



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104955546 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201380061262. 2

代理人 张双双 林柏楠

(22) 申请日 2013. 11. 08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 53/02(2006. 01)

61/734, 007 2012. 12. 06 US

B01D 53/04(2006. 01)

61/734, 010 2012. 12. 06 US

61/734, 012 2012. 12. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/069060 2013. 11. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/088753 EN 2014. 06. 12

(71) 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 H·W·戴克曼 P·I·拉维科维奇

P·卡马克迪 C·允

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书2页 说明书25页 附图4页

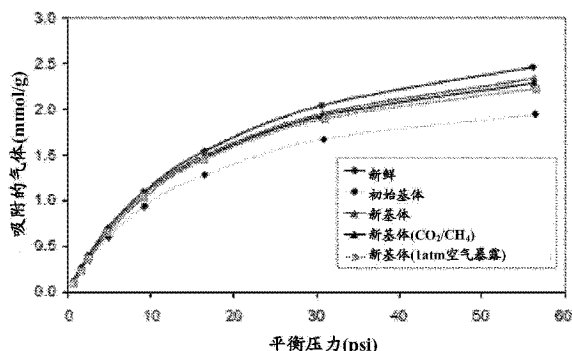
(54) 发明名称

用于气体分离的吸附剂的选择性活化

(57) 摘要

提供了用于改善使用吸附剂如 8 元环沸石吸附剂或 DDR 型沸石吸附剂分离气相料流的系统和方法。合适的气相料流可包含至少一种烃如甲烷或含至少一个饱和碳-碳键的烃, 和至少一种额外组分如 CO₂ 或 N₂。通过用一种或多种阻隔化合物选择性活化所述吸附剂而改善所述吸附剂的选择性。据信所述阻隔化合物的存在改变了潜在吸附物进入和 / 或在所述吸附剂的孔中运动的相对能力。

基体气体混合物污染后的 CO₂ 吸附等温线



1. 一种实施气体分离的方法,包括:

使包含 8 元环沸石或 8 元环微孔材料的吸附剂或膜与阻隔化合物在有效选择性活化所述吸附剂或膜的条件接触,其中所述阻隔化合物具有对 8 元环沸石或者 8 元环微孔材料而言为约 4.05- 约 **5.65Å** 的最小尺寸和约 **25Å** 或更小的最大尺寸;

使经选择性活化的吸附剂或膜与包含第一组分和第二组分的输入气体料流反应,从而形成相对于输入气体料流富含第一组分的第一气体料流;和

收集相对于输入气体料流富含第二组分的第二气体料流。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述 8 元环沸石为 DDR 型沸石、Sigma-1、ZSM-58 或其组合。

3. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述阻隔化合物为二醇、胺、醇、烷烃、含硫化合物或其组合,其中所述阻隔化合物具有至少 50g/mol 的分子量。

4. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述阻隔化合物为乙二醇、三甘醇、甲基二乙基胺、二甲基乙基胺、二甲基二硅烷、正己烷、2- 辛醇或其组合。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中第一组分包含或者为 CH₄。

6. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述第二组分包含或者为 CO₂、N₂或其组合。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中所述吸附剂或膜与阻隔化合物接触的有效条件包括约 50- 约 350℃ 的温度和约 100psig(约 690kPag) 至约 2000psig(约 13.8MPag) 的总压,其中堵塞化合物以液体或者具有至少约 10% 饱和蒸气压的堵塞化合物分压的气体形式存在。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中所述吸附剂或膜与阻隔化合物接触的有效条件包括至少约 150℃,例如至少约 250℃ 的温度。

9. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中经选择性活化的吸附剂与输入气体料流的接触包括在所述接触期间借助所述经选择性活化的吸附剂吸附至少一部分第二组分,所述方法进一步包括解吸至少一部分吸附的第二组分以形成经解吸的第二组分部分,其中第二气体料流包含至少一部分经解吸的第二组分部分。

10. 根据上述权利要求中任一项的方法,进一步包括在所述经选择性活化的吸附剂或膜与输入气体料流接触期间解吸至少一部分阻隔化合物。

11. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述吸附剂为变动吸附器单元的一部分,所述变动吸附器单元为变压吸附器单元或者变温吸附器单元。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述变动吸附器单元为快速循环变压吸附器单元或者快速循环变温吸附器单元。

13. 根据权利要求 11 或 12 的方法,进一步包括重复所述接触、解吸和收集达多个循环。

14. 根据权利要求 1-8 或 10 中任一项的方法,其中第一气体料流为保留物料流,且第二气体料流为渗透物料流。

15. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述微孔材料吸附的阻隔化合物的量为饱和负载量 (q_s) 的约 20% 或更少。

16. 一种在变动吸附器单元中实施气体分离的方法,包括:

使包含微孔材料的吸附剂在变动吸附器单元中与阻隔化合物在有效选择性活化所述

吸附剂的条件下接触,其中所述微孔材料具有特征为如下的孔:可沿所述孔中任意方向扩散的最大硬质球的第一尺寸,且所述阻隔化合物具有表示所述化合物的最小尺寸的第二尺寸,其中第二尺寸比第一尺寸大 10-60%;使经选择性活化的吸附剂与包含第一组分和第二组分的输入气体料流接触,从而形成相对于输入气体料流富含第一组分的输出气体料流,其中所述经选择性活化的吸附剂在该接触期间吸附至少一部分第二组分;

使至少一部分吸附的第二组分解吸,从而形成经解吸的第二组分部分;和

收集包含至少一部分经解吸的第二组分部分的气体料流,其中所述气体料流相对于输入气体料流富含第二组分,且任选包括权利要求 3-15 中任一项或多项的主题。

用于气体分离的吸附剂的选择性活化

发明领域

[0001] 描述了用于使用吸附剂材料实施气体分离的体系和方法。

[0002] 发明背景

[0003] 从气相料流中除去污染物或杂质是石油和天然气加工中通常遇到的过程。例如，除所需的 CH_4 之外，许多天然气料流包含至少一些 CO_2 。此外，许多炼油工艺产生包含各种在标准温度和压力为气体的物质，例如 CH_4 和 CO_2 的气相出料。对包含 CH_4 的气相料流实施分离可允许在受控条件下除去杂质和 / 或稀释剂如 CO_2 或 N_2 。然后，可将该类杂质或稀释剂导至其他工艺，例如导至降低温室气体耗散至环境中的其他应用中。

[0004] 美国公开专利申请 2008/0282885 描述了使用变动吸附 (swing adsorption) 方法除去 CO_2 、 N_2 或 H_2S 的体系和方法。一种可用于该变动吸附方法中的吸附剂为 8 元环沸石，如 DDR 型沸石。

[0005] 美国专利 7, 255, 725 描述了一种包含碳的多孔无机膜以及一种使用该膜的方法。在适于通过化学反应在无机膜上沉积碳的温度和时间条件下，用烃类进料处理无碳多孔无机膜（例如沸石）。然后，在实施膜分离之前，将所述含碳膜在高于沉积温度的温度下保持一段时间。描述了所述膜可用于从烃进料中分离不可冷凝的气体，例如 CO_2 、 CH_4 或 H_2 。

[0006] 国际公开专利 W02006/017557 描述了用于高选择性分离的膜。在煅烧后，用改性剂如氨处理分子筛膜如 SAPO-34。描述了该经处理的膜适于改善 CO_2 与 CH_4 的膜分离，其中降低了通过该膜的渗透物中的 CH_4 量。作为其他改性剂描述了与沸石的酸位点反应的硅烷和 / 或胺，以及极性化合物如乙醇。

[0007] 发明简述

[0008] 在一个方面中，提供了一种实施气体分离的方法。所述方法包括使含 8 元环沸石或其他 8 元环微孔材料的吸附剂或膜与阻隔化合物在有效选择性活化 (selectivate) 所述吸附剂或膜的条件接触，其中所述阻隔化合物具有至少约 $4.05\text{\AA}$ 的最小尺寸和约 $25\text{\AA}$ 或更小的最大尺寸；使经选择性活化的吸附剂或膜与包含第一组分和第二组分的输入气体料流接触，从而形成相对于所述输入气体料流富含第一组分的第一气体料流；并收集相对于所述输入气体料流富含第二组分的第二气体料流。

[0009] 在另一方面中，提供了一种在变动吸附器单元中实施气体分离的方法。所述方法包括使包含 8 元环沸石或其他 8 元环微孔材料的吸附剂在变动吸附器单元中在有效选择性活化所述吸附剂的条件与阻隔化合物接触，其中所述 8 元环沸石为 DDR 型沸石、ZSM-58、Sigma-1 或其组合；使经选择性活化的吸附剂与包含第一组份和第二组分的输入气体料流接触，从而形成相对于所述输入气体料流富含第一组分的输出气体料流，其中所述经选择性活化的吸附剂在接触期间吸附至少一部分第二组分；使至少一部分吸附的第二组分解吸，从而形成经解吸的第二组份部分；和收集包含至少一部分经解吸的第二组份部分的气体料流，其中所述气体料流相对于所述输入气体料流富含第二组分。

[0010] 在又一方面中，提供了一种在变动吸附器单元中实施气体分离的方法。所述方法包括使包含微孔材料的吸附剂在变动吸附器单元中在有效选择性活化所述吸附剂的条件

下与阻隔化合物接触,其中所述微孔材料具有特征在于可沿所述孔中任意方向扩散的最大硬质球的第一尺寸的孔,且所述阻隔化合物具有代表该化合物的最小尺寸的第二尺寸,其中第二尺寸比第一尺寸大 10-60%;使经选择性活化的吸附剂与包含第一组分和第二组分的输入气体料流接触,从而形成相对于所述输入气体料流富含第一组分的输出气体料流,其中所述经选择性活化的吸附剂在接触期间吸附至少一部分第二组分;使至少一部分吸附的第二组分解吸,从而形成经解吸的第二组分部分;和收集包含至少一部分经解吸的第二组分部分的气体料流,其中所述气体料流相对于所述输入气体料流富含第二组分。

附图简介

[0011] 图 1 和 2 显示了在各种条件下气体扩散的零柱长色谱法结果。

[0012] 图 3 显示了各种条件下的 CO₂吸附等温线。

[0013] 图 4 和 5 显示了在各种条件下气体扩散的零柱长色谱法结果。

[0014] 图 6 显示了各种条件下的 CO₂吸附等温线。

[0015] 图 7 显示了相对于非钝化吸附剂的平衡吸附,经选择性钝化的吸附剂随时间变化的工作容量。

[0016] 图 8 显示了各种烷烃在 30°C 下的扩散系数。

[0017] 实施方案的详细描述

[0018] 综述

[0019] 在各个方面中,提供了用于使用吸附剂如动力学选择性吸附剂改善气相料流的分离的体系和方法。在本文的讨论中,动力学选择性吸附剂是指就至少第一化合物相对于至少第二化合物的传输速率而言具有不同扩散系数的吸附剂。合适吸附剂的实例为 8 元环沸石吸附剂,例如 DDR 型沸石。合适的气相料流可包含至少一种烃如甲烷,或含至少一个饱和碳-碳键的(气态)烃,和至少一种额外组分如 CO₂或 N₂。不希望被任何具体理论所束缚,据信吸附剂的选择性可通过插入(或至少堵塞)吸附剂材料的孔结构的阻隔化合物改善。通过进入(堵塞)孔结构,所述阻隔化合物可影响可用于使潜在吸附物进入吸附剂材料的有效孔口面积和/或孔体积。因此,尽管两种潜在吸附物可能具有适于吸附至吸附剂孔网络中的尺寸,然而阻隔化合物的存在可改变不同潜在吸附物进入和/或在吸附剂孔内运动的相对能力。任选地,所述阻隔化合物也可有助于在吸附剂表面上形成层。该任选的阻隔化合物层也可改变潜在吸附物进入(堵塞)吸附剂材料的孔的能力。进一步指出的是,尽管上述说明涉及改变化合物进入吸附物的动力学,然而类似的方法可用于改变化合物进入膜,例如基于 8 元环沸石结构的膜中的动力学。

[0020] 更一般地,适于分离气相料流的吸附剂可包括微孔材料(包括沸石)如 SAPO 材料,或者在沸石型骨架结构中包含除 Si 和 Al 之外的骨架原子的其他类型的结构。此外,包含具有其他环尺寸的骨架的微孔材料(包括沸石)可形成合适的吸附剂,例如具有 10 元环结构、12 元环结构或具有其他数量原子的环的结构的沸石或其他微孔材料。

[0021] 优选地,所述阻隔化合物可改变分子物质进入吸附剂(或膜)的孔的动力学,同时对其他目标分子物质的吸附(和/或膜传输)具有降低或最小的影响。这可允许保持所需吸附物化合物的吸附速率,同时改善对不同化合物的吸附而言的吸附选择性。在其他实施方案中,可通过阻隔化合物改变所需吸附物和其他化合物的进入动力学,其中所需吸附物

的动力学变化小于其他化合物的动力学变化,从而可有利地改善对优先吸附所需吸附物化合物的选择性。例如,CH₄和 C₂H₆为吸附动力学可由于特定阻隔化合物的存在而受到影响的化合物的实例。N₂和 CO₂为由于特定阻隔化合物的存在而经历降低和 / 或最小的吸附动力学影响的化合物的实例。因此,N₂和 CO₂代表潜在的所需吸附物化合物。

[0022] 在变动吸附和膜分离方法中,使用阻隔化合物选择性活化吸附剂材料可改善吸附剂对相对于第二化合物优先吸附第一化合物的选择性。例如,这可允许所需烃(如 CH₄或 C₂H₆)的产物料流包含更高产量的所需烃和相对于输入气体料流提高的所需烃重量百分比。这可通过优先降低所需烃相对于输入气体料流的一种或多种其他组分(例如 N₂或 CO₂)的吸附动力学实现。插入(堵塞)孔网络和 / 或形成用于改善分离的阻隔层的阻隔化合物可用于例如变动吸附器装置中以实施气相分离。此外,通过降低所需烃扩散至吸附剂中的速率,可放松对吸附剂层 / 材料的循环时间要求。这可允许实施吸附和再生循环,所述循环可与操作大规模阀门和结构化吸附剂床所需的时间更相容。在膜分离应用中,与其他组分(例如 CH₄)进入并扩散通过该膜的可能性相比,阻隔化合物的存在可提高某一组分(例如 CO₂或 N₂)进入并扩散通过该膜的相对可能性。

[0023] 优选地,阻隔层不显著改变吸附剂(或所需的渗透物组分)的吸附容量。在优选实施方案中,阻隔层的存在仅将吸附剂的吸附容量降低 40%或更小,例如小于 20%或者小于 10%。尽管吸附容量可由于阻隔层而稍微降低,然而吸附剂的性能可由于动力学选择性的提高而改善。

[0024] 优选地,阻隔层可使用缓慢扩散通过吸附剂孔结构的化合物形成。这可允许形成不需要经常再生或补充的较稳定层。通过由缓慢扩散的化合物形成阻隔层,所述层可富集在远离吸附剂中心的孔(即,吸附剂表面附近的孔)之中 / 之间。在吸附剂表面附近 / 之上的孔之中 / 之间形成阻隔可有助于通过紧密堵塞或延缓传输,由此通过降低被吸附剂动力学排除的物质的吸附动力学而提高动力学选择性。在所需分离方法的温度下,用于形成阻隔层的化合物的扩散系数可优选为小于 10⁻¹⁵ m²/s,例如小于 10⁻¹⁹ m²/s 或者小于 10⁻²³ m²/s。

[0025] 在一些优选实施方案中,在使用(或不使用)阻隔化合物之前,吸附剂可相对于第一化合物优先吸附第二化合物。在该类实施方案中,使用阻隔化合物可任选进一步提高吸附剂在膜或变动吸附方法中的选择性。在其他实施方案中,阻隔化合物可用于否则的话相对于第一化合物对第二化合物具有很小或不具有吸附选择性的吸附剂。在该类其他实施方案中,使用阻隔化合物可在吸附剂体系中引入选择性吸附。

[0026] 取决于所述实施方案,可在不同时间在吸附剂中引入堵塞化合物以形成阻隔层。一种选择可为在合成吸附剂晶体之后,但在将所述晶体引入接触器或床结构之前引入堵塞化合物。另一选择可为在形成掺有所述晶体的吸附剂床之后引入堵塞化合物。又一选择可为在将掺有所述晶体的吸附剂床用于构建接触器,如变动吸附容器之后引入堵塞化合物。

[0027] 出于各种原因,从包含少量烃的料流中除去 CO₂可能是有益的。例如,在用作燃烧燃料的料流中,CO₂可起惰性稀释剂的作用。燃料料流中过多的 CO₂可抑制燃烧反应。作为燃料销售的天然气通常可具有存在最大量稀释剂的规格。在一些实施方案中,存在于天然气料流中的惰性物的量可优选为约 2 体积%或更小。此外,任何参与燃烧反应的 CO₂均可增加由所述反应产生的温室气体。还可有益地从含甲烷的料流(或者含少量烃的其他料流)中除去 N₂,因为 N₂也可在燃烧期间起惰性稀释剂的作用。除了在燃料料流中起稀释剂作用

之外,高水平的 CO_2 和 / 或 N_2 可增加含甲烷的料流,例如天然气料流液化时的难度。

[0028] 分离方法

[0029] 本发明可适用于膜以及变动吸附方法。膜可由吸附剂材料形成。例如,水热合成方法可制得沸石膜。也可将沸石掺入混合的基体膜中。在膜分离方法中,进料混合物流(通常处于气相中)可通过膜的一侧。所述膜可将一些物质选择性传输至该膜相对的一侧,该侧可处于较低的压力下或者可吹扫。优先传输通过该膜的物质称为重组分,而优先保留在进料侧的物质称为轻组分(与其相对摩尔质量无关)。分子传输通过膜的速率可由动力学和平衡吸附决定。通过选择性活化提高动力学选择性可改善例如轻组分的保留,且因此提高其回收率。

[0030] 所有变动吸附方法均具有吸附步骤,其中使进料混合物(通常处于气相中)流经相对于不易吸附组分优先吸附较易吸附组分的吸附剂。由于吸附剂的动力学或平衡性能,某种组分可能更易被吸附。吸附剂通常可容纳于作为变动吸附单元的一部分的接触器中。所述接触器通常可包含工程结构化的吸附剂床或颗粒状吸附剂床。所述床可包含所述吸附剂和其他材料如其他吸附剂、介孔填充材料和 / 或用于减少由吸附和解吸热所导致的温度偏移的惰性材料。变动吸附单元中的其他组分可包括但并非必须限于阀门、管道、罐和其他接触器。

[0031] 吸附剂的再生方法是指一种变动吸附方法。变压吸附(PSA)方法依赖于如下事实:气体在压力下倾向于吸附在微孔吸附剂材料的孔结构中。通常压力越高,则被吸附的目标气体组分的量就越大。当压力降低时,通常释放出或者解吸出被吸附的目标组分。PSA 方法可用于分离气体混合物的各种气体,这是因为不同的气体由于吸附剂的平衡或动力学性能而倾向于以不同程度填充吸附剂的微孔或自由体积。变温吸附(TSA)方法也依赖于如下事实:气体在压力下倾向于吸附在微孔吸附剂材料的孔结构中。当吸附剂的温度升高时,通常释放出或者解吸出被吸附的气体。当使用对气体混合物中的一种或多种组分具有选择性的吸附剂时,通过循环变动吸附剂床的温度,TSA 方法可用于分离混合物中的气体。分压吹扫置换(PPSA)变动吸附方法使用吹扫再生吸附剂。快速循环(RC)变动吸附方法在短时间内完成变动吸附方法的吸附步骤。对动力学选择性吸附剂而言,可优选使用快速循环变动吸附方法。如果循环时间过长,则可能损失动力学选择性。这些变动吸附方案可分别实施或组合实施。可组合使用的方法实例为 RCPSA、RCTSA、PTSA 和 PPTSA。可使用选择性活化来改善所有变动吸附方法的性能。

[0032] 变动吸附方法可用于从宽范围的气体混合物中除去各种目标气体。本文所用的“轻组分”是指在所述方法的吸附步骤中不被吸附剂优先吸收的物质或分子组分。反之,本文所用的“重组分”是指在所述方法的吸附步骤中被吸附剂优先吸收的物质或分子组分。

[0033] 本文所述的选择性活化方法可改善动力学控制的变动吸附方法,且例如可提高轻组分的回收率。在动力学控制的变动吸附方法中,可由于轻组分在微孔中的传输扩散系数和吸附剂的自由体积小于较重物质而赋予选择性的至少一部分(优选主要部分)。此外,在使用微孔吸附剂如 8 元环沸石吸附剂的动力学控制的变动吸附方法中,扩散选择性可来自于在吸附剂微孔中的扩散差异和 / 或来自于构成所述吸附剂的晶体或颗粒中的选择性扩散表面阻力。动力学控制的变动吸附方法不同于平衡控制的变动吸附方法,在平衡控制的变动吸附方法中,吸附剂的平衡吸附性能倾向于控制选择性。动力学选择性的提高可使得

在变动吸附方法中获得的总回收率（例如引入所述方法中的轻组分的总回收率）可大于约 80 摩尔%，例如大于约 85 摩尔%，大于约 90 摩尔%或者大于约 95 摩尔%。轻组分的回收率可定义为产物料流中的轻组分的时间平均摩尔流速除以进料流中的轻组分的时间平均摩尔流速。类似地，重组分的回收率可定义为产物料流中的重组分的时间平均摩尔流速除以进料流中的重组分的时间平均摩尔流速。

[0034] 可同时除去两种或更多种污染物，但方便起见，待通过选择性吸附除去的组分在本文中通常以单数形式指代且称为污染物或重组分。

[0035] 本文所述的选择性活化方法可改善吸附剂材料的动力学选择性，所述吸附剂材料可通过合适设计而转化以改善动力学控制变动吸附方法和 / 或膜分离方法中的所需组分的回收率。

[0036] 吸附剂接触器和床

[0037] 本文所用的术语“吸附剂接触器”包括结构化和未结构化的吸附剂接触器二者。吸附剂接触器是进料气体在其中与吸附剂接触的变动吸附单元的一部分。在 TSA 方法中，所述接触器可包含用于加热和冷却吸附剂的装置，例如加热和冷却通道。各接触器可包含一个或多个吸附剂床。床为包含吸附剂的接触器的部件或部分。各床可包含单一吸附剂或不同吸附剂的混合物。接触器中的所有床并非必须包含相同的吸附剂。

[0038] 在一些实施方案中，接触器中的床可包含填料，所述填料至少包含固体惰性颗粒和含吸附剂的丸粒。可将所述惰性颗粒掺入床中以有助于控制吸附和解吸热。所述含吸附剂的丸粒通常可包含吸附剂颗粒、孔和粘合剂。丸粒通常可以以喷雾干燥或挤出方法形成。惰性颗粒通常可具有约 100 微米至约 10cm 的尺寸，然而取决于设计可使用任何合适的颗粒尺寸。包含吸附剂的丸粒通常可具有约 250 微米至约 1cm 的尺寸，然而再次取决于设计可使用任何合适的颗粒尺寸。可通过使用较小尺寸的丸粒改善传质；然而，随着尺寸的减小，通过所述床的压降可能倾向于提高。

[0039] 工程化吸附剂接触器的一个实例为平行通道接触器，其可适用于各种变动吸附方法中。由平行通道接触器构成的吸附剂接触器的床结构可包括其上保持有吸附剂或其他活性材料的固定表面。平行通道接触器可提供相对于常规气体分离方法（如包含吸附剂珠粒或挤出的吸附剂颗粒的容器）的显著益处。在本文中，“平行通道接触器”定义为包含处于具有基本上平行的流动通道的床中的结构化（工程化）吸附剂的吸附剂接触器的子集。这些流动通道可通过各种方式形成。除吸附剂材料之外，所述床结构可包含一种或多种物品，例如但不限于载体材料、热沉材料和减孔组分。

[0040] 在具有平行接触器通道的变动吸附装置中，床中的通道的壁可包含吸附剂，例如均一尺寸的 8 元环沸石晶体。所述接触器中的床可任选包含热质（传热）材料以有助于在变压吸附方法的吸附和解吸步骤二者期间控制所述接触器的吸附剂的加热和冷却。吸附期间的加热可由进入吸附剂中的分子的吸附热所导致。所述任选的热质材料也可有助于在解吸步骤期间控制所述接触器的冷却。可将所述热质材料引入所述接触器中的床的流动通道中、引入吸附剂本身中和 / 或作为流动通道壁的一部分引入。当将其引入吸附剂中时，其可为分布在吸附剂层中的固体材料和 / 或可作为吸附剂中的层包含。当将其作为流动通道壁的一部分引入时，可将所述吸附剂沉积或成型至壁上。在实施本发明的过程中，可使用任何合适的材料作为热质材料。该类材料的非限制性实例包括金属、陶瓷和聚合物。优选的金

属的非限制性实例包括钢、铜和铝合金。优选的陶瓷的非限制性实例包括二氧化硅、氧化铝和氧化锆。可用于实施本发明的优选聚合物的实例为聚酰亚胺。

[0041] 取决于在吸附步骤期间温升受限的程度,所用热质材料的量可为接触器的微孔吸附剂质量的约 0.1–约 25 倍,例如约 0.25–5 倍于所述质量,约 0.25–2 倍于所述质量或者约 0.25–1 倍于所述质量。在优选实施方案中,可将有效量的热质材料引入所述接触器中。热质材料的有效量可为足以保持吸附步骤期间吸附剂的温升小于约 100℃,例如小于约 50℃或者小于约 10℃的量。

[0042] 接触器中的通道(有时也称为“流动通道”或“气体流动通道”)为允许气体流动通过的接触器中的通道。一般而言,流动通道可提供较低的流体阻力以及较高的表面积。流动通道长度可有利地足够提供传质区域,所述长度可至少为流体速率以及表面积:通道体积之比的函数。可构造所述通道以使沿通道长度上的压降最小化。在许多实施方案中,进入接触器第一端的一个通道中的流体流动级分直至所述级分在离开第二端后复合都不与进入第一端的另一通道中的任何其他流体级分连通。在平行通道接触器中,床中的通道均一性可能对确保有效利用(基本上所有)通道且包含基本上相同的传质区域而言是重要的。如果存在过度的通道非一致性,则生产率和气体纯度二者可能受损。如果一个流动通道比相邻的流动通道大,则可能发生过早的产物突破,这可导致产物气体的纯度降低,在一些情况下降至不可接受的纯度水平。此外,在高于约 50 循环/分钟(cpm)循环频率下运行的设备可能需要比在较低循环/分钟下运行的那些更高的流动通道均一性和更低的压降。此外,如果在通过所述床时发生过高的压降,则此时可能无法容易地实现较高的循环频率,例如大于 3cpm 的数量级。

[0043] 平行通道接触器中的床的尺寸和几何形状可包括适用于变动吸附工艺设备中的任意尺寸和几何形状。几何形状的非限制性实例包括具有多个基本上平行且从整料的一端延伸至另一端的通道的各种形状的整料、多个管状元件、在各片材之间具有或不具有间隔体的吸附剂片材的叠层、多层螺旋辊、中空纤维束,以及基本上平行的实心纤维束。可将吸附剂涂覆至这些几何形状上,或者在许多情况下所述形状可直接由吸附剂材料加合适的粘合剂形成。直接由吸附剂/粘合剂形成几何形状的一个实例可为将沸石/聚合物复合材料挤出为整料。直接由吸附剂形成几何形状的另一实例可为挤出或纺丝由沸石/聚合物复合材料制成的中空纤维。用吸附剂涂覆几何形状的一个实例可为用微孔、低介孔吸附剂膜,如沸石膜涂覆扁平薄钢板。直接形成或涂覆的吸附剂层自身可结构化多层或者为相同或不同的吸附剂材料。多层吸附剂片状结构例如描述于美国公开专利申请 2006/0169142 中,在此通过引用并入。

[0044] 流动通道的尺寸可在考虑沿流动通道的压降下计算。流动通道可优选具有约 5 微米至约 1mm,例如约 50–约 250 微米的通道间隙。本文所用的流动通道的“通道间隙”定义为从与流动通道呈直角观察时横跨流动通道最小尺寸的直线长度。例如,如果流动通道的横截面为圆形,则此时通道间隙为所述圆的内径。然而,如果通道间隙的横截面为矩形,则通道间隙为垂直且与所述矩形的两个最长边连接的直线的距离(即矩形最小边的长度)。还应指出的是,流动通道可具有任何横截面构造。在一些优选实施方案中,流动通道横截面构造可为圆形、矩形、正方形或六边形。然而,可使用任何几何横截面构造,例如但不限于椭圆形、卵形、三角形、各种多边形或者甚至不规则形状。在其他优选实施方案中,吸附剂接触

器中的吸附剂体积与流动通道体积之比为约 0.5:1-约 100:1,例如约 1:1-50:1。

[0045] 在一些应用中,流动通道可通过将吸附剂片材一起层压而形成。吸附剂层压体应用通常可具有约 0.5 厘米至约 10 米,例如约 10cm 至约 1 米的流动通道长度,和约 50-约 450 微米的流动通道间隙。所述通道可包含间隔体或起间隔体作用的网。对层压的吸附剂而言,可使用间隔体,其为限定吸附剂层压体之间的分离的结构或材料。可用于本发明中的间隔体类型的非限制性实例包括具有尺寸精度的那些:塑料、金属、玻璃或碳网;塑料膜或金属箔;塑料、金属、玻璃、陶瓷或碳纤维和丝;陶瓷柱;塑料、玻璃、陶瓷或金属球或盘;或其组合或复合材料。吸附剂层压体已用于在高达至少约 150cpm PSA 循环频率下运行的设备中。流动通道的长度可能与循环速率相关。在较低的循环速率如约 20-约 40cpm 下,流动通道长度可长达 1 米或更长,甚至长达约 10 米。对高于约 40cpm 的循环速率而言,流动通道长度通常可降低,且可在例如约 10cm 至约 1 米之间变化。较长的流动通道长度可用于较慢循环的 PSA 方法。RCTSA 方法往往比 RCPSA 方法更慢,因此较长的流动通道长度也可用于 TSA 方法。

[0046] 在一个实施方案中,变动吸附单元中的接触器内的至少一个床可包含经选择性活化的吸附剂。在各个实施方案中,接触器中的床内所含的吸附剂绝大部分可经选择性活化。

[0047] 气体进料和吸附剂材料

[0048] 本文所述的分离方法可用于对各种气相进料实施分离。气相进料的一个实例包括天然气进料或料流,例如在石油开采场所采出的天然气进料,或者来自气田或页岩气地层的天然气进料或料流。天然气进料通常包含甲烷、任选的一些较大的烃如 C_2 - C_4 烃、 CO_2 , 和任选的一种或多种其他组分如 N_2 、 H_2S 、 H_2O 和硫醇。天然气进料也可包含一种或多种作为在开采场所采出天然气的工艺一部分而引入的物质。该类物质的非限制性实例可包括二醇如乙二醇,胺如甲基二乙基胺,二甲基二硫醚及其组合。

[0049] 通过选择性活化吸附剂或膜而导致轻组分回收率的改善对用于从天然气料流,特别是从高压天然气料流中除去杂质的方法而言可能是有价值的。可理想地在对天然气处理的操作而言可行的尽可能高的压力下回收杂质(也称为“重组分”),和富含甲烷的产物(也称为“轻组分”)。取决于所述实施方案,使用经选择性活化的吸附剂的变动吸附方法可用于获得高于约 80 摩尔%,例如高于约 85 摩尔%,高于约 90 摩尔%或者高于约 95 摩尔%的甲烷回收率,即使当天然气以较高的进入压力供入时,例如高于约 50psig(约 350kPag),例如至少约 150psig(约 1.0MPag)、至少约 450psig(约 3.1MPag)、至少约 600psig(约 4.1MPag)或至少约 1200psig(约 8.3MPag)。直接来自地下气田的天然气料流(粗天然气)的组成可随油田不同而变化。为了生产可引入管道以销售给住宅和商业燃料市场的气体,应将污染物如 N_2 、Hg、硫醇和酸性气体如 CO_2 和 H_2S 移除至可接受的水平。杂质含量和类型随气田不同而变化,在一些情况下,其可包含采出气中分子的主要部分。例如,对一些天然气田而言并非罕见的是包含约 0-约 90 摩尔% CO_2 ,更通常约 10-约 70 摩尔% CO_2 。

[0050] 合适的气相进料的其他实例可包括烟道气和/或来自炼油方法的可燃气体。各种方法可产生含有 CO_2 和少量烃如 CH_4 的烟道气和/或可燃气体。取决于烟道气/可燃气体的来源,其也可包含 H_2S 、 H_2 、 N_2 、 H_2O 和/或在标准条件下为气相的其他组分。诸如 CO_2 和 N_2 的组分可起降低该烟道气和/或可燃气体料流价值的稀释剂作用。

[0051] 为了改善气相料流的价值,可实施分离以产生至少两种产物料流。对应于轻组分

的第一产物料流可富含所需的产物,例如 CH_4 和 / 或其他烃,例如通常的其他烃,含 4 个或更少碳原子的其他烃或含 3 个或更少碳原子的其他烃。优选地,所述其他烃可包含至少一个饱和碳-碳键。对应于重组分的第二产物料流可富含一种或多种截留组分,例如 CO_2 和 / 或 N_2 。

[0052] 一种实施分离的方法可为将输入料流暴露于可优先或选择性吸附气相料流的一种或多种组分的吸附剂材料。吸附的差异可归因于平衡或动力学。平衡差异可反映在竞争吸附等温线中和 / 或可由单一组分等温线评估。动力学差异可反映在扩散系数方面。其中绝大部分选择性来源于动力学差异的方法通常称为动力学分离。对动力学分离而言,吸附步骤的时间可优选足够短,以使得吸附剂不与进料流平衡。例如,较大孔 ($>5\text{\AA}$ 平均孔尺寸) 的阳离子沸石可具有允许 CO_2 优先于 CH_4 吸附的平衡选择性,而较小孔 ($<3.8\text{\AA}$ 平均孔尺寸) 的阳离子沸石可具有允许 CO_2 优先于 CH_4 吸附的动力学选择性。使用沸石吸附剂制成的接触器可用于从包含 CO_2 和 CH_4 的输入气体料流中选择性吸附 CO_2 , 从而获得富含 CH_4 的输出料流。对动力学吸附剂而言,吸附步骤的时间可通过沸石晶体尺寸和 CH_4 扩散系数而设定。该类动力学吸附剂的再生可使用变压、变温、吹扫和 / 或置换进行。使用弱吸附 CO_2 (即较扁平的吸附等温线) 的动力学吸附剂可有利于再生。高含硅沸石 (Si/Al 比 $>\sim 100$) 通常可具有这些类型的弱等温线。再生方法通常可产生富含 CO_2 且贫含烃如 CH_4 的料流。

[0053] 在选择吸附剂沸石 (或其他吸附剂材料) 时的一个考虑因素可为对所需分离的选择性。除非另有说明,本文所用的术语“变动吸附选择性”基于进料流中的各组分摩尔浓度的二元 (成对) 对比以及在特定系统运行条件和进料流组成下工艺循环的吸附步骤期间被特定吸附剂吸附的这些组分的总摩尔数。该变动吸附选择性定义可适于作为变动吸附方法如变压和 / 或变温吸附类型一部分的工艺循环。为了定义选择性,可测定进料中的各组分的吸收值。对至少包含组分 A 和 B 的进料而言,组分 A 和 B 的吸附吸收值可定义为: $U_A = \{\text{在变动吸附方法的吸附步骤期间吸附剂中的 A 的总摩尔数变化}\} / \{\text{进料中的 A 的摩尔浓度}\}$; $U_B = \{\text{在变动吸附方法的吸附步骤期间吸附剂中的 B 的总摩尔数变化}\} / \{\text{进料中的 B 的摩尔浓度}\}$, 其中 U_A 表示组分 A 的吸附吸收且 U_B 表示组分 B 的吸附吸收。

[0054] 对包含组分 A、组分 B 和任选一种或多种其他组分的进料而言,对组分 A 具有比对组分 B 更大的“选择性”的吸附剂通常可在变动吸附方法的吸附步骤结束时具有比 U_B 更大的 U_A 值。因此,选择性可定义为: 变动吸附选择性 $= U_A / U_B$ (对 $U_A > U_B$)。对主要具有动力学选择性的吸附剂而言,变动吸附选择性可取决于循环时间。在这些情况下,长时吸附且因此总体而言长的循环时间可降低变动吸附选择性。

[0055] 基于上文,合适的吸附剂可在合适的变动吸附单元中在循环时间内以具有第一组分 (例如组分 A) 相对于第二组分 (例如组分 B) 为大于 1 的变动吸附选择性运行。例如,适于将 CH_4 与 CO_2 分离的吸附剂可具有 CO_2 (组分 A) 吸附相对于 CH_4 (组分 B) 为大于 1 的变动吸附选择性。在选择性活化之后,第一组分相对于第二组分的变动吸附选择性可为至少约 5, 例如至少约 10。一些选择性活化可具有至少 25, 例如至少 100 的第一组分相对于第二组分的变动吸附选择性。

[0056] 各组分的实例可包括分子氮 (N_2)、二氧化碳 (CO_2)、硫化氢 (H_2S) 和甲烷 (CH_4)。根

据上文定义,甲烷代表对应于潜在的“第二组分”的组分,而氮气、二氧化碳或其组合代表“第一组分”的潜在选项。一种选择可为选择性活化吸附剂(和/或相应的合适变动吸附单元),从而使得 CO_2 相对于 CH_4 的变动吸附选择性为至少5,例如至少10、至少25或至少100。额外或者替代地,可将吸附剂选择性活化,以使得其具有至少5,例如10或至少25的 N_2 相对于 CH_4 的变动吸附选择性。进一步额外或者替代地,可将吸附剂选择性活化,以使得具有至少5,例如至少10或至少25的两种或更多种上述组分的组合相对于 CH_4 的变动吸附选择性(例如,在此情况下,第一组分可选自 CO_2 、 N_2 或 H_2S ,第二组分可为 CH_4)。在所有情况下,选择性活化可有利地提高吸附剂的变动吸附选择性。

[0057] 平衡选择性也可用作吸附剂选择中的因素。本文所述的方法以提高吸附剂的变动吸附选择性的方式在平衡选择性上增加动力学选择性。平衡选择性可基于长时间测量传输或者基于慢速循环性能表征。例如,对在 $\sim 40^\circ\text{C}$ 下使用8元环DDR型沸石吸附剂吸附 CO_2 而言,对 ~ 10 微米尺寸的晶体, CO_2 可在约0.5–约10秒时间标度(数量级)上接近吸附分子的平衡水平。对该数量级描述而言,接近吸附平衡水平定义为处于平衡吸附浓度的约5%之内,例如处于约2%之内。对 CH_4 而言,吸附分子的平衡水平通常可在数十秒量级的时间标度内接近。换言之,可在约2–约200秒时间内接近平衡吸附浓度。在使用较快循环时间的变动吸附方法,如快速循环变压和/或变温吸附方法中,吸附步骤的时间可与接近吸附分子平衡水平的时间标度(对 CH_4 而言)相当(或者可能更短)。因此,在具有数十秒钟或更短量级的循环时间的变动吸附方法中,例如对10微米尺寸的DDR吸附剂而言, CO_2 和 CH_4 的吸附可受到不同因素的因素。 CO_2 吸附可具有更类似于平衡吸附的特性,因为相对于 CO_2 吸附的平衡时间标度而言,变动吸附循环的时间标度可较长。与此不同,对 CH_4 吸附而言,动力学吸附因素可能具有更大的影响,因为变动吸附方法的时间标度可与达到平衡的时间标度(对 CH_4 而言)大致相当。因此,可使用选择性活化以通过减少 CH_4 吸附和改善工艺宽容度(通过提高吸附步骤可允许耗费的时间)来提高动力学选择性。 N_2 可类似于 CO_2 ,其在比 CH_4 更快的时间标度内接近平衡吸附。

[0058] 对从天然气或其他包含甲烷和/或其他 C_2 – C_4 烃的气体料流中除去 CO_2 、 N_2 和/或 H_2S 而言,合适吸附剂材料的实例可包括具有可使用选择性活化而改善的对从所述进料流中分离 CO_2 和/或 N_2 的动力学选择性的8元环沸石材料。可用于变动吸附方法中的该类材料中的合适8元环沸石实例为DDR沸石。8元环沸石的其他实例包括Sigma-1和ZSM-58,其具有与DDR相同类型的骨架结构。所述8元环沸石材料可具有约1:1–约10000:1,例如约10:1–约5000:1或约50:1–约3000:1的Si/Al比。

[0059] 8元环沸石如DDR通常可具有**3–4Å**数量级窗口(孔)尺寸的孔通道。例如,DDR型沸石的窗口(孔)尺寸为约**3.65Å**。与较大的分子如甲烷相比,具有较为线性的构型的分子如 CO_2 和/或 N_2 可在具有该窗口尺寸的孔中更快地扩散。作为另一实例,甲基二乙基胺的最小尺寸稍小于**5Å**。

[0060] 在一些实施方案中,合适的8元环沸石材料可允许 CO_2 快速地传输至沸石晶体中,然而阻止甲烷的传输,从而可从 CO_2 和甲烷的混合物中选择性分离 CO_2 。使用选择性活化可有利地改善变动吸附选择性。

[0061] 适用于本文中的8元环沸石可允许 CO_2 以使得 CO_2 和甲烷的有效单一组分扩散系

数之比（即 $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$ ）可大于 10，例如大于约 50 或大于约 100 的方式经由 8 元环窗口进入内部孔结构中。天然气分离中的循环性能的另一考虑因素可为甲烷的绝对扩散系数，甲烷为该动力学控制的分离中的轻组分。在与循环变动吸附方法中的吸附步骤的时长组合下，甲烷的绝对扩散系数可显著影响包含 CO_2 和 CH_4 的气体混合物的动力学控制分离中的甲烷回收率。如前所述，可有利地使该回收率最大化。工艺模拟表明，对使用 ~ 15 微米尺寸晶体制成的接触器中的 ~ 4 秒长吸附步骤的循环而言，在工艺条件下晶体的甲烷有效扩散系数可优选低于约 $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ，从而避免吸附过多的甲烷且不利地影响目标物的回收率。对其他循环时间和 / 或具有其他尺寸的晶体而言，甲烷扩散系数 D_{CH_4} 可优选定义如下：

$$[0062] \quad D_{\text{CH}_4} < 3 \times 10^{-13} * [t_{\text{吸附}} / (4 \text{ 秒})]^2 * (d_{\text{晶体}} / (15 \text{ 微米}))^2 \{ \text{m}^2/\text{s} \}$$

[0063] 其中 $t_{\text{吸附}}$ 为吸附步骤的时间（秒），且 $d_{\text{晶体}}$ 为传输通过该晶体的特征尺寸（微米）。甲烷扩散系数的这些条件不可能总是由可合成的 8 元环沸石晶体的尺寸、合成晶体的扩散系数和可实际引入接触器中的晶体尺寸的组合满足。选择性活化可提供将甲烷的有效扩散系数降至实际接触器的目标范围，然而保持和 / 或提高 $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$ 比的能力。对轻组分绝对扩散系数的限度的考虑可与其他气体混合物的动力学控制分离相同。出于提供可测试的性能测量的目的，可用在吸附剂吸附等温线的 Henry 法则方案中对纯气体测得的传输扩散系数代替有效扩散系数（例如 CO_2 和 CH_4 的扩散系数）。在 Henry 法则方案中，未经选择性活化的吸附剂（例如沸石）中的分子负载量可能较低，且在该方案中，Fickian 和 Stephan-Maxwell 扩散系数可近似相等。多孔晶体材料对特定吸附物的有效扩散系数可方便地通过其扩散时间常数 D/r^2 而测定，其中 D 为 Fickian 扩散系数 (m^2/s)，且值“ r ”为表征扩散距离的晶体半径 (m)。在其中晶体不具有均一尺寸和几何形状的情况下，“ r ”表示代表其相应分布的平均半径。一种测量时间常数和扩散系数的方式可来自于使用 J. Crank 在“The Mathematics of Diffusion”，第 2 版，Oxford University Press，大不列颠，1975 中所述的方法分析标准吸附动力学（即重力法分析吸收量）。另一种测量时间常数和扩散系数的方式可来自于使用 D. M. Ruthven 在“Principles of Adsorption and Adsorption Processes”，John Wiley，NY(1984) 中以及 J. Karger 和 D. M. Ruthven 在“Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids”，John Wiley，NY(1992) 中所述的方法分析零柱长色谱法数据。

[0064] 另一种获得扩散系数的方式可为测量单一组分循环变压吸附单元中的吸附和解吸时间常数。在该单元中，用纯单一组分气体将吸附剂周期性加压和减压。可分别研究感兴趣的各组分（例如 CO_2 、 CH_4 、 N_2 和 He）。He 测量通常用于简化所收集的数据的解析。加压可通过推动阀门以使加压罐与保持有所述吸附剂的室连接而进行，然后关闭该阀门。减压可通过推动另一阀门以使低压罐与保持有所述吸附剂的室连接而进行，然后关闭该阀门。试样的吸附和解吸摩尔数可由所述罐和室的压力、体积和温度测量而确定。可通过在加压和减压步骤之后重新设定罐压而实施连续循环方法。可使用线性推动力 (LDF) 近似法将吸收的时间常数容易地换算成有效扩散系数。例如，如果将吸附剂作为具有均一直径的各向同性介质处理，则 LDF 传质系数 (s^{-1}) 可为： $\tau (\text{LDF}) \approx 16.2 * D_{\text{有效}} * (d_{\text{晶体}} / 2)^2$ 。该近似法通常用于模拟变动吸附过程。

[0065] 额外或者替代地，可将上述 8 元环沸石选择性活化以提高其对氮气和甲烷分离的动力学选择性，或者更通常地用于将气体料流中的氮气与 C_1 - C_4 或 C_1 - C_3 烃分离。合适的 8

元环材料的该改善的动力学选择性可允许 N_2 快速传输至沸石晶体中, 然而阻止甲烷 (或者其他的较小烃) 的传输, 从而可从 N_2 和甲烷的混合物中选择性分离 N_2 。为了除去 N_2 , N_2 和甲烷在经选择性活性的吸附剂中的单一组分扩散系数之比 (即 D_{N_2}/D_{CH_4}) 可大于 5, 例如大于约 20、大于约 50 或者大于约 100。取决于所述实施方案, 对甲烷扩散系数的绝对值的考虑可类似于前文所讨论的那些。

[0066] 吸附剂材料的选择性活化

[0067] 不同制备法的吸附剂材料可具有显著不同的扩散系数。即使使用相同的制备技术, 在一些情况下, 扩散系数也可随批次而不同。对沸石而言, 尤其如此。选择性活化可提供减小轻组分的扩散系数波动的方法, 其中该波动可不利影响所述轻组分回收率。

[0068] 选择性活化方法可用于宽范围的吸附剂材料。可用沸石吸附剂示意选择性活化方法, 但应理解的是也可对具有其他类型的骨架原子和 / 或其他环结构的微孔材料进行选择活化。沸石为通常在水热合成方法中生长的晶体材料, 其中通常使用结构导向剂。在从水热合成混合物中回收沸石晶体产物后, 通常将其煅烧以除去模板和可堵塞晶体颗粒内部的孔结构通路的其他物质。所述选择性活化方法可在吸附剂的孔结构已打开之后使用。在本说明书中, 已煅烧以除去结构导向剂的沸石晶体称为“合成”材料。

[0069] 已开发了两类不同的技术以选择性活化吸附剂。第一类包括长期暴露于较低逸度的选择性活化分子中, 而第二类包括在较高逸度和温度下暴露较短的时间。不被任何具体理论所束缚, 据信吸附剂的选择性活化可通过使所述分子进入吸附剂内并占据吸附剂孔中的位置实现。选择性活化分子可集中在从吸附剂外表面进入内部的吸附前沿中。在超过前沿侵入的距离处, 选择性活化分子的浓度可急剧降低。选择性活化分子可起改变潜在吸附物进入吸附剂且在该吸附剂内部运动的能力的阻隔化合物的作用。这可导致吸附剂的动力学选择性提高。例如, 借助阻隔化合物选择性活化可导致 8 元环沸石对 CO_2 和 / 或 N_2 与 CH_4 或其他烃的气体分离的动力学选择性提高。任选地, 阻隔化合物也可在吸附剂的表面形成钝化层, 这提高了吸附剂的动力学选择性。

[0070] 优选地, 在操作条件下, 阻隔化合物可缓慢扩散 (扩散系数小于 $10^{-15} m^2/s$) 通过吸附剂的孔结构。非常缓慢扩散的分子 (扩散速率小于 $10^{-19} m^2/s$) 可集中在远离吸附剂中心的孔 (即, 吸附剂表面附近的孔) 中。在超慢扩散 (小于 $10^{-23} m^2/s$) 的极限下, 所述分子可位于从吸附剂的表面向内延伸的明显层中。在吸附剂表面附近 / 之上的孔中 / 之间形成阻隔物可有助于通过立即堵塞或延缓传输且因此降低从吸附剂中动力学除去的物质的吸附动力学而改善变动吸附方法中的动力学选择性。这可有助于通过在吸附步骤期间不吸收作为产物回收的分子物质而提高回收率。对 8 元环沸石而言, 处于缓慢扩散至非常缓慢扩散分子范围之内的分子实例可包括在链中具有超过 4 个碳的直链烷烃和具有超过 3 个碳的直链伯醇。对 8 元环沸石而言, 可涵盖非常缓慢扩散至超慢扩散的分子实例可包括单支化烷烃, 双支化的烷烃、2- 辛醇、仲醇、多重支化的烷烃、支化的伯醇及其组合。超慢扩散分子可包括支化的叔链烷烃, 例如 2, 2, 4- 三甲基戊烷。缓慢扩散和超慢扩散的分子可允许形成不需要经常再生或补充的较稳定的选择性活化层。

[0071] 为了形成堵塞或延缓传输的有效阻隔物, 吸附剂表面附近的孔之中 / 之间的堵塞化合物的最大负载量应为其饱和负载量 (q_s , 通常以 mmol/g 表示) 的至少 10%。在其他实施方案中, 吸附剂表面附近的孔之中 / 之间的堵塞化合物的最大负载量可为其饱和负载量

的至少 40%，例如其饱和负载量的至少 75%。在其他实施方案中，所述负载量可相对于饱和和负载量受限，从而提供至少一些开放的通道。在该类实施方案中，负载量可为饱和和负载量的 20% 或更小，例如 15% 或更小。表面附近的区域可意指与表面相距处于吸附剂直径或平均粒度的 5% 内的距离。该最大负载量可由堵塞化合物在所述吸附剂暴露于其中的蒸气中的逸度评估。该评估使用 Langmuir 等温线以近似模拟堵塞化合物的平衡吸收。Langmuir 等温线的数学形式可为：

$$[0072] \quad q/q_s = b \cdot f / (1 + b \cdot f)$$

[0073] 其中 q 为堵塞化合物的负载量 (mmol/g)， q_s 为堵塞化合物的饱和负载量 (mmol/g)， f 为堵塞化合物的逸度 (巴)，且 b 为 Langmuir 系数 (1/巴)。该条件可通过在大于饱和和蒸气压的约 10% 的分压下暴露于分子量为至少约 50g/mol，例如至少约 60g/mol 的阻隔化合物的蒸气压下实现。可通过暴露于更高的阻隔化合物分压，例如饱和和蒸气压的至少约 25%，至少约 50% 或至少约 90% 而获得更高的最大负载量。对在极高的阻隔化合物分压下的暴露而言，可形成液相，且合适的话可获得高阻隔化合物负载量。合适的阻隔化合物实例可包括但不限于烷烃（例如链烷烃）、其他烃、醇、其他含氧化合物、胺和含硫化合物。链烷烃物质可包括直链链烷烃、单支化的链烷烃、多重支化的链烷烃、支化的叔链烷烃及其组合。醇可包括伯醇和仲醇。含氧化合物可包括二醇，例如乙二醇或三甘醇。胺的实例可包括甲基二乙基胺和二甲基乙基胺。含硫化合物的一个实例为二甲基二硫醚。在变动吸附方法的特征温度下用具有大于 10/巴的“ b ”值的堵塞化合物选择性活化可有助于减少堵塞化合物在其负载至吸附剂中之后的损失。在变动吸附方法温度的特征温度下使用具有更高 b 值（例如至少 100/巴或至少 1,000/巴）的堵塞化合物可进一步减少变动吸附或膜分离方法操作期间的堵塞化合物的损失。

[0074] 分子大小可影响堵塞化合物的吸附强度 (b 值) 以及扩散系数。分子大小可由堵塞分子的最大和最小尺寸表征。例如，对直链链烷烃而言，最大尺寸可通过将链长拉伸而设定，而最小尺寸可通过链直径设定。堵塞分子的最大尺寸的提高可倾向于提高 b 值并降低扩散系数。当堵塞分子的最大尺寸过大时，其不能有效地选择性堵塞一种分子的传输，同时允许另一种物质快速传输。对 8 元环沸石吸附剂而言，堵塞化合物的最小尺寸可为小于约 **25Å** 且大于约 **4Å**。当最大尺寸小于约 **15Å** 且大于约 **6Å** 时，对 8 元环沸石吸附剂可获得提高的性能。具有较小的最大尺寸的分子，例如 CO_2 、 H_2S 、甲烷、乙烷和 H_2O 似乎不能改善吸附剂的动力学选择性。堵塞分子的最小尺寸可决定其扩散至沸石中的能力。随着堵塞分子的最小尺寸增大，扩散系数可倾向于降低。当最小尺寸变得过大时，扩散系数可降至化合物不能在实际时间量下进入沸石内部的点。可进入沸石孔结构中的分子的大小可大于可由国际沸石协会 (IZA) 所公布的沸石结构数据库所推导的值：<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>。对各种骨架类型而言，该数据库给出了可沿硬质沸石骨架中的各方向扩散的硬质球的尺寸。由于沸石骨架的柔性，具有显著大于由 IZA 数据库所推导的那些的最小尺寸的分子可进入沸石孔结构中。为了能将堵塞分子负载至沸石中，最小分子尺寸可比可沿硬质沸石骨架中任意方向扩散的最大硬质球的 IZA 尺寸高小于 **2.0Å**。为了能使堵塞分子更容易地负载至沸石中，其最小分子尺寸可比可沿硬质沸石骨架中任意方向扩散的最大硬质球的 IZA 尺寸高小于 **1.5Å**。为了具有足够小的扩散系数以至于将堵塞分子捕集在

沸石中,堵塞分子的最小分子尺寸可比可沿硬质沸石骨架中任意方向扩散的最大硬质球的 IZA 尺寸高大于约 **0.4Å**。如果其最小分子尺寸比可沿硬质沸石骨架中任意方向扩散的最大硬质球的 IZA 尺寸高大于约 **0.6Å**,则可增加堵塞分子的捕集。额外或者替代地,尺寸差异可表示为由 IZA 数据库获得的最大硬质球尺寸的百分比。在该类实施方案中,最小分子尺寸可比可沿硬质沸石骨架中任意方向扩散的最大硬质球的 IZA 尺寸高小于约 60%,例如高小于约 55%、高小于约 50%、高小于约 45%或高小于约 40%。额外或者替代地,在该类实施方案中,最小分子尺寸可比可沿硬质沸石骨架中任意方向扩散的最大硬质球的 IZA 尺寸高至少约 10%,例如高至少约 15%、高至少约 20%或者高至少约 25%。

[0075] 例如, IZA 数据库列出了可沿硬质 DDR 沸石骨架中任意方向扩散的最大硬质球尺寸为 **3.65Å**。因此,对 DDR 而言合适的堵塞分子的优选最小尺寸可为约 **4.05-5.65Å**。为了促进堵塞分子负载至 DDR 中,所述堵塞分子的最小尺寸可优选小于约 **5.15Å**。为了增加堵塞分子在 DDR 中的捕集(即,长期稳定性),所述堵塞分子的最小尺寸可优选大于 **4.25Å**。为了选择性活化 DDR 型沸石,落入这些尺寸范围之内的分子实例可包括但不限于正己烷、2-甲基戊烷、2-甲基己烷、己醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、2-己基-1-戊醇、2-甲基-1-己醇。对 DDR 型沸石而言,未落入该尺寸范围内的分子实例包括甲苯、环己胺、丁胺和 N-甲基吡咯烷酮。实验表明,在近 100°C 的温度下在未落入该尺寸范围内的这些分子的饱和蒸气中的长期暴露似乎不能显著改善动力学选择性。

[0076] 一些用于选择性活化的分子可与沸石骨架结构中的缺陷(如羟基)反应,从而使其化学结合在骨架内。这可提高选择性活化的稳定性。例如,伯醇和仲醇可扩散至沸石结构中,且随后与该结构中的羟基和其他缺陷反应。该反应可捕集所述分子,从而当在惰性气氛(例如 N₂)下加热至 ~ 350°C 或更高的温度时能耐受解吸。

[0077] 可使用各种方法将阻隔化合物施加至吸附剂上。一种选择可为将吸附剂暴露于阻隔化合物中,然后将所述吸附剂引入变动吸附单元的床中。在这种情况下,可在将其配制进床中之前,对吸附剂颗粒进行处理。配制技术可包括用经选择性活化的吸附剂和粘合剂形成丸粒、将经选择性活化的吸附剂和粘合剂浇铸成薄膜、将经选择性活化的吸附剂和任选的粘合剂洗涂(wash coating)至载体如整料上。在一个实施方案中,可将吸附剂在约 100psig(约 690kPag)至约 2000psig(约 13.8MPag)的压力和约 155-约 350°C 的温度下通过直接暴露于高浓度(>90 摩尔%)的选择用于改变所述吸附剂的动力学选择性的分子中而选择性活化约 1-约 150 小时的时间。更低的温度可减缓选择用于选择性活化的分子扩散至吸附剂中,而过高的温度可导致阻隔化合物热降解。可减少处理时间而不导致选择性活化分子热降解,例如通过使用约 250-约 310°C 的温度。为了提高负载程度,可理想地对处理使用尽可能高的逸度。如果所述选择性活化分子可冷凝成液相,则逸度通常不会随压力增大而极快地升高,且处理压力可降至正好高于(高 >1psi)发生冷凝时的压力的点。如果不存在液相转变,则可理想地使用使得逸度(f)为如下的压力:在选择性活化温度下,乘积(b*f)大于 10。当在高于约 500psig(约 3.5MPag)的压力下进行选择性活化时,通常可满足该条件。通常可理想地使用纯化合物进行选择活化。当如此实施时,可优选所述化合物的纯度大于约 95 摩尔%,通常大于约 99 摩尔%。可优选的是,所存在的杂质不干扰所

述化合物的负载和选择性活化性能。当使用化合物的混合物进行选择活化时,可优选所述混合物中的超过约 95 摩尔%的分子为用于负载至吸附剂中的目标分子,且该分子在所述混合物中的纯度可理想地高于约 99 摩尔%。当在升高的压力和温度下进行选择性活化时,可在高压釜中用堵塞化合物负载吸附剂。当使用高压釜(或间歇处理器)时,可能需要时间来加热和冷却高压釜。为了在不牺牲生产量下提供工艺宽容度,处理时间可理想地为约 2-约 20 小时。如果使用连续高压/高温处理器(例如高压流体床处理器),则可实现更短的平均停留时间。在阻隔化合物负载至吸附剂中之后,可将所述吸附剂冷却以进行进一步的处理,从而可将其最终引入接触器中的床中。由于据信阻隔化合物至少部分处于吸附剂的孔结构中,所述阻隔化合物可在多重变动吸附循环期间保持在吸附剂之内/之间。取决于选择性活化分子的精确选择以及选择性活化方法中所选的时间、温度和压力条件的组合,动力学选择性的改善和轻组分的绝对扩散系数的降低可变化。因此,可理想地通过测量轻组分的扩散系数而优化条件的选择。可理想地精确测量该量,因为轻组分的回收率可依赖于其有效扩散系数的绝对值。由于重组分倾向于快速扩散,其扩散系数的测量必须足够精确以获得对变动吸附过程而言足够的动力学选择性。

[0078] 或者,在将吸附剂结构引入床中之后,可通过暴露于阻隔化合物中达长于 150 小时的时间而选择性活化所述吸附剂。由于生产期间的较低生产量,这通常是一种不那么希望的制备选择性活化吸附剂的方法。暴露时间越长,则选择性活化可在越低的温度和/或越低的压力下进行。

[0079] 另一选择可为在将吸附剂引入床中或者引入待组装至用于变动吸附单元的接触器的床中的组分中之后,将所述吸附剂暴露于阻隔化合物中。当用包含吸附剂的丸粒形成该床时,可在该丸粒形成之后使用前文对选择性活化吸附剂颗粒所述的程序对其进行选择性活化。当所述床设计用于平行通道接触器中时,可使用对选择性活化吸附剂颗粒所述的程序将床单独选择性活化。例如,平行通道接触器中的床可为洗涂有吸附剂的整料。在该情况下,可在高压釜中使用对选择性活化吸附剂颗粒所述的程序将所述整料选择性活化。在所有该类情况下,可在引入变动吸附单元中之前,对床进行选择活化。

[0080] 对选择性活化包含 DDR 吸附剂的床而言,可使用所述程序沉积的合适阻隔化合物的实例可包括但不限于正己烷、2-甲基戊烷、2-甲基己烷、己醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-1-己醇及其组合。

[0081] 另一选择可为在将床组装以形成接触器之后,将吸附剂暴露于阻隔化合物中。在这种情况下,可理想的是能在较高的分压(例如对应于阻隔化合物饱和蒸气压的至少约 25%,例如至少约 50%或者至少约 90%)下将所述接触器加热至高于 100℃,例如高于 150℃的温度,和/或将所述接触器暴露于分子量为至少约 50g/mol,例如至少约 60g/mol 的阻隔化合物中。如果温度足够高以使得不存在阻隔化合物的液相,则可理想地在高于约 100psig(约 690kPag)的压力下用料流中的至少约 10 摩尔%(例如至少 50 摩尔%)阻隔化合物实施该暴露。暴露时间可为数小时至数周。

[0082] 另一选择可为在将接触器装入变动吸附单元中之后实施选择性活化。在这种情况下,当所述接触器处于功能性变动吸附单元中时,可在高于饱和蒸气压的约 10%,例如至少约 25%、至少约 50%或者至少约 90%的分压下,用掺入进料气体中且分子量为至少约 50g/mol,例如至少约 60g/mol 的阻隔化合物实施选择性活化。合适的阻隔化合物浓度的选择可

尤其取决于阻隔化合物、循环长度、实施分离方法时的温度和处理时间的长度的选择。处理时间可为数天至数月。可借此将阻隔化合物引入进料气体料流中的方法可包括直接注入和/或使用蒸发器如鼓泡器。可优选将阻隔化合物添加至进料流中,尽管在一些情况下,阻隔化合物可能就已存在了。由于吸附剂因暴露于阻隔化合物而选择性活化,可有利地改变变动吸附单元的性能。可理想地控制并规划性能的变化比率。一旦性能达到所需目标,则可降低进料流中的阻隔化合物浓度。在一些情况下,可在进料中添加少量维持水平的阻隔化合物以改善选择性活化的长期稳定性。所选条件的目的可为允许阻隔化合物进入孔网络中,从而改善吸附剂的动力学选择性,由此降低轻组分的扩散系数。还可理想地以不导致在吸附剂表面上累积大过量阻隔化合物的方式在循环之间维持选择性活化。

[0083] 选择性活化的另一种选择可为在将接触器装入工作变动吸附单元中之后,将阻隔化合物加入通过该接触器的独立气体料流中。该料流可不同于进料流,在这种情况下,所述单元不必以导致料流分离的方式操作。因此,排序在所述单元中的阀门无需与用于循环变动吸附方法的相同。可将包含阻隔化合物的料流再循环并通过该单元送回,或者可基于一次通过使用。当再循环该料流时,可通过直接注入和使用蒸发器如鼓泡器而补充阻隔化合物。可使包含阻隔化合物的料流在高于变动吸附方法中所用那些的温度下通过该单元。类似地,可将所述单元加热,同时使选择性活化料流通过该单元。在任一情况下,可理想地在高于 100°C,例如高于 150°C 的温度下暴露于选择性活化分子物质中。阻隔化合物的浓度可高于其中将其掺入实施分离的单元的进料中的情况。在这种情况下,可优选使用较高的阻隔化合物分压实施暴露,例如饱和蒸气压的至少约 25%,例如至少约 50%或者至少约 90%。如果温度足够高以至于不存在阻隔化合物的液相,则可理想地在高于约 100psig(约 690kPag) 的压力下使用处于料流中的至少 10 摩尔%(例如至少 50 摩尔%)阻隔化合物实施暴露。暴露时间可为数小时至数周。

[0084] 或者,需要的话,可将任意两种或更多种选择组合以提供改善的选择性。

[0085] 其他实施方案

[0086] 额外或者替代地,本发明可包括一个或多个如下实施方案。

[0087] 实施方案 1. 一种实施气体分离的方法,包括:使包含 8 元环沸石或 8 元环微孔材料的吸附剂或膜与阻隔化合物在有效选择性活化所述吸附剂或膜的条件接触,其中所述阻隔化合物具有对 8 元环沸石或者 8 元环微孔材料而言为约 4.05-约**5.65Å**的最小尺寸和约**25Å**或更小的最大尺寸;使经选择性活化的吸附剂或膜与包含第一组分和第二组分的输入气体料流接触,从而形成相对于输入气体料流富含第一组分的第一气体料流;和收集相对于输入气体料流富含第二组分的第二气体料流。

[0088] 实施方案 2. 根据实施方案 1 的方法,其中所述 8 元环沸石为 DDR 型沸石、Sigma-1、ZSM-58 或其组合。

[0089] 实施方案 3. 根据上述实施方案中任一项的方法,其中所述阻隔化合物为二醇、胺、醇、烷烃、含硫化合物或其组合,其中所述阻隔化合物具有至少 50g/mol 的分子量。

[0090] 实施方案 4. 根据上述实施方案中任一项的方法,其中所述阻隔化合物为乙二醇、三甘醇、甲基二乙基胺、二甲基乙基胺、二甲基二硅烷、正己烷、2-辛醇或其组合。

[0091] 实施方案 5. 根据实施方案 1 的方法,其中第一组分包含或者为 CH₄。

[0092] 实施方案 6. 根据上述实施方案中任一项的方法, 其中所述第二组分包含或者为 CO_2 、 N_2 或其组合。

[0093] 实施方案 7. 根据实施方案 1 的方法, 其中所述吸附剂或膜与阻隔化合物接触的有效条件包括约 50–约 350℃ 的温度和约 100psig (约 690kPag) 至约 2000psig (约 13.8MPag) 的总压, 其中堵塞化合物以液体或者具有至少约 10% 饱和蒸气压的堵塞化合物分压的气体形式存在。

[0094] 实施方案 8. 根据实施方案 7 的方法, 其中所述吸附剂或膜与阻隔化合物接触的有效条件包括至少约 150℃, 例如至少约 250℃ 的温度。

[0095] 实施方案 9. 根据上述实施方案中任一项的方法, 其中经选择性活化的吸附剂与输入气体料流的接触包括在所述接触期间借助所述经选择性活化的吸附剂吸附至少一部分第二组分, 所述方法进一步包括解吸至少一部分经吸附的第二组分以形成经解吸的第二组分部分, 其中第二气体料流包含至少一部分经解吸的第二组分部分。

[0096] 实施方案 10. 根据上述实施方案中任一项的方法, 进一步包括在所述经选择性活化的吸附剂或膜与输入气体料流接触期间解吸至少一部分阻隔化合物。

[0097] 实施方案 11. 根据上述实施方案中任一项的方法, 其中所述吸附剂为变动吸附器单元的一部分, 所述变动吸附器单元为变压吸附器单元或者变温吸附器单元。

[0098] 实施方案 12. 根据实施方案 11 的方法, 其中所述变动吸附器单元为快速循环变压吸附器单元或者快速循环变温吸附器单元。

[0099] 实施方案 13. 根据实施方案 11 或 12 的方法, 进一步包括重复所述接触、解吸和收集达多个循环。

[0100] 实施方案 14. 根据实施方案 1–8 或 10 中任一项的方法, 其中第一气体料流为保留物料流, 且第二气体料流为渗透物料流。

[0101] 实施方案 15. 根据上述实施方案中任一项的方法, 其中被所述微孔材料吸附的阻隔化合物的量为饱和负载量 (q_s) 的约 20% 或更少。

[0102] 实施方案 16. 一种在变动吸附器单元中实施气体分离的方法, 包括: 使包含微孔材料的吸附剂在变动吸附器单元中与阻隔化合物在有效选择性活化所述吸附剂的条件下接触, 其中所述微孔材料具有特征为如下的孔: 可沿所述孔中任意方向扩散的最大硬质球的第一尺寸, 且所述阻隔化合物具有表示所述化合物的最小尺寸的第二尺寸, 其中第二尺寸比第一尺寸大 10–60%; 使经选择性活化的吸附剂与包含第一组分和第二组分的输入气体料流接触, 从而形成相对于输入气体料流富含第一组分的输出气体料流, 其中所述经选择性活化的吸附剂在该接触期间吸附至少一部分第二组分; 使至少一部分经吸附的第二组分解吸, 从而形成经解吸的第二组分部分; 和收集包含至少一部分经解吸的第二组分部分的气体料流, 其中所述气体料流相对于输入气体料流富含第二组分, 且任选包括实施方案 3–15 中任一项或多项的主题。

实施例

[0103] 实施例 1. 通过在低于 150℃ 的温度下较长期暴露于阻隔化合物的蒸气中而选择性活化 DDR 晶体

[0104] 吸附剂材料的选择性活化可以以比较重组分如 CO_2 和 / 或 N_2 更高的程度抑制较

轻组分如 CH_4 的吸附。较轻组分的扩散系数值的降低可在改善膜和变动吸附方法的回收率中起显著作用。因此, 尽管较轻和较重组分二者的吸收均可能降低, 然而可尤其有利的是 CH_4 (或其他较轻组分) 的相对吸收率下降得比较重组分更多。

[0105] 8 元环沸石吸附剂上的 CH_4 吸附以及 CO_2 和 / 或 N_2 吸附的差异可由各组分的扩散速率的数量级 (或更大) 差异看出。已观察到不同制备法的 8 元环沸石 DDR 可具有显著不同的 CH_4 扩散系数, 同时保持 CO_2 和 CH_4 扩散系数之间的大比例。本实施例讨论了具有高 Si/Al 比 ($> \sim 100$) 的三种不同 DDR 晶体批料所特有的传输和选择性活化, 发现其具有类似的传输扩散系数。各晶体批料具有较均一的粒度。具有最小尺寸晶体的批料的特征尺寸为 ~ 2 微米, 而具有最大尺寸晶体的批料的特征尺寸为 ~ 30 微米。所给的大部分选择性活化结果来自于具有 ~ 16 微米特征晶粒 (颗粒) 尺寸的批料。据信此处讨论的选择性活化特性也适用于在合成晶体中具有不同 CH_4 扩散系数的其他制备法得到的 DDR 材料。还据信本实施例的细节可适用于其他沸石的选择性活化。

[0106] 在本实施例中, 发现对 DDR 型 8 元环沸石而言, CH_4 在约 50 –约 100°C 温度下的传输扩散系数为约 $1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 至小于 $1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 。与此不同, 发现在该相同的温度范围内, CO_2 的传输扩散系数为约 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 至约 $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 。 N_2 的传输扩散系数处于与 CO_2 的传输扩散系数类似的量级内, 但具有更小的温度波动。因此, 相对于慢得多的 CH_4 扩散, CO_2 和 / 或 N_2 在 8 元环沸石吸附剂中的扩散在快速的时间标度内发生。由于较快的扩散速率, CO_2 和 / 或 N_2 的吸附可在更大程度上受到平衡扩散性能的影响, 而 CH_4 的吸附可在更大程度上受到动力学扩散性能的影响。因此, 抑制动力学扩散的方法对 CH_4 吸附的影响可能比对 CO_2 和 / 或 N_2 吸附的影响更大。

[0107] 一种研究吸附剂的吸附性能的技术是零柱长色谱法。零柱长色谱法 (ZLC) 通过在由吸附条件快速切换至解吸条件后测量吸附分子从试样中吹扫出的速率而确定扩散系数。分析零柱长色谱法数据的方法例如由 D. M. Ruthven 描述于 “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, John Wiley, NY (1984) 中, 和由 J. Karger 和 D. M. Ruthven 描述于 “Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids”, John Wiley, NY (1992) 中。均一尺寸 DDR 晶体的纯组分零柱长色谱法数据的实例示于图 1 中。该实验中所用的 ZLC 装置由文献中通常所用的装置改装以适应并用比文献中所给的更大量的试样操作。

[0108] 图 1 中所示的数据为当通过 ZLC 室的流动变化时, 在 $\sim 50^\circ\text{C}$ 下从 DDR 晶体至 He 流中的乙烷扩散。所述 DDR 晶体具有约 $16 \mu\text{m}$ 的平均尺寸。通过 ZLC 的流动从 $\sim 5.2 \text{mL}/\text{分钟}$ 变化至 $\sim 26 \text{mL}/\text{分钟}$, 如该图所示。在图 1 中, 纵轴显示了从 DDR 晶体中扩散出的乙烷浓度相对于 0 时刻乙烷扩散量的 $\log$ 标度。因此, 图 1 显示了作为时间函数的从晶体中扩散出的量的变化。图 1 中的各曲线示出了测量值以及该值与模型的拟合值二者。

[0109] 如图 1 所示, 使用通过该晶体的单一扩散方法的模型与由 CH_4 、 CO_2 和 C_2H_6 在 DDR 中的扩散获得的 ZLC 数据集相符。对已知的均一晶体尺寸而言, 该模型拟合包括两个参数。一个参数为扩散系数, 而第二个参数为分子吸附的 Henry 常数。在所述模型拟合中, Henry 常数与通过独立的平衡吸附测量实验测定的值相符。所述数据的拟合值也与由理论预测获得的 Henry 常数相符。 CO_2 和 CH_4 数据的模型拟合表明, 对 DDR 晶体而言, 传质主要受通过晶体体积的扩散的控制。

[0110] ZLC 研究也可用于研究从已暴露于一种或多种阻隔化合物和 / 或污染物中的晶体

中的扩散。作为首次测试,将 DDR 晶体暴露于包含 CO_2 、 H_2S 、 CH_4 , 和任选少量 C_2 - C_7 组分的基体气体混合物中达 ~ 1 个月的暴露时间。将所述 DDR 晶体在约 850psig (约 5.9MPa) 的压力和 $\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下暴露于所述基体气体混合物中。图 2 显示了从暴露于基体污染物之后的 DDR 晶体中扩散出的甲烷的 ZLC 数据集。图 2 中的模型拟合使用了与新鲜晶体的参数类似的参数。如图 2 所示,在基体气体中的暴露导致测得的甲烷扩散相对于第一扩散方法模型变化很小或者不变。

[0111] 在基体气体中的暴露还对 CO_2 吸附具有最小或者不具有影响。图 3 显示了处于新鲜状态下和在暴露于数种基体气体之后的 DDR 晶体的 CO_2 吸附等温线的实例。由于 CO_2 在 DDR 中的扩散速率更快,因此吸附等温线提高了更清楚的吸附活性差异的指示。如图 3 所示, CO_2 在已暴露于各种基体气体中的 DDR 晶体上的吸附等温线与新鲜晶体的吸附等温线相当。

[0112] 图 2 和 3 中的数据表明,在 CO_2 、 H_2S 和 H_2O 中的暴露对 DDR 晶体的吸附特性不具有显著的影响。该发现与本发明的阻隔化合物相反,本发明的阻隔化合物改变了该类晶体的传输特性。

[0113] 实施了额外的 CH_4 在 DDR 晶体中传输的 ZLC 研究,其中基体气体混合物中包含额外一种阻隔化合物和 / 或污染物。其他暴露条件与上文所述的基体气体暴露条件类似。还由暴露于包含在其在基体气体混合物中的饱和蒸气压下或附近的各种阻隔化合物和 / 或污染物的基体气体中的 DDR 晶体获得了 CO_2 吸附等温线。

[0114] 除上述 ZLC 研究和 CO_2 吸附等温线之外,还示出了对数种阻隔化合物的 CH_4 和 CO_2 二者吸附的改变。影响吸附特性的阻隔化合物包括乙二醇、三甘醇、二甲基二硫醚 (DMDS)、己烷、甲基二乙基胺 (MDEA) 和二甲基乙基胺 (DMEA)。与此不同,其他 ZLC 研究和 CO_2 吸附等温线显示,对数种具有大于阻隔化合物的特征 (最小) 尺寸的污染物而言,对 DDR 的吸附性能具有很小或者不具有影响。例如,暴露于甲苯、N- 甲基吡咯烷酮、环己胺和丁胺中的 DDR 晶体并未在 CO_2 吸附中显示出任何显著的变化。

[0115] 研究了由 DMDS、MDEA 和 DMEA 选择性活化的试样的传质动力学的改变。据信该选择性活化可部分由于阻隔化合物进入吸附剂的孔中,从而导致 CH_4 扩散至该晶体中的可能性降低。为了示意,通过使用 MDEA 选择性活化 DDR 沸石吸附剂而得到了阻隔化合物对 CH_4 传输的影响的清楚实例。在该实例中,通过将 DDR 沸石晶体在 $\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下暴露于首先与 MDEA 的液体池接触的基础气体混合物中约 1 个月而选择性活化 DDR 沸石晶体。所述液体不与吸附剂接触,且用于用 MDEA 饱和所述基础气体混合物。所述池中所含的 MDEA 量为饱和所述基础气体混合物所需分子的量的 50 多倍。该实验中的饱和 MDEA 蒸气具有比在气田应用中对处理天然气的变动吸附单元所预期的浓度高 5000 多倍的 MDEA 于气相中的浓度。

[0116] 图 4 显示了在各种处理后的 DDR 晶体的 ZLC 研究。在图 4 中,“基线”曲线显示了在不插入吸附剂材料以捕集甲烷下 ZLC 测量的输出值的实例。新鲜试样曲线显示了在暴露于选择性活化试剂之前对 DDR 晶体测得的甲烷扩散。MDEA 暴露曲线对应于上文所述的由 MDEA 选择性活化的 DDR 晶体。如图 4 所示,从经选择性活化的 DDR 晶体中扩散出的甲烷起初是低于未经选择性活化的晶体。然而,经选择性活化的 DDR 晶体的扩散然后稳定,从而具有比未经选择性活化的晶体更小的斜率。

[0117] 图 5 显示了在不同 CH_4 流速下对上文所述的经 MDEA 选择性活化的晶体所进行的额外 ZLC 研究。除显示了测得的 ZLC 扩散量之外,图 5 还显示了曲线的小斜率部分与扩散的“表面阻隔”模型的拟合。如图 5 所示,表面阻隔模型提供了对扩散的长尾的合理拟合。这表明 MDEA 暴露具有与在 DDR 晶体上形成表面阻隔物类似的效果。

[0118] 除了改变对 CH_4 的扩散特性之外, MDEA 还显示出改变了对 CO_2 的吸附特性。图 6 显示了未经选择性活化和经选择性活化的 DDR 晶体的 CO_2 吸附等温线。如图 6 所示,在水存在或不存在下用 MDEA 选择性活化导致了水平相当的选择性活化。与未经选择性活化的晶体相比,暴露于 MDEA 中的 DDR 晶体显示 CO_2 的吸附量降低了约 30%。

[0119] 作为另一研究,使用循环选择性活化实验研究了 DDR 晶体的选择性活化程度。在该实验中,使 N_2 鼓泡通过阻隔化合物或污染物。然后将所述 N_2 流通入包含 DDR 晶体的室。这使得所述晶体暴露于所述阻隔化合物中。周期性地停止 N_2 流并引入包含 CO_2 、 N_2 和 CH_4 的气体。所述装置的循环时间为约 1-20 秒钟。将所述晶体随时间变化的工作容量或吸附与暴露于所述阻隔化合物之前的晶体初始吸附进行对比。

[0120] 图 7 显示了当 DDR 晶体循环暴露于正己烷中时,所述晶体随时间变化的工作容量。如图 7 所示,在该程序期间,所述晶体对 N_2 吸附的工作容量为初始工作容量的至少约 70%。对 CO_2 而言,整个程序期间工作容量为工作容量的至少约 80%。这表明用己烷选择性活化对 ~ 1-20 秒长循环期间内的 CO_2 和 N_2 吸附具有中等影响。这并不令人惊讶,因为 CO_2 和 N_2 的平衡时间为 0.1 秒量级,因此在该循环期间内, CO_2 和 N_2 的吸附量显示接近平衡水平。与此不同,在开始循环暴露于正己烷之后吸附的 CH_4 量显著更低。如图 7 所示,选择性活化 DDR 晶体的 CH_4 吸附量小于未选择性活化晶体的吸附量的约 20%。这证明正己烷明显使得 DDR 晶体选择性活化,从而使得 CH_4 吸附受抑制的程度比 CO_2 或 N_2 吸附更大。

[0121] 还使用甲烷、甲苯和水作为污染物或阻隔化合物进行了类似的循环污染或选择性活化研究。循环污染通过将晶体在携带于 ~ 100℃ 每隔 ~ 10-50 秒钟压力由约 150psig (约 1.0MPa) 变化至约 20psig (约 130kPa) 的氮气流中的 50% 饱和和活性下暴露于污染物的蒸气中而进行。在这些额外的循环污染研究中, DDR 晶体的工作容量并未显示以显著方式受到在甲醇、甲苯或水中暴露超过一周的时间的影响。

[0122] CH_4 工作容量的急剧变化,而 CO_2 和 N_2 工作容量的仅中等变化据信是由于己烷至少部分进入所述吸附剂的孔网络中所致。己烷显示起阻隔化合物作用这一事实由 ~ 30℃ 下的扩散系数测量推出。如图 8 所示,含 3 个或更多碳的烷烃的扩散系数比甲烷或乙烷的扩散系数显著更小。

[0123] 在使用正己烷于 ~ 100℃ 和其饱和蒸气压的 ~ 50% 下实施的循环污染实验中,据信强吸附前沿在 DDR 晶体中的前进距离小于 $(D \cdot t)^{1/2}$ 。基于该低己烷扩散系数值,对 ~ 350 小时的暴露而言,最大进入距离为约 **150Å**。因此,据信所有传输变化均归因于吸附于 DDR 晶体表面附近的孔网络中的己烷薄层。在用于检测污染的循环时间下,DDR 对 CO_2/CH_4 分离的动力学选择性显示提高至少 5 倍,对 N_2/CH_4 分离的动力学选择性提高至少 4 倍。由于较长的循环时间和实验方案的特性,可在变动吸附分离方法中获得的选择性提高预期比这高 5-10 倍。

[0124] 模拟了选择性活化对使用 DDR 运行的动力学控制变动吸附方法的影响。模拟结果表明,对大体积的酸性气体或 N_2 除去而言,选择性活化通过降低富含 CO_2 或 N_2 的保留料流

中的甲烷浓度而提高了甲烷回收率。选择性活化也可减轻诸如胺、DMDS、乙二醇、三甘醇、MeOH、羧酸和 N- 甲基吡咯烷酮的分子物质对 DDR 的污染。据信晶体表面的选择性活化可抑制污染物进入该晶体的孔中或者使其最小化。

[0125] 实施例 2. 通过在高于 250℃ 下较短期暴露于高浓度的单-和双重支化烷烃中而选择性活化 DDR 晶体

[0126] 单-和双重支化烷烃的尺寸为使得基于 IZA 公布的可通过 DDR 孔的硬质球尺寸预期其不进入该孔中。然而, DDR 骨架柔性的基础分子模拟表明所述孔结构偶尔弯曲成使得它们能进入的尺寸。由骨架柔性的模拟仍不清楚它们是否甚至在高温下也传输至骨架中。

[0127] 为了测试单-和双重支化烷烃是否可扩散至 DDR 中以填充足够的孔从而形成选择性活化层,选择高温(~ 290℃)选择性活化程序,因为预期位阻分子在 DDR 中的扩散为高度活化的过程,其在~ 290℃ 下进行得比在室温(~ 20-25℃)下快数个数量级。

[0128] 为了测试使用单-和双重支化烷烃的选择性活化,使用不同于实施例 1 中所讨论的 DDR 批料。该 DDR 晶体批料具有 >250 的 Si/Al 比,且发现其对 CH₄ 具有比实施例 1 中所讨论那些显著更快的扩散系数。该批料中的晶体呈尺寸大致均一的盘状。据信所述允许 CO₂ 和 CH₄ 分子传输的 2 维连接的孔结构处于盘平面内。盘平面内的传输特征尺寸为约 7-9 微米。

[0129] 为了进行选择活化,将四分之一克的合成 DDR 晶体试样装入与加压储罐相连的直径为~ 1/8 英寸的压力室中,所述加压储罐填充有 25 克选择用于选择性活化的液相单-或双重支化烷烃。这些实验中所用的液体纯度大于 99%。为了进行选择活化,在保持有所述沸石的室中充入所述液体,加压至约 700psig(约 4.8MPa),然后加热至~ 290℃。一旦将所述试样在该温度下保持目标时间,则将所述压力室快速冷却,并回收经选择性活化的 DDR 粉末。在实施传输或 TGA 研究之前,通过将所述粉末置于~ 70℃ 的氮气吹扫烘箱中至少~ 2 小时,然后将所述试样置于设定在~ 60℃ 至~ 70℃ 下的真空烘箱中~ 12 小时而除去过量的分子。

[0130] 为了确定 DDR 中是否捕集了足量的选择性活化分子,使用 TGA 测量评估引入所述沸石中的选择性活化分子的重量百分比。在 TGA 中,将毫克量的经选择性活化的粉末在流动氮气气氛中加热至~ 120℃ 以除去可吸附在所述试样中的物质如水和 CO₂。然后,将试样在~ 120℃ 下保持约 1 小时以确保试样重量稳定且不再继续解吸。然后将温度以~ 6℃ / 分钟升至~ 600℃ 的温度,在该温度下保持~ 1 小时,然后快速冷却回至~ 120℃。使用在~ 120℃ 下记录的升温前后的重量差来评估试样在加热和在~ 600℃ 下保持时发生的重量损失。据信该方案消除由 TGA 中的浮力效应造成的误差。下表显示了不同分子选择性活化 DDR 粉末的 TGA 中的重量损失。该重量损失显示来自于选择性活化分子在高温下的解吸和来自于与 DDR 晶格中的缺陷如羟基变化有关的重量损失。为了更精确地估算选择性活化分子的吸收量,在不存在选择性活化分子下对所述试样进行处理。使用该试样的重量损失来确定由于 DDR 晶格中的缺陷如羟基变化所导致的重量损失。通过使用这作为参比,下表 1 显示了 DDR 中的选择性活化分子的吸收重量(重量%)。如果 DDR 晶格被任何这些分子完全填充,则重量变化应大于 5 重量%。

[0131] 表 1

[0132]

选择性活化分子	温度 (°C)	压力 (psig)	暴露时 间(小时)	TGA中损失的 重量(重量%)	选择性活化分子 的负载量(重量%)
未用选择性活化 分子处理	290	700	40	0.3	0.0
2-甲基戊烷	290	700	40	0.5	0.2
3-甲基戊烷	290	700	22	0.7	0.4
2,5-二甲基己烷	290	700	20	0.6	0.4
3-甲基己烷	290	700	20	0.7	0.4
2-甲基己烷	290	700	20	0.5	0.2
2,4-二甲基戊烷	290	700	20	0.5	0.2
2,3-二甲基戊烷	290	700	20	0.6	0.3

[0133] 为了证明选择性活化分子的这些中等负载水平可显著降低甲烷的扩散系数,在三种经选择性活化的试样和合成 DDR 上进行了 ZLC 实验。合成材料的 ZLC 曲线的形状并不与预期的理论形状相符,且对该曲线的不同部分的拟合获得了在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下为约 $8 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 至约 $50 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 的 CH_4 扩散系数。对所述曲线的这些部分的拟合解释为描述分子在不同负载量下如何从沸石中传输出来。这些拟合的负载量平均化的 CH_4 扩散系数为 $\sim 15 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 。对由该沸石制成的膜进行的单一组分 PSA 研究支持了在 ~ 10 巴($\sim 10.1 \text{MPa}$)和 $\sim 22^{\circ}\text{C}$ 的 PSA 测试条件下为 $\sim 30 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 的较高平均扩散系数。对所有这些经选择性活化的试样而言,ZLC 曲线的形状与预期的理论形状相符。用 2-甲基戊烷选择性活化的试样具有在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下为 $\sim 2.2 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 的 CH_4 扩散系数。对用 3-甲基戊烷选择性活化的 DDR 试样的重复测量获得了在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下为 $\sim 2.2 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 和 $\sim 2.5 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 的 CH_4 扩散系数。对用 2,5-二甲基己烷选择性活化的 DDR 试样的重复测量获得了在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下为约 $1.6 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 和约 $1.9 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 的 CH_4 扩散系数。

[0134] 实施例 3. 通过在高于 250°C 的温度下较短期暴露于高浓度的单支化烷烃中而选择性活化 DDR 膜

[0135] 实施例 3 包括在将吸附剂引入床中或者引入可组装至床中且用于变动吸附单元的接触器中的组件中之后,将所述吸附剂暴露于阻隔化合物中。

[0136] 本实施例使用不同于实施例 1 和 2 中批料的 DDR 晶体批料,不同之处在于该 DDR 晶体批料具有更宽的粒度分布。该 DDR 晶体批料还具有 $\sim 13 \mu\text{m}$ 的特征尺寸和在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下通过 ZLC 测得为 $\sim 12 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 的 CH_4 扩散系数。

[0137] 由胶态二氧化硅粘合剂和 DDR 晶体的淤浆通过使用刮刀将其施加至事先涂覆有薄(<25 微米)氧化锆层以改善粘合性的经抛光平钢板上而浇铸约 200 微米厚的膜。一旦施加,则将所述板加热至 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 以固化涂层。据估计,开放的孔占固化膜的小于约 30 体积%,且 DDR 的质量为粘合剂质量的 >15 倍。所述钢板为 ~ 1.9 英寸宽和 ~ 5 英寸长。在所述刮刀工艺中,遮盖该板的边缘以使得所述板上的膜宽度为 ~ 1.6 英寸。未经涂覆的板边缘用于将该板密封至室中,所述室可装入单一组分变压吸附单元中。一旦将该板密封至所述室中,则留在该膜顶部的流动通道为约 250 微米厚。

[0138] 首先在室温($\sim 20-25^{\circ}\text{C}$)和 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下实施单一组分变压吸附实验以表征合成膜的传输性能。在各自的温度下用 CO_2 、 CH_4 、 N_2 和 He 实施各实验。在各实验中,将所述吸附剂

循环加压至约 125psig(约 863kPag) 并减压至约 25psig(约 170kPag)。在达到循环稳态操作之后进行测量。加压通过打开阀门以使加压至 $\sim 150\text{psig}$ ($\sim 1.0\text{MPag}$) 且填充有填料(减小温度变化)的罐与保持有所述吸附剂且压力为 $\sim 25\text{psig}$ ($\sim 170\text{kPag}$) 的室连接而进行。在约 0.25 秒钟之后,关闭该阀门,此时罐压降至约 125psig(约 863kPag),且室压升至约 125psig(约 863kPag)。使用所述罐和室的压力和温度的实际升高和降低的精确测量值连同在非吸附性气体(即 He) 下该系统行为的测量值来推导被所述吸附剂传输的摩尔数和吸收的摩尔数。将所述室密封 ~ 30 秒以监测任何可导致所述吸附剂吸收的摩尔数发生时间依赖性变化的缓慢吸附过程。使用密闭室的压力和温度变化的精确测量值连同在非吸附性气体(即 He) 下该系统行为的测量值来定量化具有时间依赖性的负载量的变化。然后,使用 LDF 近似法将观察到的任何变化换算成有效扩散系数。可实施该类分析的最短时间标度为 $\sim 0.25\text{--}0.5$ 秒。这提供了可测量的有效扩散系数的上限。在将所述室在密封状态下保持 ~ 30 秒后,将初始处于 1psig($\sim 7\text{kPag}$) 下的减压罐的阀门打开 ~ 10 秒钟。在此期间,所述室和减压罐中的压力平衡至约 25psig(约 170kPag)。在 ~ 10 秒长的减压后,关闭减压罐和室之间的阀门,并将所述室再密封约 10 秒钟,同时等待开始新循环。随后的各循环具有与第一次循环相同的阀门时机。在开始各循环之前,重新设定进料和减压罐的压力。

[0139] 在 PSA 测量中, CO_2 和 N_2 在小于 0.25 秒内完全平衡。因此,它们的扩散系数由于过快而无法测量,从而对合成膜中的 DDR 晶体的有效 CO_2 和 N_2 扩散系数提供了 $\sim 2 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ 的下限。在使用 CH_4 时,所述室中的压力以可使用 LDF 传质系数近似拟合的方式变化。由室温实验的 LDF 获得的有效 CH_4 扩散系数为约 $35 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ 。这比 $\sim 30^\circ\text{C}$ 下的 ZLC 测量值高约 3 倍。ZLC 为低压测量,且已知有效扩散系数可具有压力依赖性。

[0140] 在测量合成膜中的扩散系数之后,从所述单一组分 PSA 单元中取出该膜并使用与实施例 2 所述非常类似的程序用 3- 甲基戊烷选择性活化。选择性活化在 $\sim 700\text{psig}$ ($\sim 4.8\text{MPag}$) 和 $\sim 290^\circ\text{C}$ 下在足够大以容纳所述钢板的高压釜中进行 ~ 96 小时。

[0141] 在选择性活化之后,将所述膜再次装入所述单一组分 PSA 单元中并再次测量。发现 CO_2 和 N_2 以与合成膜相同的方式在小于 0.25 秒钟内完全平衡。因此,所述选择性活化方法并未导致 CO_2 和 N_2 扩散系数动力学的可检测的变化。由 LDF 拟合确定的甲烷扩散系数在室温和 50°C 下均降低约 4.2 倍。在室温下,经 3- 甲基戊烷选择性活化的 DDR 中的 CH_4 有效扩散系数为约 $8 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ 。

[0142] 实施例 4. 通过在高于 250°C 的温度下较短期暴露于高浓度的直链烷烃中而选择性活化 DDR 晶体

[0143] 本实施例使用实施例 2 的 DDR 材料和选择性活化方法。发现在 $\sim 700\text{psig}$ ($\sim 4.8\text{MPag}$) 和 $\sim 290^\circ\text{C}$ 下用正辛烷选择性活化 ~ 3 小时获得了在该 DDR 晶体中为大于 4 重量%的正辛烷负载量。该负载量高于正辛烷的预期 q_s 的 $\sim 75\%$,且不希望地大。对用正己烷和正庚烷在长于 ~ 2 小时的暴露时间下的选择性活化发现了类似的结果。为了证明负载量可通过缩短暴露时间而降低,用正己烷在 $\sim 700\text{psig}$ ($\sim 4.8\text{MPag}$) 和 $\sim 290^\circ\text{C}$ 下选择性活化约 ~ 0.75 小时。在该 ~ 0.75 小时的选择性活化之后,发现负载量为 ~ 1.25 重量%。在所述试样上进行 ZLC 测量,发现甲烷扩散系数降至低于可由 ZLC 检测的水平。ZLC 曲线与仪器解析值密切吻合,且估计 CH_4 的扩散系数已降至低于 $\sim 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ 。

[0144] 实施例 5. 通过在高于 250°C 下较短期暴露于高浓度的甲基支化伯醇中而选择性

活化 DDR

[0145] 本实施例使用实施例 2 的 DDR 材料和选择性活化方法。类似于实施例 2, 无法先验地预期甲基支化的伯醇能扩散至 DDR 中。

[0146] 甲基支化的伯醇在经选择性活化的 DDR 晶体中的吸收的 TGA 研究汇总在下表 2 中。在所有这些 TGA 研究中, 绝大部分重量损失发生在 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ 附近。这表明在所述 DDR 和甲基支化的伯醇之间存在某种类型的化学键合。猜测甲基支化的伯醇与所述 DDR 晶体中与羟基有关的缺陷和其他缺陷反应。DDR 和经甲基支化的伯醇选择性活化的 DDR 的 NMR 研究支持了该猜测。该反应提高了选择性活化的稳定性。

[0147] 表 2

[0148]

选择性活化分子	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压力 (psig)	暴露时 间(小时)	在TGA中损失 的重量(重量%)	选择性活化分子 的负载量(重量%)
未用选择性活化 分子处理	290	700	40	0.3	0.0
2-甲基-1-丙醇	270	700	14	0.9	0.6
2-甲基-1-戊醇	270	700	15	1.5	1.2
2-甲基-1-丁醇	270	700	14	1.3	1.0

[0149] 为了确定甲基支化伯醇的选择性活化对 CO_2 和 CH_4 传输的影响, 使用弹道式色谱 (ballistic chromatographic) 程序。在该方法中, 将 $\sim 5\text{--}15\text{mg}$ 吸附剂装入直径 $\sim 1\text{mm}$ 、长 $\sim 1.5\text{cm}$ 的室中。然后, 将所述室以使得当气体以 $\sim 5\text{--}40\text{SCCM}$ 和 ~ 1 巴 (表压) ($\sim 100\text{kPag}$) 至 ~ 5 巴 (表压) ($\sim 500\text{kPag}$) 的压力流经该室时与该室的连接不导致任何显著的流体动力学反混的方式装入色谱单元中。为了能解析数据, 经由该室的流动必须基本上呈“柱塞流”。在开始测量之前, 将所述吸附剂在 $\sim 70^{\circ}\text{C}$ 至 $\sim 225^{\circ}\text{C}$ 下于流动氦气或流动氮气中调节。

[0150] 为了测定传输, 使用具有快于 ~ 0.25 秒时间响应的质谱仪来测定流出该室中的 CO_2 或 CH_4 浓度的变化。用于检测传输的气体为处于 He 中的 $\sim 1\text{--}20\%$ CH_4 的混合物或处于 He 中的 $\sim 1\text{--}20\%$ CO_2 的混合物。在本实施例中, 检测气体为处于 He 中的 $\sim 10\%$ CH_4 和处于 He 中的 $\sim 10\%$ CO_2 。在实验开始时, 使 He 以 $\sim 5\text{cm}^3/\text{分钟}$ 或 $\sim 25\text{cm}^3/\text{分钟}$ 流经该室。推动阀门, 使检测气体以与 He 相同的速率流经该室。在指定时间后, 再次推动该阀门, 并使氦气以初始流速流经该室。在所述设备的设计中, 重要的是当推动阀门时, 输入料流的速率保持大致恒定。实现该方法的方法有数种, 其中一种方法是输入阀门将流动由室切换至具有大致与该室相同的流体力学阻力的“伪”通道。在这种情况下, 所述 He 和检测气体总是流动且仅从流经该室切换至流经“伪”流道。

[0151] CH_4 的传输分析大多来自 ~ 6 秒的最短时间, 在此期间检测气体流经该室。所研究的检测气体流经该试样的其他时长为 ~ 30 秒、 ~ 1 分钟和 ~ 2 分钟。使用 $\sim 5\text{cm}^3/\text{分钟}$ 和 $\sim 25\text{cm}^3/\text{分钟}$ 下的结果之差来评估在 CO_2 通过该室之前是否与吸附剂完全平衡。数据分析也依赖于空白室的时间响应记录。

[0152] 通过使用弹道式色谱法, 将通过经 2-甲基-1-丙醇选择性活化的试样的传输与基体 DDR 的那些进行对比。对 CO_2 而言, 在经 2-甲基-1-丙醇选择性活化的试样和基体 DDR

中存在极为类似的明显突破。前沿的形状和位置与流速成比例,这表明即使在最高流速下,CO₂也与试样充分平衡。正如对充分平衡所预测的那样,将气体流经该室的时间由~6秒变化至~30秒未改变突破前沿的特性。这表明经选择性活化和基体DDR试样中的CO₂扩散系数大于10⁻¹⁰m²/s。经选择性活化和基体DDR试样的CH₄测量的对比提供了由选择性活化所导致的CH₄扩散变化的估计值。模拟和直接对比均表明2-甲基-1-丙醇选择性活化将CH₄的有效扩散系数降低至少2.5倍。

[0153] 由使用实施例3的方法和材料对DDR膜进行2-甲基-1-丙醇选择性活化得出了类似的结论。在~700psig(~4.8MPag)和~290℃下用2-甲基-1-丙醇对膜选择性活化~44小时,其CH₄扩散系数降低了~3倍,而不显著影响观察到的CO₂动力学。

[0154] 实施例6. 通过在高于250℃的温度下较短期暴露于高浓度的仲醇中而选择性活化DDR晶体

[0155] 本实施例使用了实施例2的DDR材料和选择性活化方法。经选择性活化的DDR晶体中的仲醇吸收量的TGA研究汇总在下表3中。类似于使用甲基支化伯醇的选择性活化,绝大部分重量损失发生在~400℃附近。这表明在所述DDR和仲醇之间存在某种类型的化学键合。猜测所述仲醇与所述DDR晶体中与羟基有关的缺陷和其他缺陷反应。该反应提高了选择性活化的稳定性。

[0156] 表3

[0157]

选择性活化分子	温度 (°C)	压力 (psig)	暴露时 间(小时)	在TGA中损失 的重量(重量%)	选择性活化分子 的负载量(重量%)
未用选择性活化 分子处理	290	700	40	0.3	0.0
2-丙醇	270	700	15	0.7	0.4
2-丁醇	270	700	14	1.8	1.5
2-戊醇	270	700	14	0.5	0.2
2-己醇	270	700	14	0.6	0.3
2-庚醇	270	700	14	0.7	0.4

[0158] 通过使用弹道式色谱法,将通过经2-己醇选择性活化的试样的传输与基体DDR的传输进行对比。研究表明,CH₄的有效扩散系数降低超过10倍,而CO₂传输几乎未显示出变化。

[0159] 实施例7. 通过在高于250℃的温度下较短期暴露于高浓度的仲醇中而选择性活化DDR膜

[0160] 本实施例使用实施例3的DDR材料和选择性活化方法。使用单一组分PSA测量来评价在用2-己醇于~700psig(~4.8MPag)和~290℃下选择性活化~44小时前后~250微米厚DDR膜中的传输。选择性活化前后获得的CO₂测量值的对比表明CO₂动力学未发生可检测的变化。PSA响应的分析对未经选择性活化和经2-己醇选择性活化的DDR膜中的CO₂有效扩散系数给出了~2×10⁻¹¹m²/s的下限。在使用CH₄下,所述室中的压力以可使用LDF传质系数近似拟合的方式变化。从经2-己醇选择性活化的DDR膜上的室温实验的LDF分析获得的DDR的CH₄有效扩散系数为约2×10⁻¹³m²/s。LDF分析表明,在室温和50℃下,经

2-己醇选择性活化的 DDR 膜中的 CH_4 有效扩散系数比未经选择性活化膜中的小 ~ 15 倍。

[0161] 使用额外的单一组分 PSA 测量来评价在用 2-辛醇于 $\sim 700\text{psig}$ ($\sim 4.8\text{MPa}$) 和 $\sim 290^\circ\text{C}$ 下选择性活化 ~ 14 小时前后 ~ 250 微米厚 DDR 膜中的传输。在室温下在选择性活化前后获得的 CO_2 测量值的对比表明, CO_2 动力学未发生可检测的变化。PSA 响应分析对未经选择性活化和经 2-辛醇选择性活化的 DDR 膜中的 CO_2 有效扩散系数给出了 $\sim 2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 的下限。在使用 CH_4 下, 所述室中的压力以可使用 LDF 传质系数近似拟合的方式变化。从经 2-辛醇选择性活化的 DDR 膜上的室温实验的 LDF 分析获得的 DDR 的 CH_4 有效扩散系数为 $\sim 0.3 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 。LDF 分析表明, 经 2-辛醇选择性活化的 DDR 膜中的 CH_4 有效扩散系数比未经选择性活化膜中的小 100 多倍。

[0162] 尽管已就具体实施方案阐述了本发明, 然而本发明并非限制于此。对本领域技术人员而言, 对具体条件下的操作作出合适的改变 / 变化是显而易见的。因此, 旨在将下文权利要求理解为涵盖落入本发明的真正主旨 / 范围之内内的所有该类改变 / 变化。

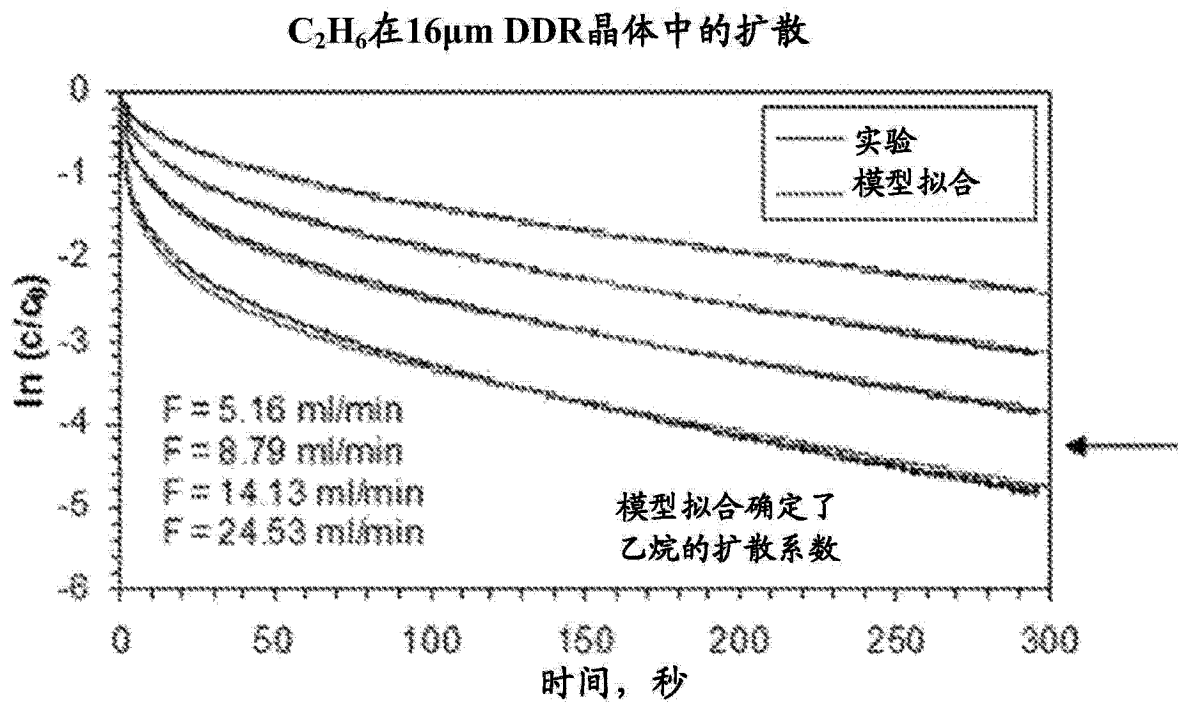


图 1

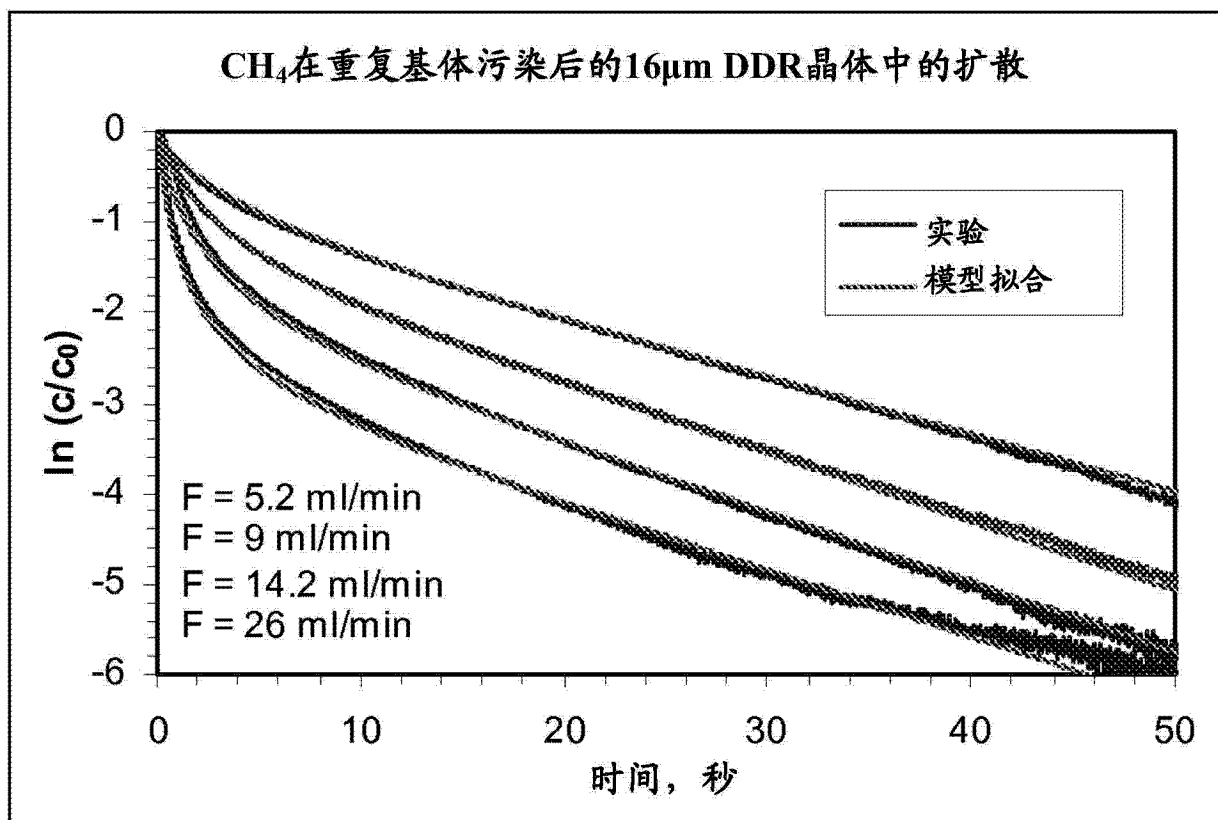


图 2

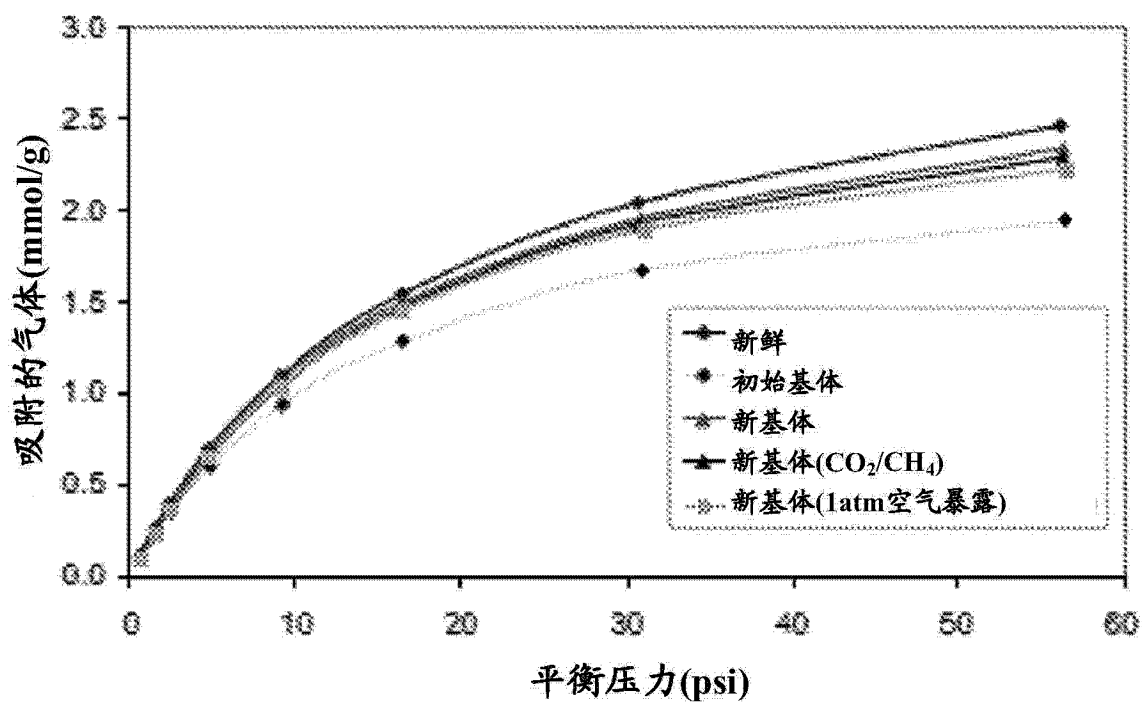
基体气体混合物污染后的CO₂吸附等温线

图 3

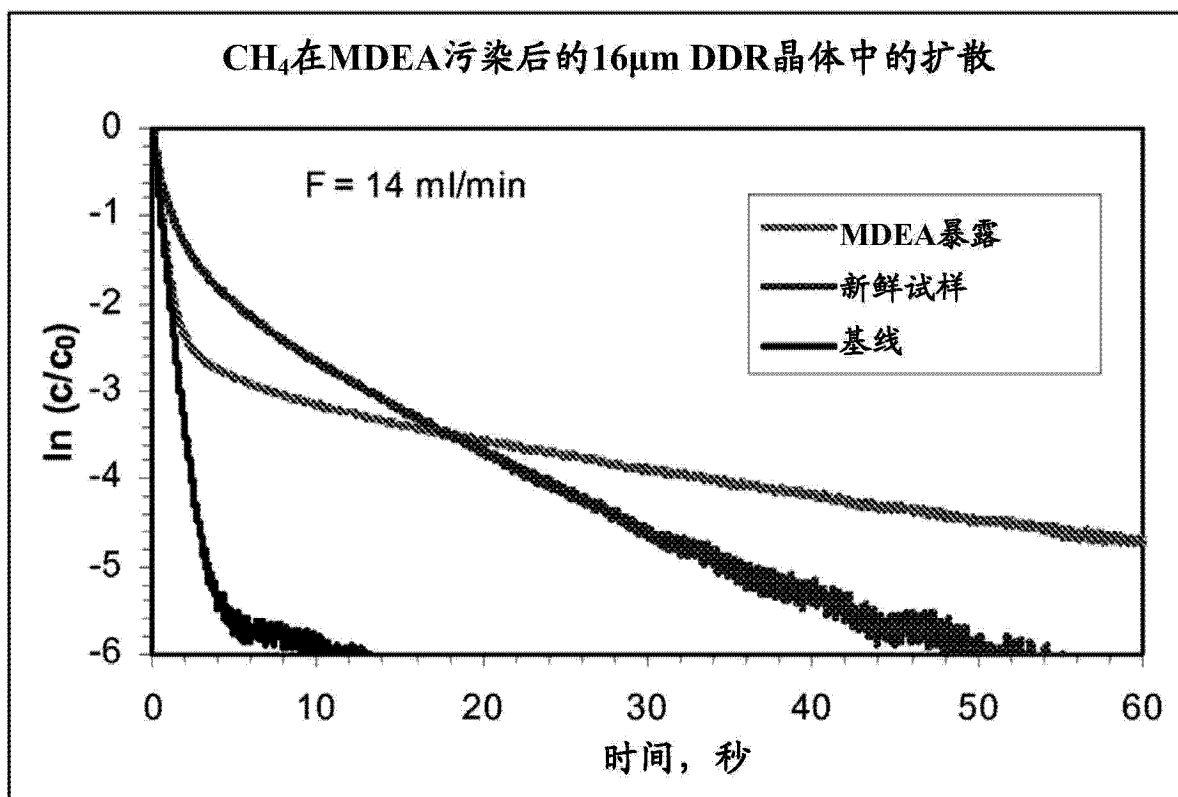
CH₄在MDEA污染后的16 μ m DDR晶体中的扩散

图 4

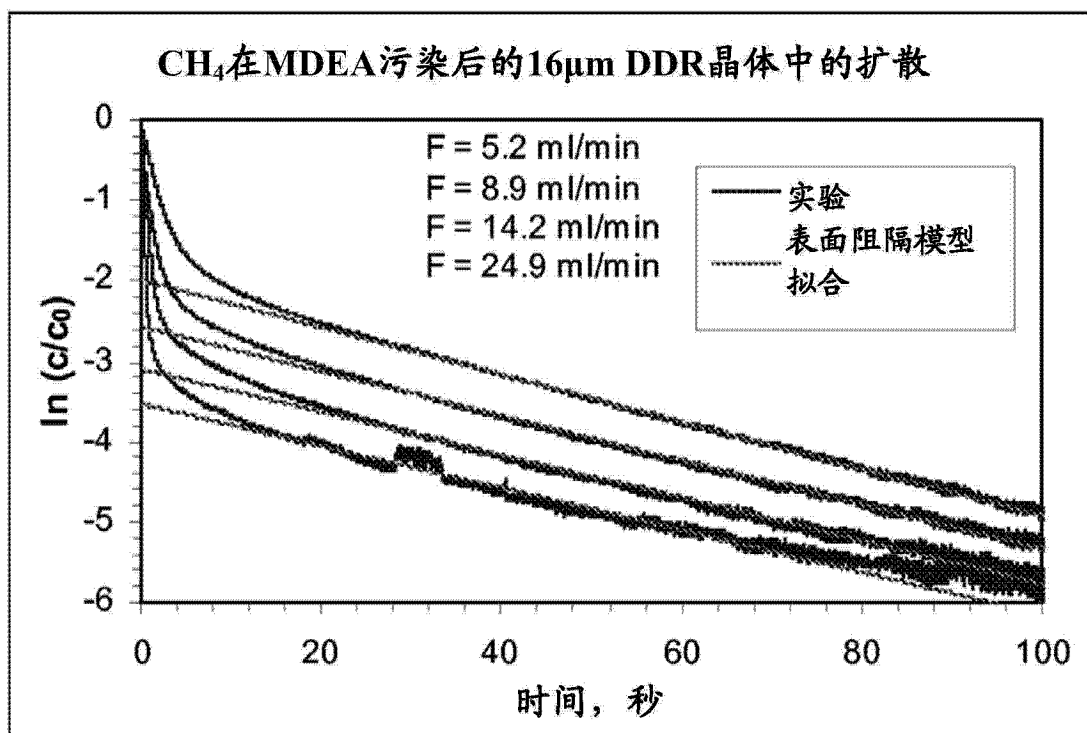


图 5

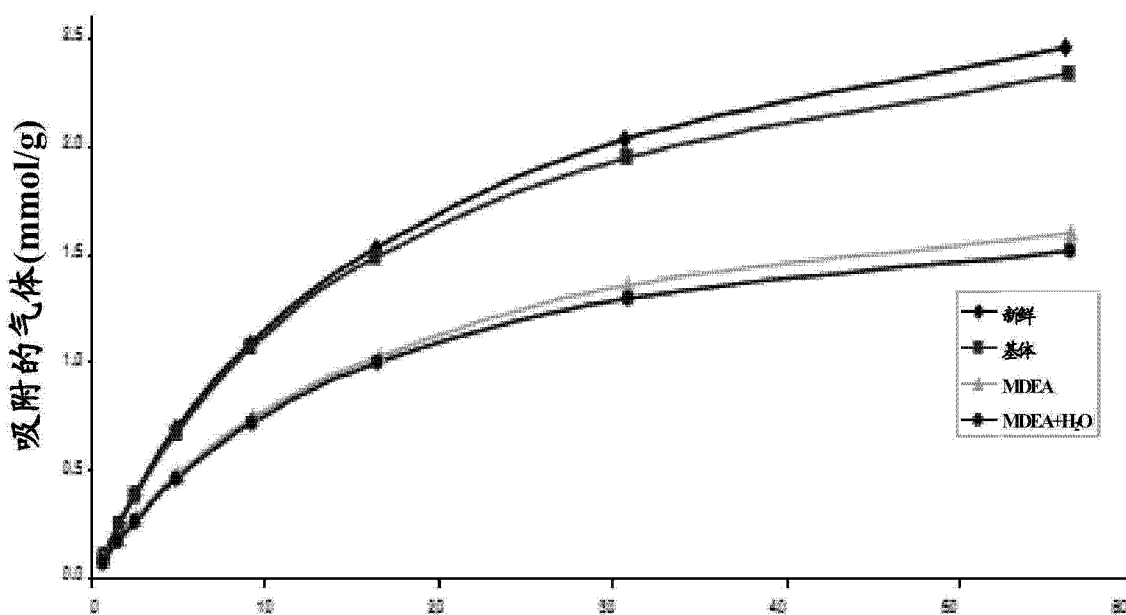


图 6

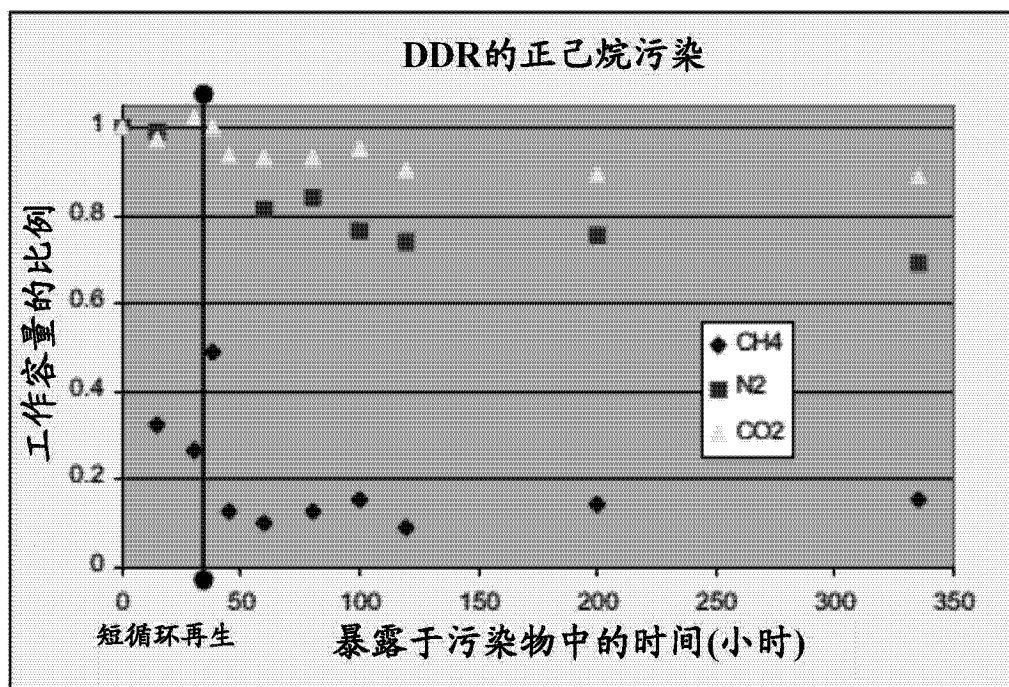


图 7

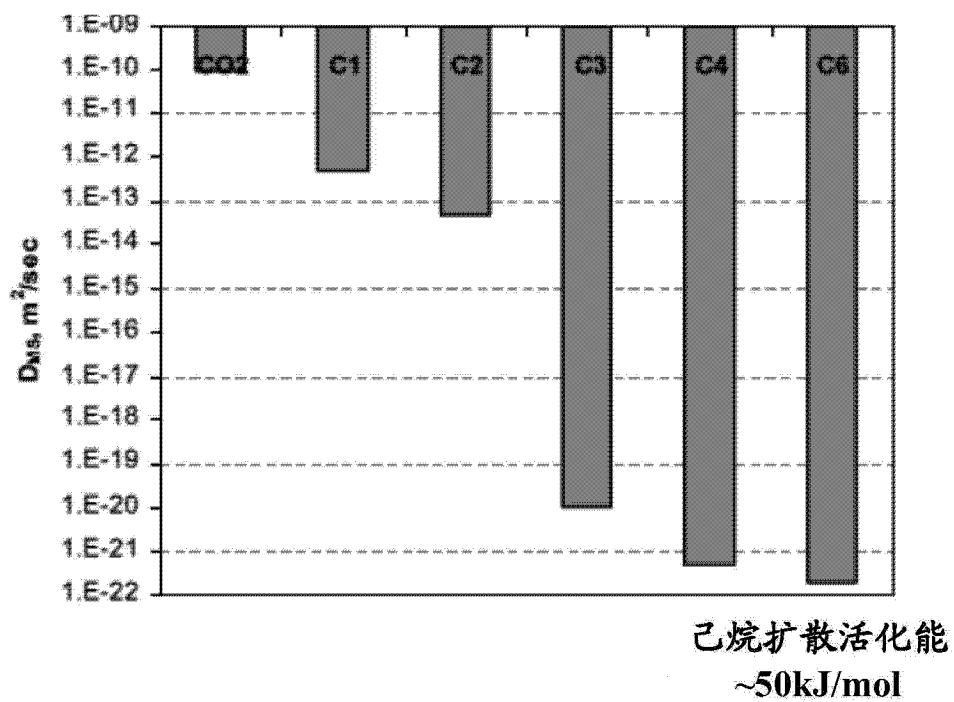


图 8