучей среды представляет собой этилен, ацетилен, формальдегид или их сочетание.

21. Способ по п. 17, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ , оксид серы или их сочетание или первый компонент текучей среды представляет собой благородный газ, молекулярный галоген, галогеноводород или их сочетание.

22. Способ по п. 17, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $N_2$ , причем входящий поток текучей среды возможно пропускают через адсорбент при температуре от примерно 223 К до примерно 523 К.

23. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой метан, этилен, этан, метанол, диметиловый эфир или их сочетание.

24. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором второй компонент текучей среды представляет собой азот, причем первый компонент текучей среды представляет собой водород, благородный газ, кислород, оксид азота,  $CO_2$ ,  $CO$ , молекулярный галоген, галогеноводород или их сочетание.

25. Способ по п. 24, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $CO_2$  и входящий поток текучей среды возможно включает топочный газ или первый компонент текучей среды представляет собой  $O_2$  и входящий поток текучей среды включает воздух.

26. Способ по п. 24, в котором молекулярный галоген или галогеноводород включает F, Cl, Br или их сочетание в качестве галогена.

27. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $CO_2$ , а второй компонент текучей среды содержит один или

более углеводородов, причем один или более углеводородов возможно представляет собой метан, этан, этилен или их сочетание.

28. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой этилен, а второй компонент текучей среды представляет собой этан, метан или их сочетание.

29. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой оксид азота, а второй компонент текучей среды представляет собой оксид серы.

30. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $H_2$ , а второй компонент текучей среды представляет собой оксид азота, оксид серы, углеводород, оксид углерода,  $H_2S$ ,  $NH_3$  или их сочетание.

31. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой  $H_2O$ , а второй компонент текучей среды представляет собой  $H_2$ .

32. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой He, Ne, Ar, Kr или их сочетание.

33. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой метанол, диметиловый эфир или их сочетание или второй компонент текучей среды представляет собой метанол, диметиловый эфир или их сочетание.

34. Способ по любому из пп. 1-8 или 15, 16, в котором первый компонент текучей среды представляет собой ацетилен и второй компонент текучей среды представляет собой этилен, метан, этан или их сочетание.

35. Способ по любому из пп. 1 или 3-34, в котором цеолит ITQ-55 в только что синтезированном состоянии имеет рентгеновскую дифрактограмму, по меньшей мере, со значениями угла  $2\theta$  (градусы) и относительными интенсивностями ( $I/I_0$ ):

| $2\theta$ (градусы) $\pm 0,5$ | Интенсивность ( $I/I_0$ ) |
|-------------------------------|---------------------------|
| 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                         |

где  $I_0$  является интенсивностью наиболее интенсивного пика, которой присваивают значение 100,

w является слабой относительной интенсивностью от 0 до 20%,

m является средней относительной интенсивностью от 20 до 40%,

f является сильной относительной интенсивностью от 40 до 60% и

mf является очень сильной относительной интенсивностью от 60 до 100%.

36. Способ по любому из пп. 2-34, в котором цеолит ITQ-55 имеет каркас из тетраэдрических атомов (Т), соединенных мостиковыми атомами, при этом тетраэдрический атом определяют его соединениями с ближайшими Т атомами, как описано в следующей таблице:

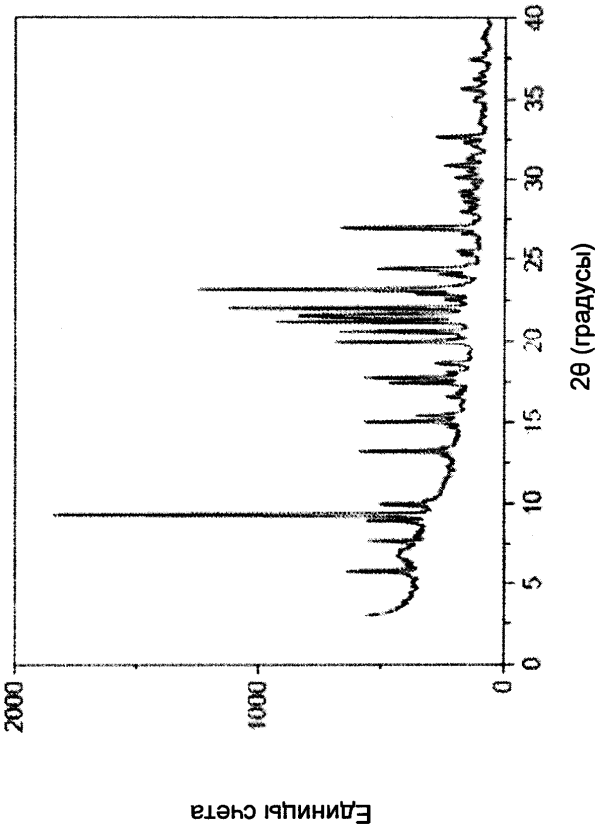
| Соединения тетраэдрических атомов в ITQ-55 |                    |
|--------------------------------------------|--------------------|
| Т атом                                     | Соединен с         |
| T1                                         | T6, T7, T55, T73   |
| T2                                         | 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 |

|    |     |                    |
|----|-----|--------------------|
| 5  | 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 |
| 10 | 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  |
| 15 | 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 |
| 20 | 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 |
| 25 | 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 |
| 30 | 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 |
| 35 | T73 | T1, T4, T19, T22   |
|    | T74 | T10, T13, T28, T31 |
|    | T75 | T37, T40, T55, T58 |
|    | T76 | T46, T49, T64, T67 |



Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ИТQ-55

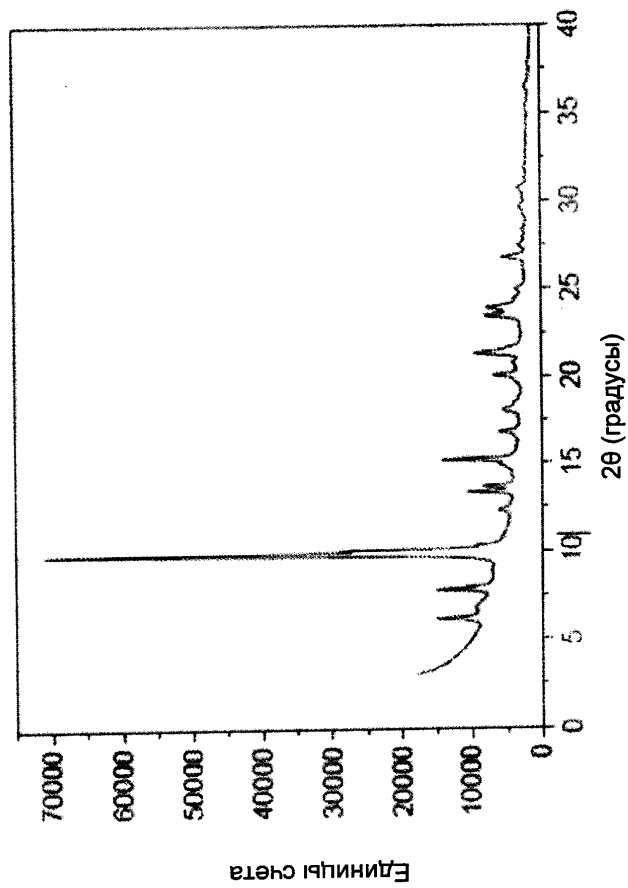
1/28



Фиг. 1

Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ITQ-55

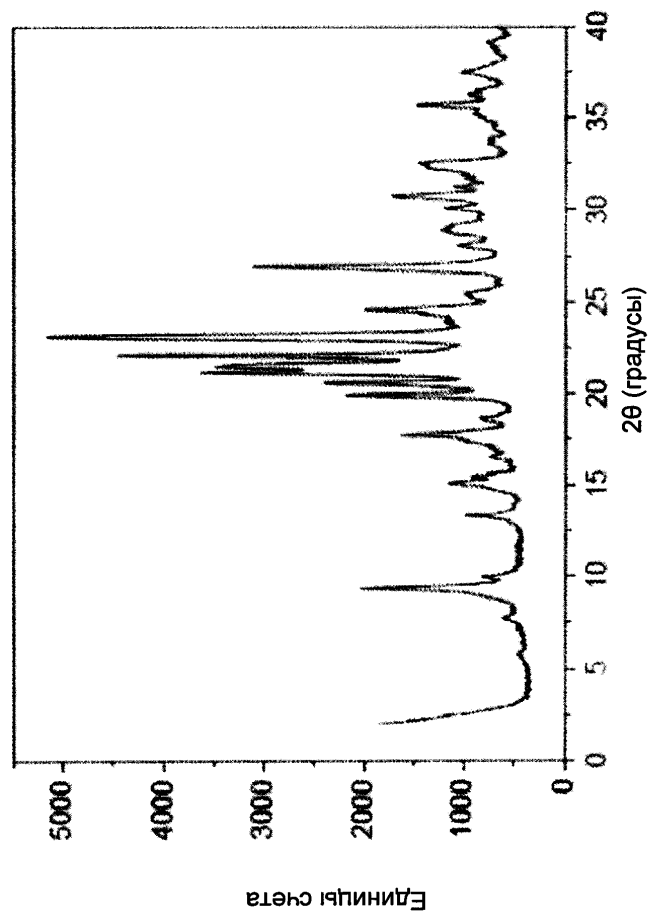
2/28



**Фиг. 2**

Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ITQ-55

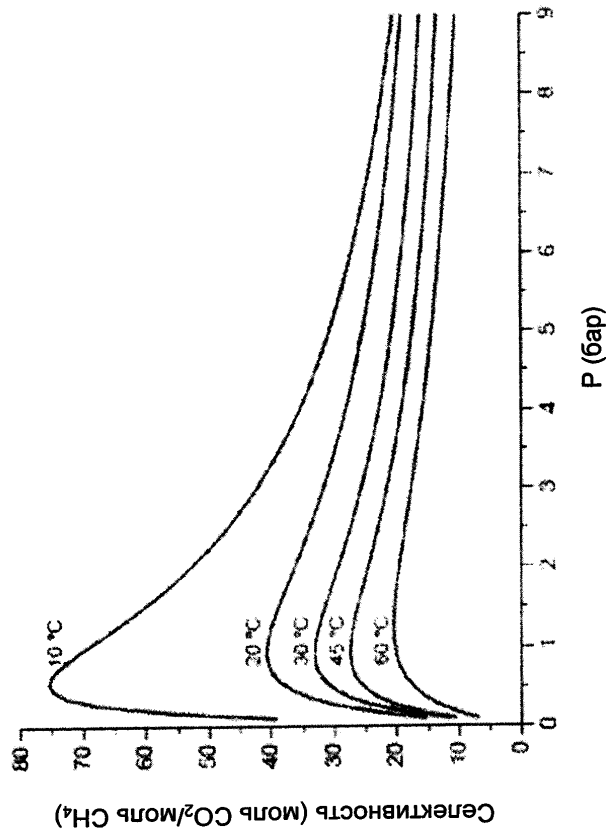
3/28



**Фиг. 3**

Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ITQ-55

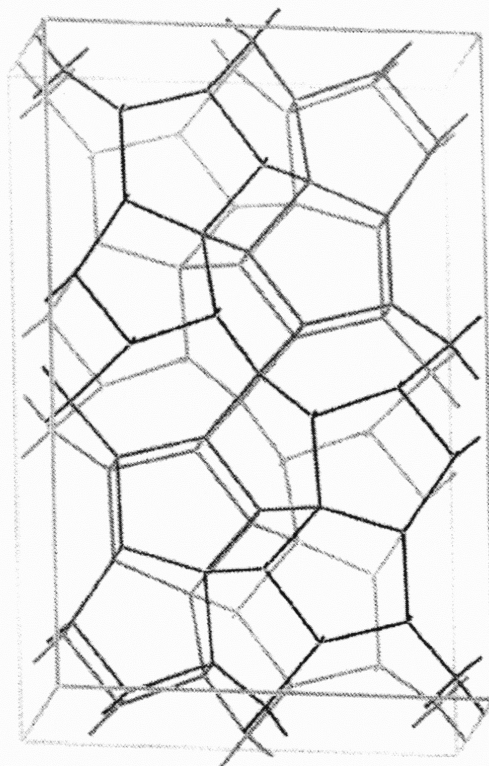
4/28



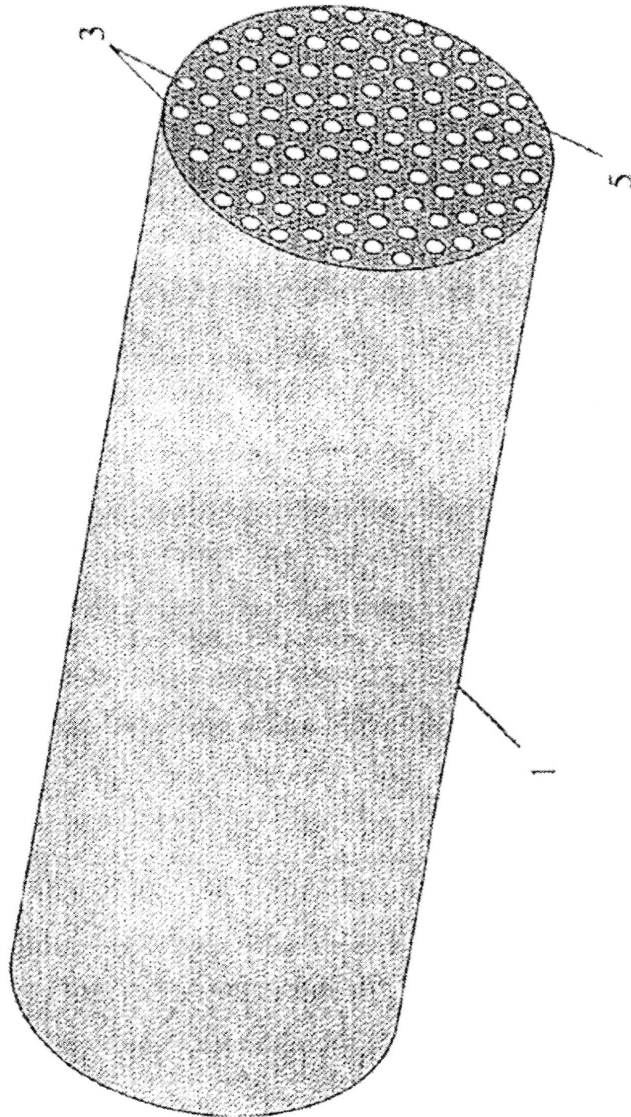
Фиг. 4

5/28

Каркасная структура ITQ-55, где показаны только тетраэдрические атомы.  
Это единичная элементарная ячейка, грани которой ограничены серым параллелепипедом.

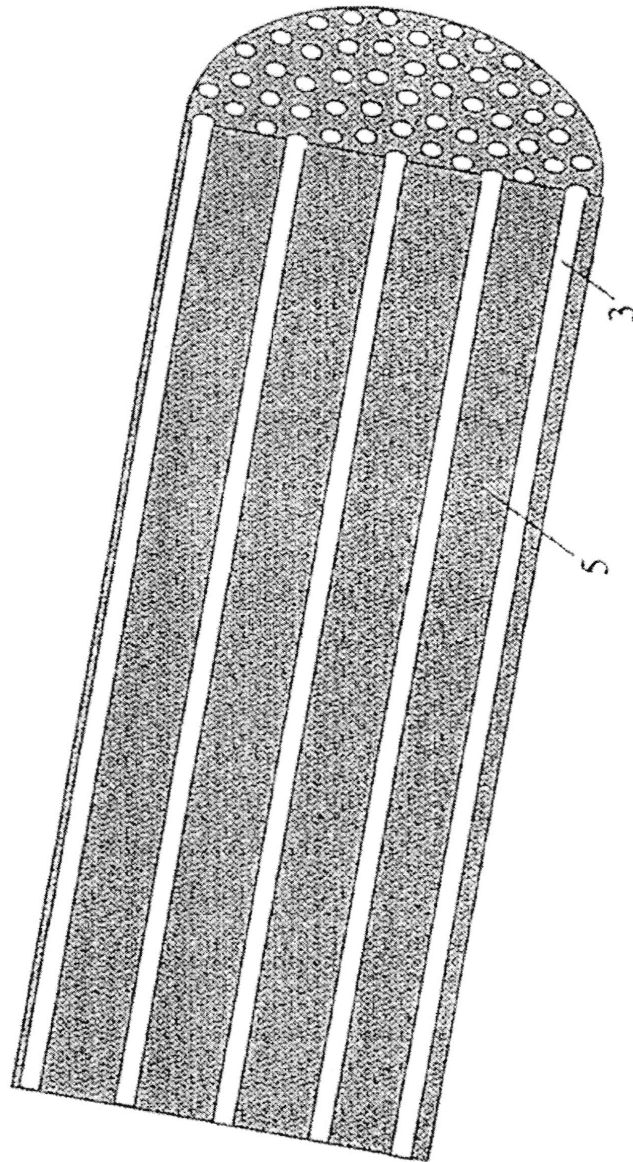


Фиг. 5



Фиг. 6

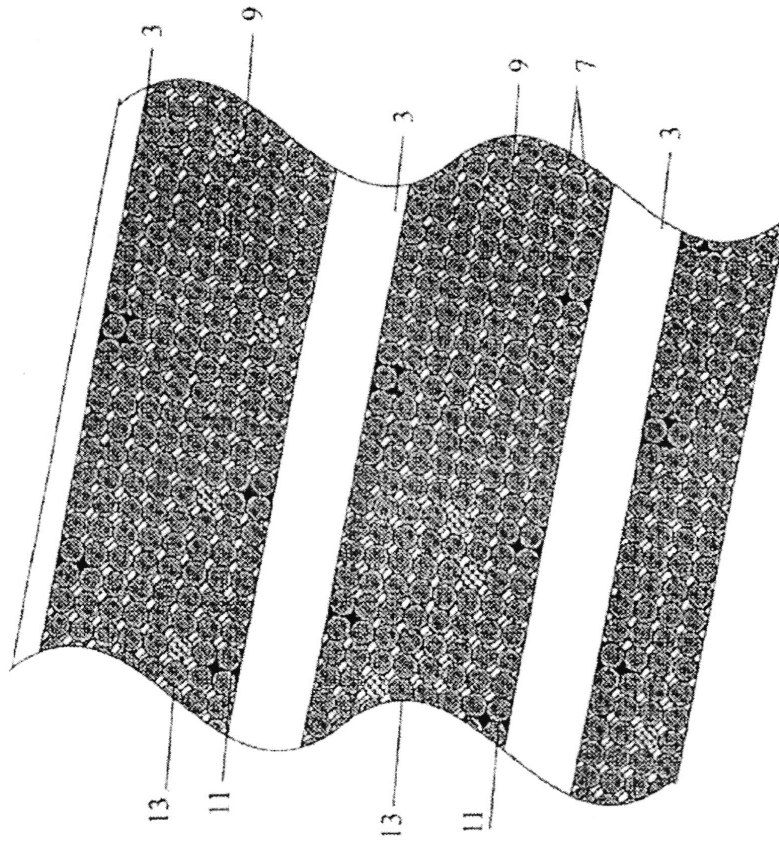
7/28



Фиг. 7

Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ITQ-55

8/28

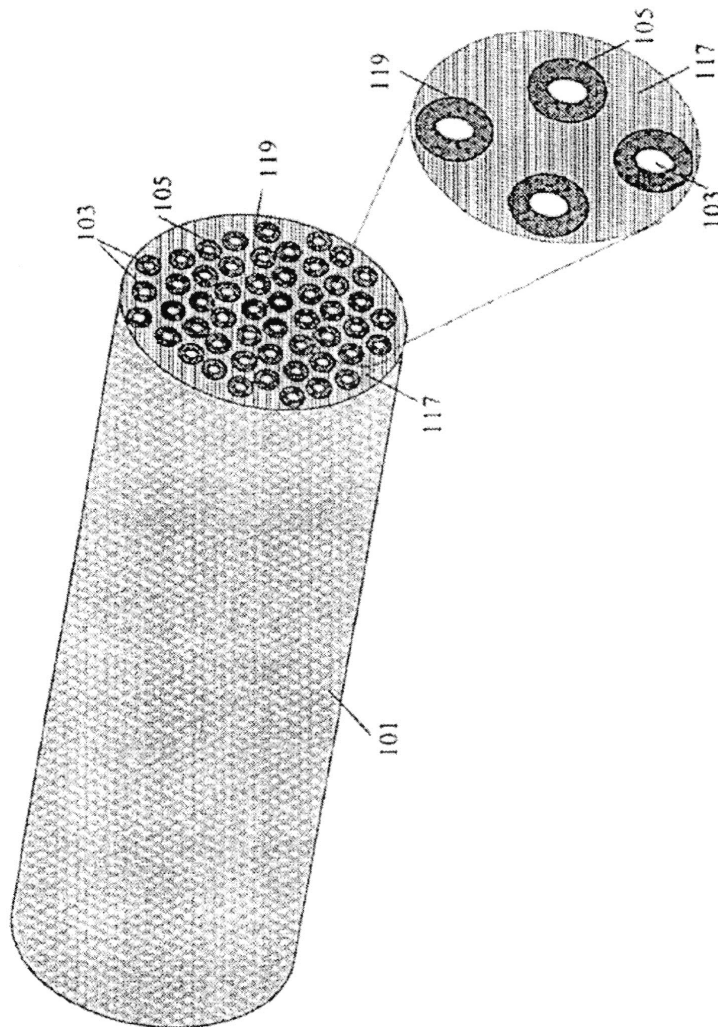


Фиг. 8



Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ITQ-55

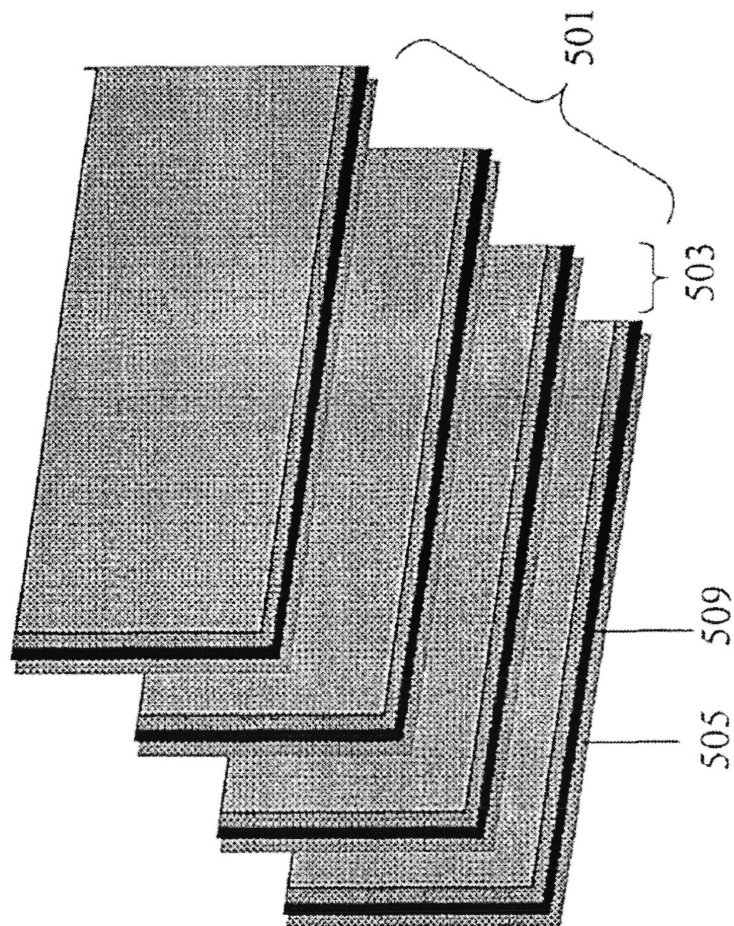
9/28



Фиг. 9

Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ITQ-55

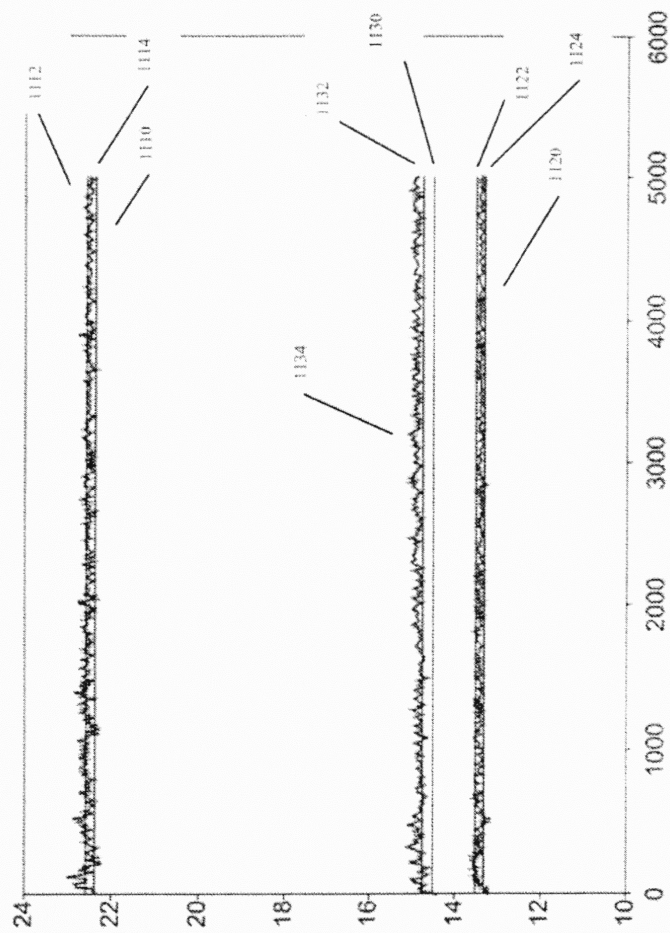
10/28



Фиг. 10

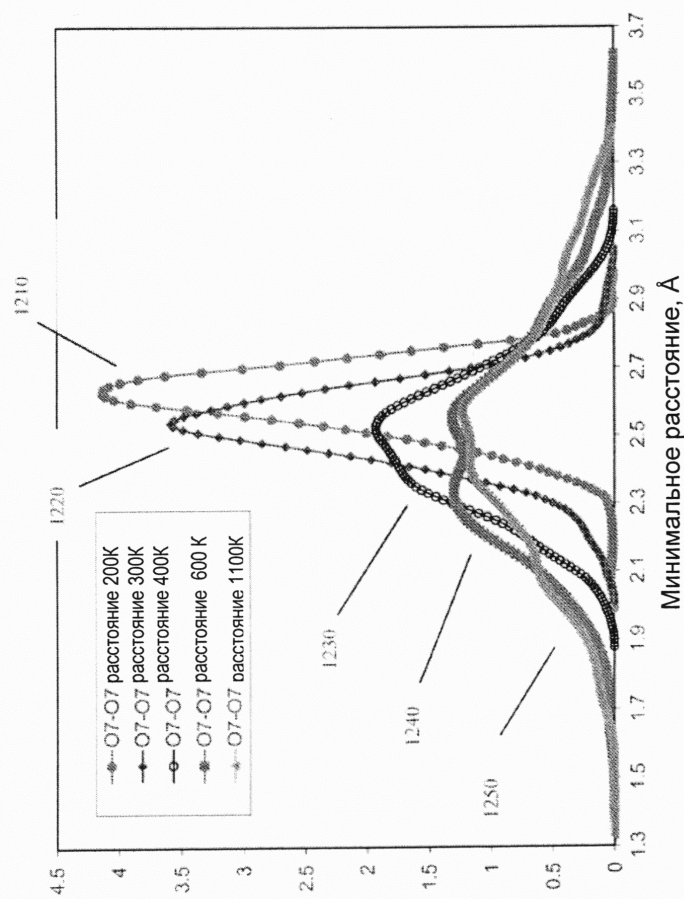
Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ИТQ-55

11/28

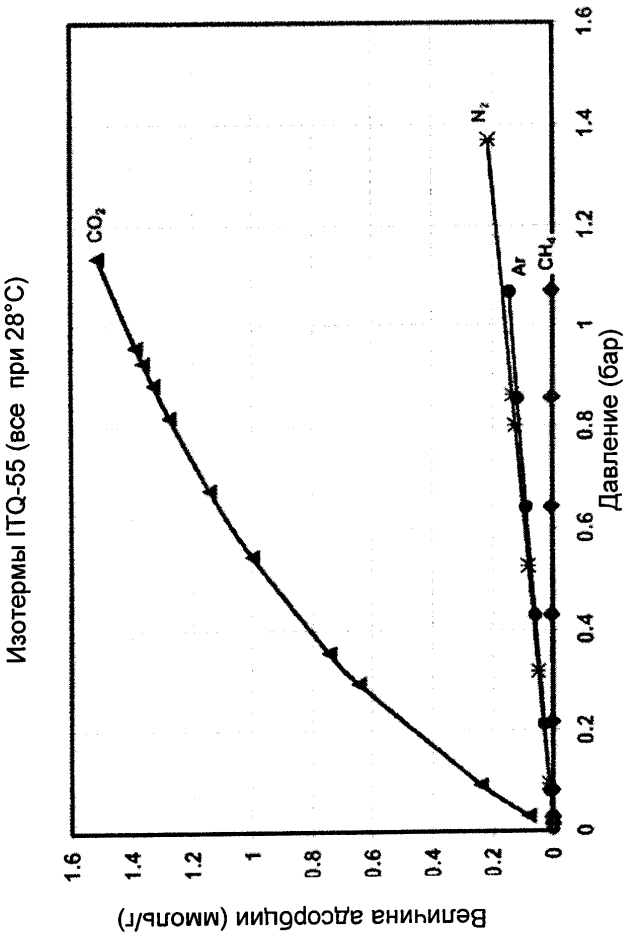


Фиг. 11

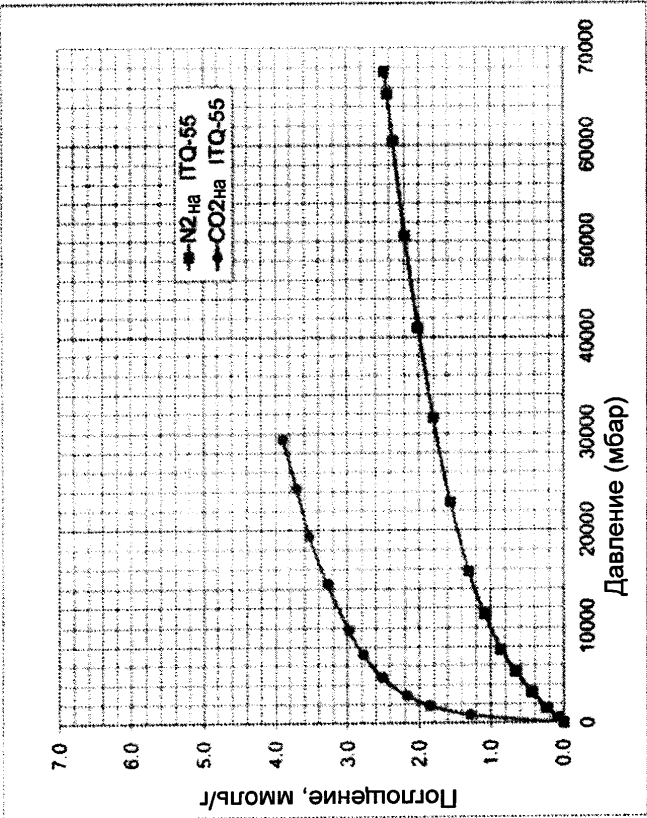
12/28



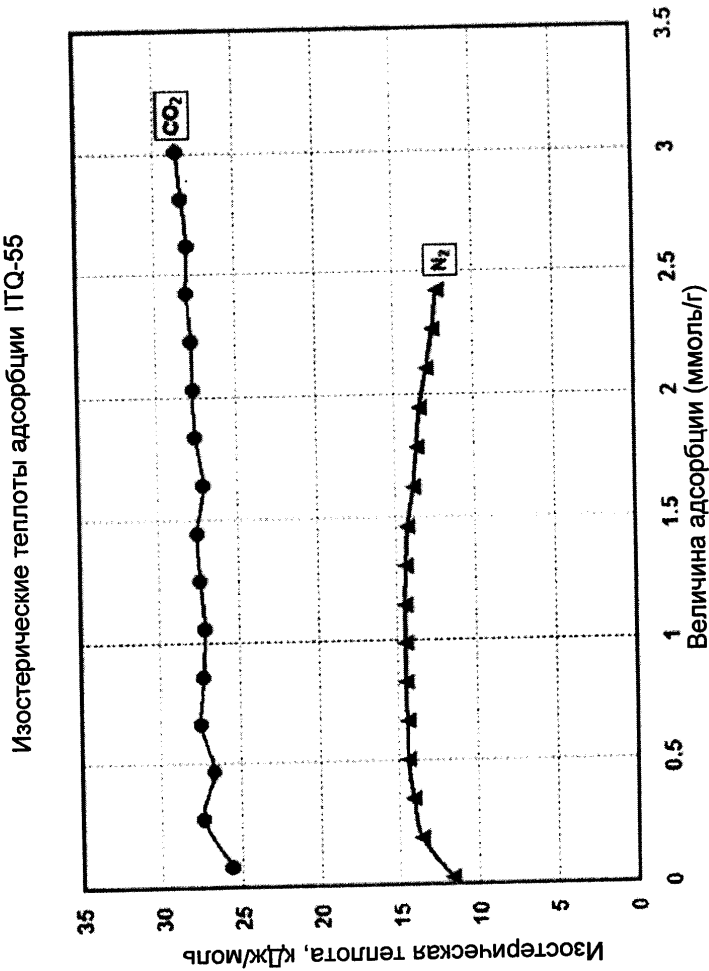
Фиг. 12



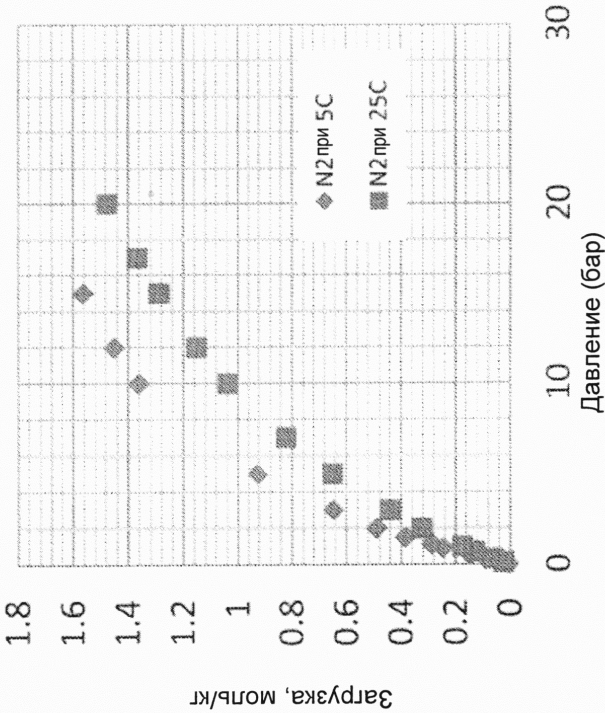
Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15

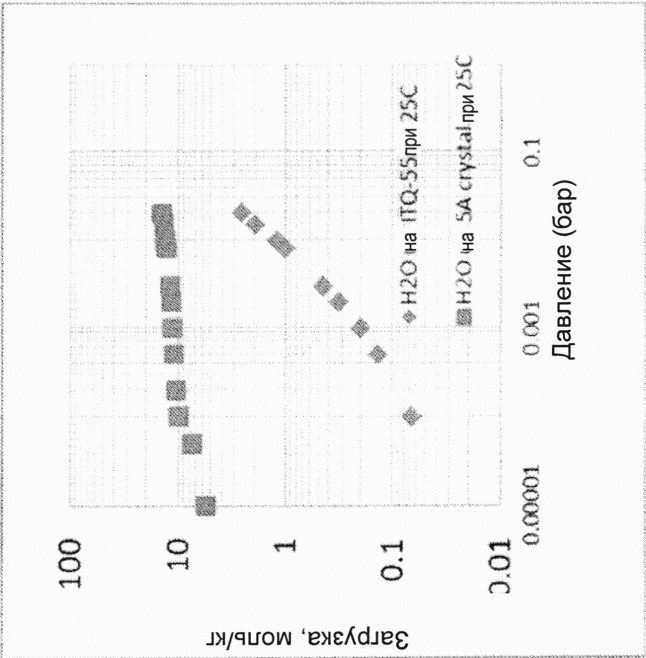


Фиг. 16

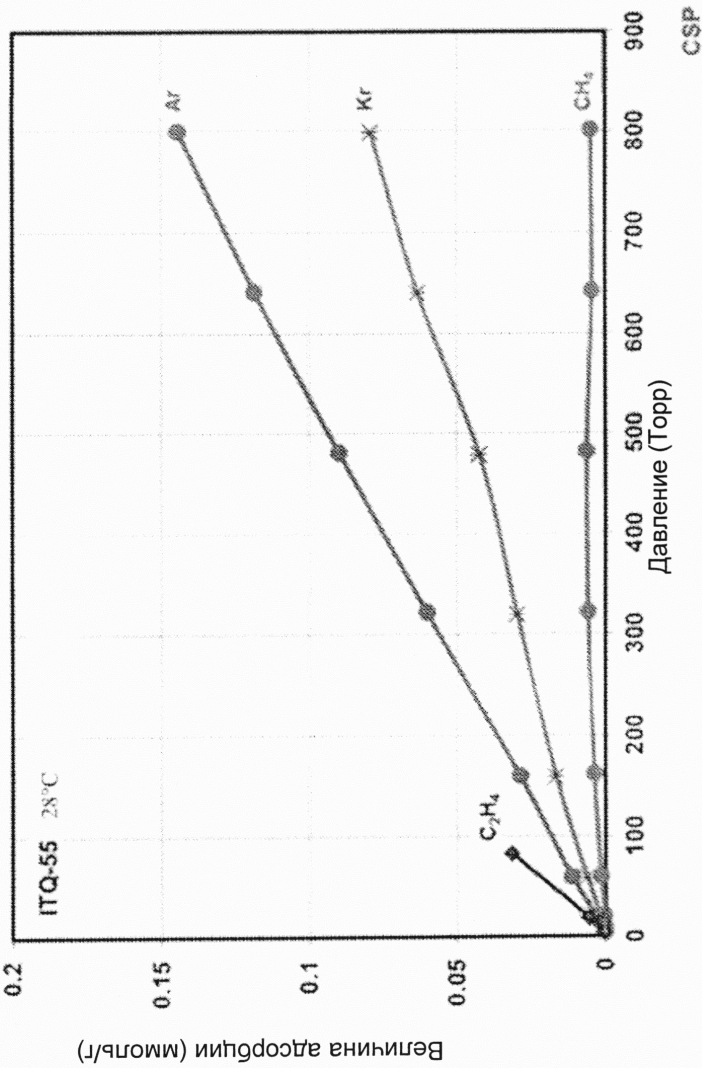


Разделение и хранение текучих сред  
с использованием ITQ-55

17/28

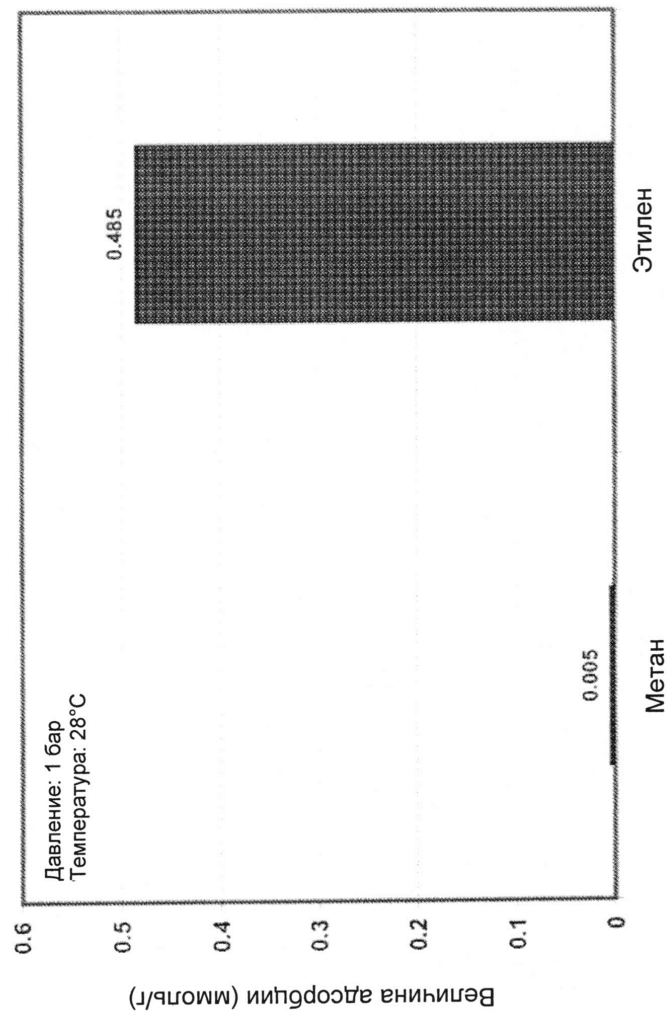


Фиг. 17

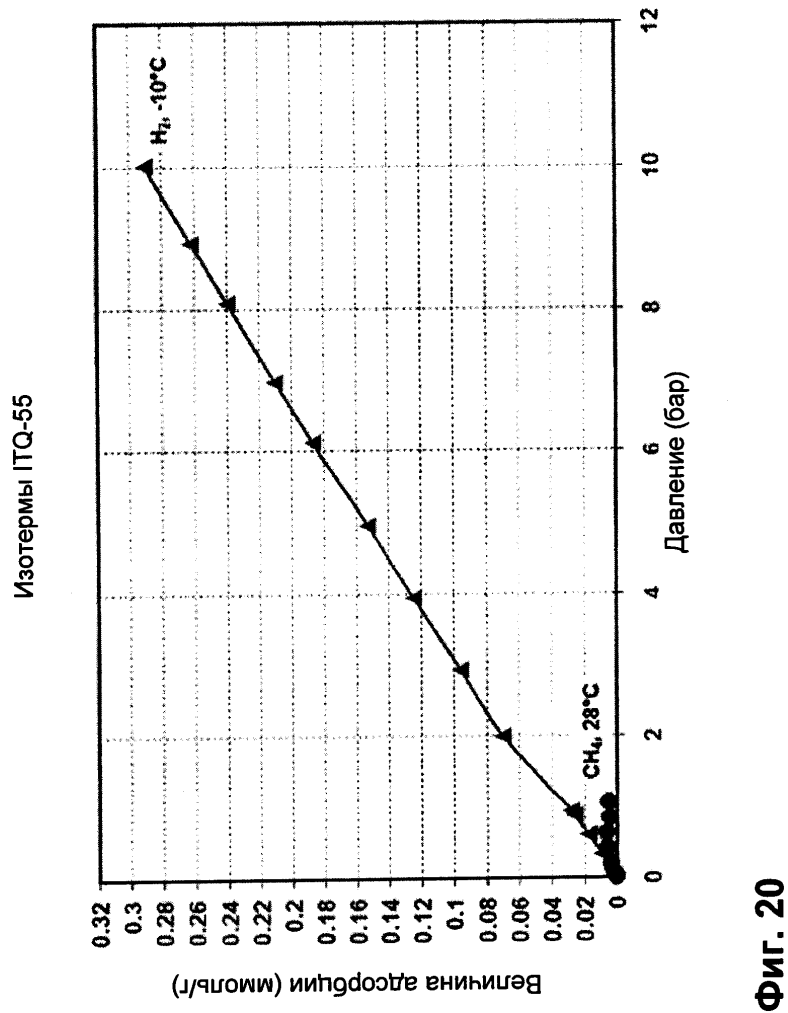


Фиг. 18

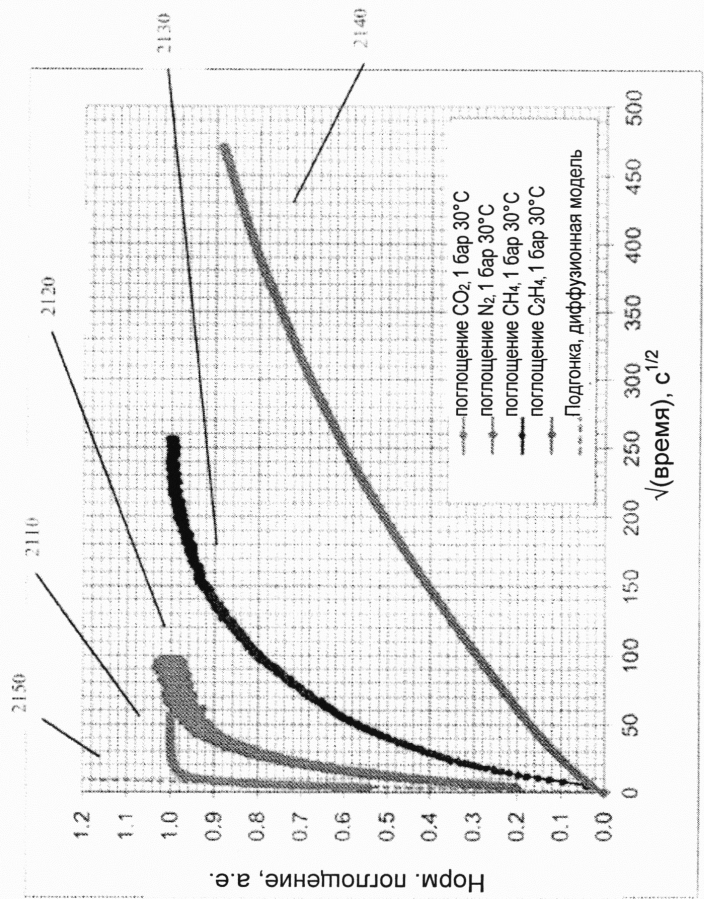
19/28



Фиг. 19



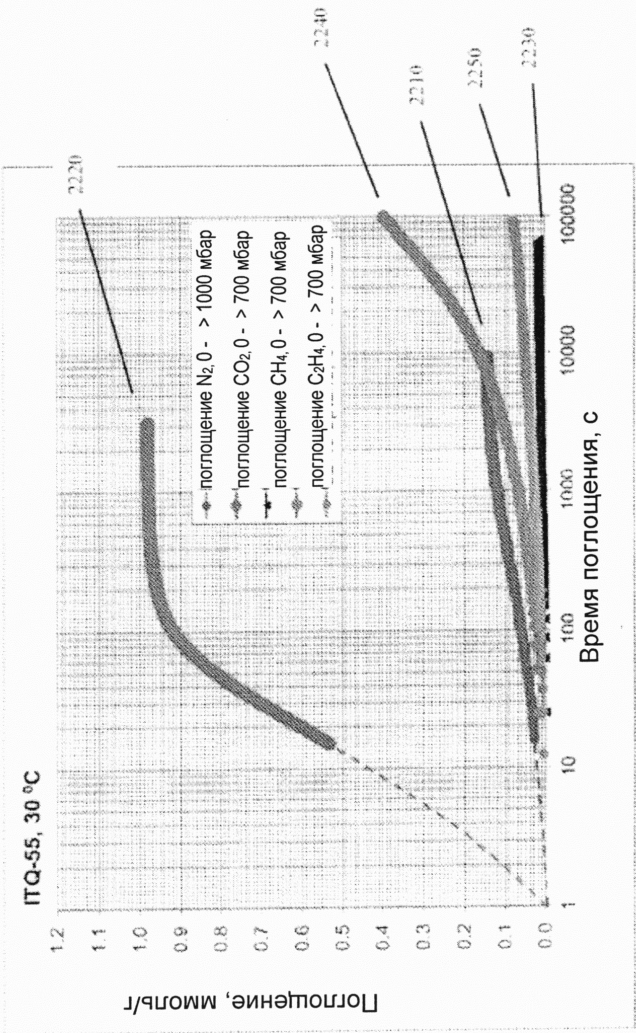
21/28



Фиг. 21

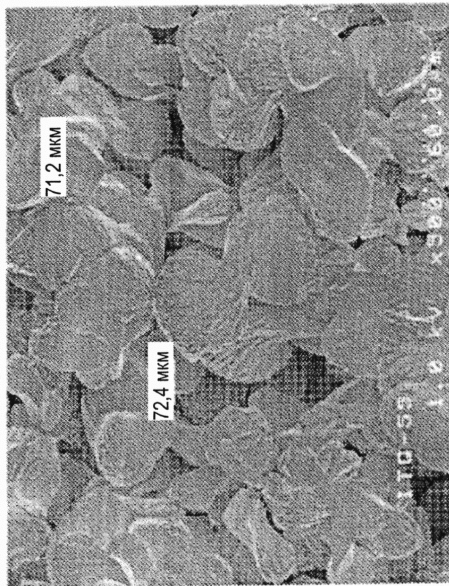


22/28

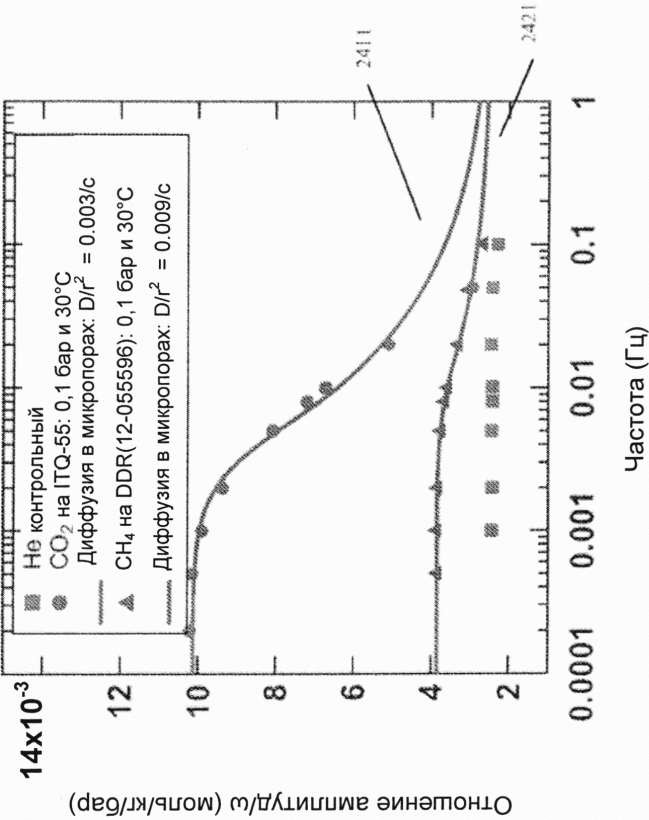


Фиг. 22

**Фиг. 23В**



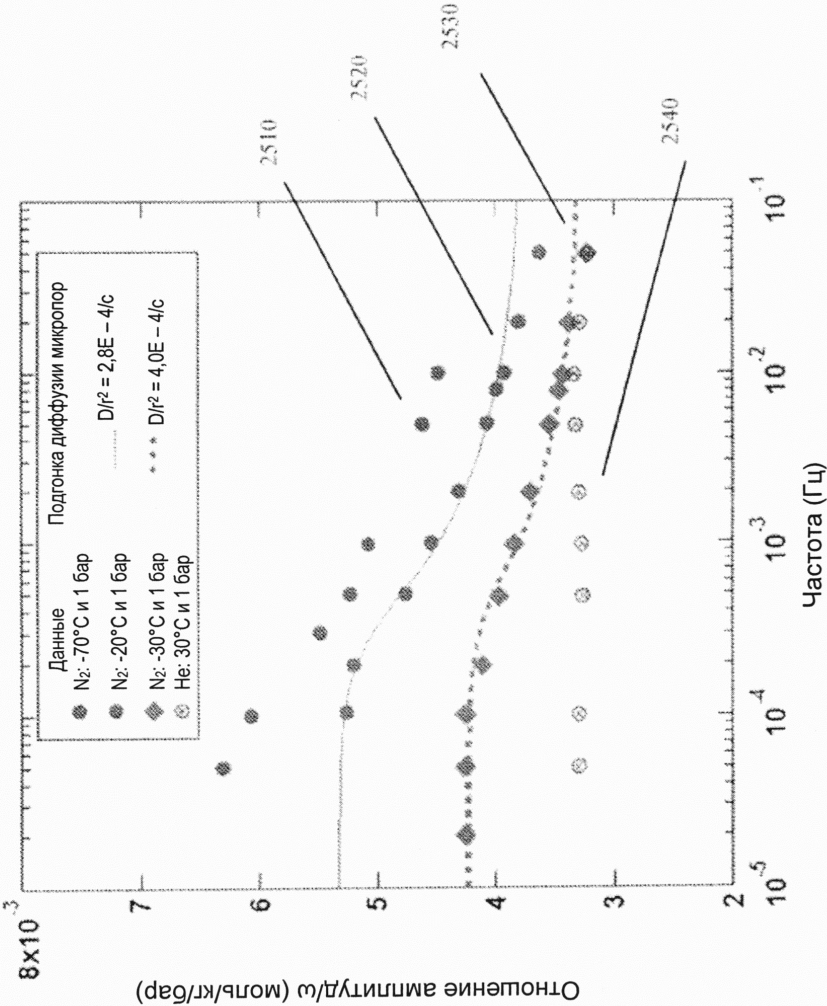
**Фиг. 23А**



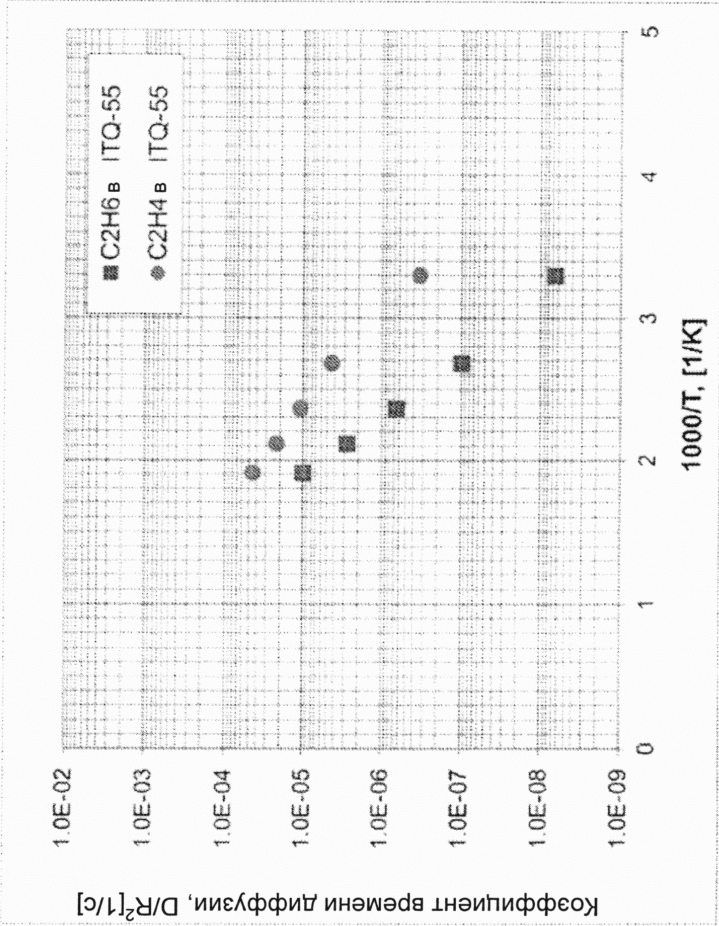
Фиг. 24



25/28

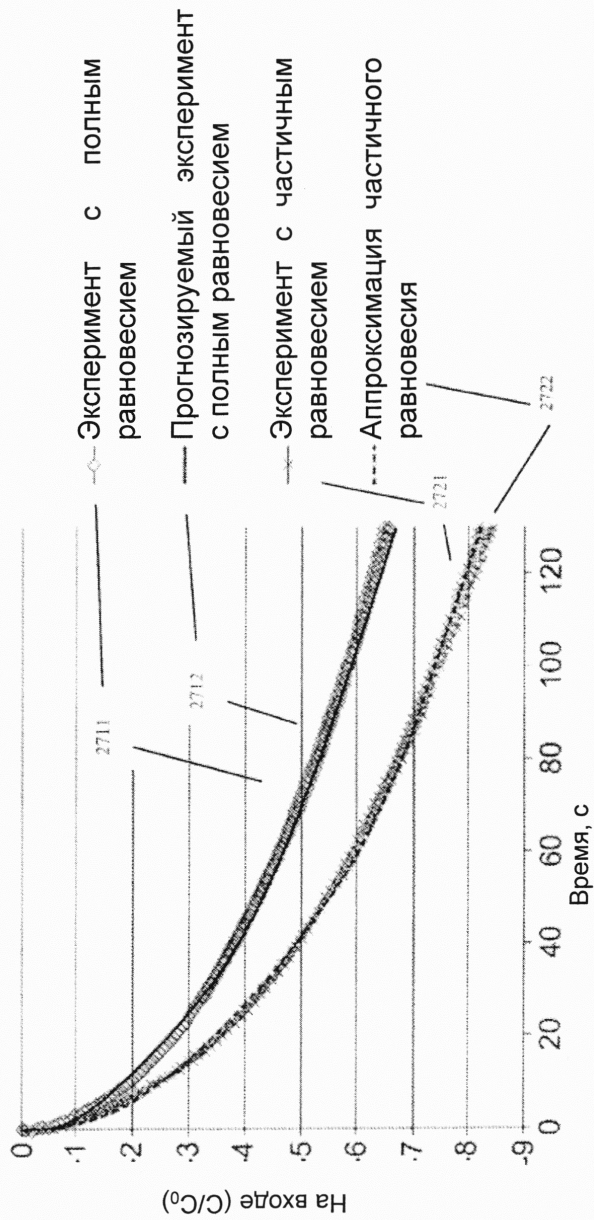


Фиг. 25



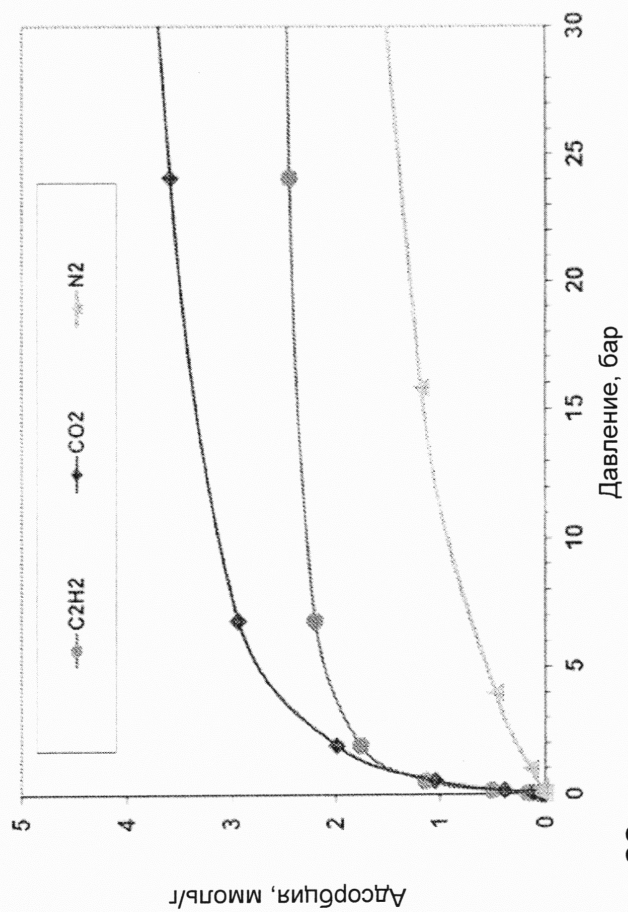
Фиг. 26

27/28



Фиг. 27

28/28



Фиг. 28