



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201433349 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102142077

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl.：

B01D53/04 (2006.01)

B01D53/22 (2006.01)

B01J20/02 (2006.01)

B01D67/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/06 美國

61/734,007

2012/12/06 美國

61/734,010

2012/12/06 美國

61/734,012

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：戴克曼 哈瑞 DECKMAN, HARRY WILLIAM (US)；拉維柯維奇 彼得

RAVIKOVITCH, PETER I. (US)；卡瑪科提 普利提 KAMAKOTI, PREETI (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：8 共 73 頁

(54)名稱

氣體分離用之吸附劑的選擇活化

SELECTIVATION OF ADSORBENTS FOR GAS SEPARATION

(57)摘要

本發明提出用於改進利用吸附劑(例如 8 員環沸石吸附劑或 DDR 型沸石吸附劑)的氣相流分離之系統與方法。合適氣相流可包括至少一種烴(例如甲烷或含有至少一個飽和碳-碳鍵的烴)及至少一種另外的組分(例如二氧化碳或氮氣)。利用一或多種屏障化合物選擇活化吸附劑以改進吸附劑選擇性。吾人咸信所述屏障化合物的存在改變了可能的被吸附物進入吸附劑孔隙內及/或在吸附劑孔隙內移動的相對能力。

16 μ m DDR結晶中的乙烷擴散

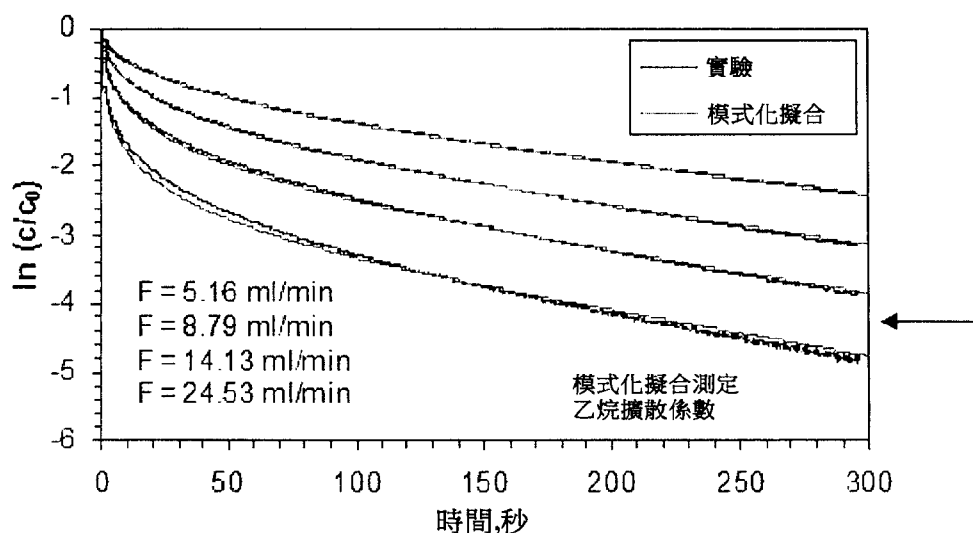


圖 1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201433349 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102142077

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl.：

B01D53/04 (2006.01)

B01D53/22 (2006.01)

B01J20/02 (2006.01)

B01D67/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/06 美國

61/734,007

2012/12/06 美國

61/734,010

2012/12/06 美國

61/734,012

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：戴克曼 哈瑞 DECKMAN, HARRY WILLIAM (US)；拉維柯維奇 彼得

RAVIKOVITCH, PETER I. (US)；卡瑪科提 普利提 KAMAKOTI, PREETI (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：8 共 73 頁

(54)名稱

氣體分離用之吸附劑的選擇活化

SELECTIVATION OF ADSORBENTS FOR GAS SEPARATION

(57)摘要

本發明提出用於改進利用吸附劑(例如 8 員環沸石吸附劑或 DDR 型沸石吸附劑)的氣相流分離之系統與方法。合適氣相流可包括至少一種烴(例如甲烷或含有至少一個飽和碳-碳鍵的烴)及至少一種另外的組分(例如二氧化碳或氮氣)。利用一或多種屏障化合物選擇活化吸附劑以改進吸附劑選擇性。吾人咸信所述屏障化合物的存在改變了可能的被吸附物進入吸附劑孔隙內及/或在吸附劑孔隙內移動的相對能力。

16 μ m DDR結晶中的乙烷擴散

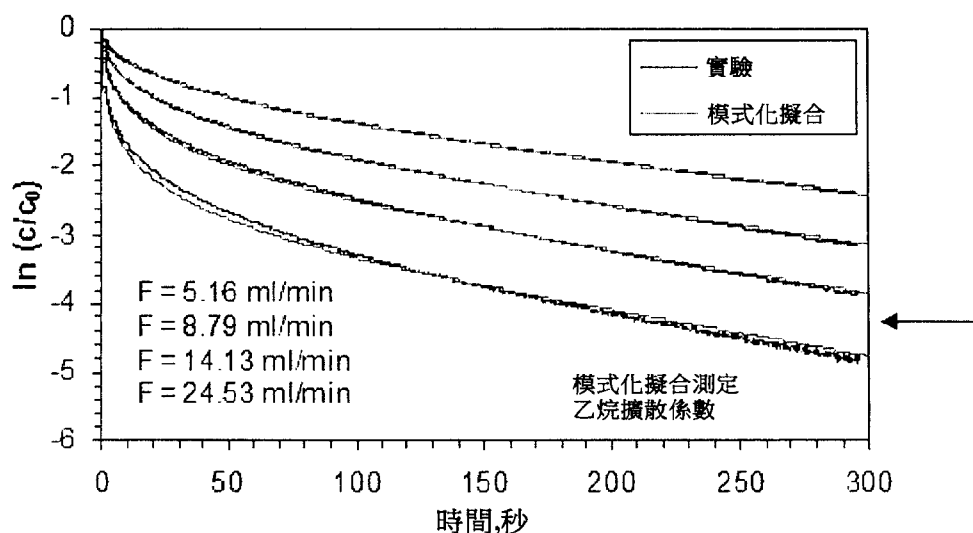


圖 1

發明摘要

※申請案號：102142077

B01D 53/04 (2006.01)

※申請日：102 年 11 月 19 日

※IPC 分類：

53/22 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

B01J 20/02 (2006.01)

氣體分離用之吸附劑的選擇活化

B01D 67/00 (2006.01)

Selectivation of adsorbents for gas separation

【中文】

本發明提出用於改進利用吸附劑（例如 8 員環沸石吸附劑或 DDR 型沸石吸附劑）的氣相流分離之系統與方法。合適氣相流可包括至少一種烴（例如甲烷或含有至少一個飽和碳-碳鍵的烴）及至少一種另外的組分（例如二氧化碳或氮氣）。利用一或多種屏障化合物選擇活化吸附劑以改進吸附劑選擇性。吾人咸信所述屏障化合物的存在改變了可能的被吸附物進入吸附劑孔隙內及/或在吸附劑孔隙內移動的相對能力。

【英文】

Systems and methods are provided for improving separation of gas phase streams using an adsorbent, such as 8-member ring zeolite adsorbents or DDR type zeolite adsorbents. Suitable gas phase streams can include at least one hydrocarbon, such as methane or a hydrocarbon containing at least one saturated carbon-carbon bond, and at least one additional component, such as CO₂ or N₂. The selectivity of the adsorbent is improved by selectivating the adsorbent with one or more barrier compounds. The presence of the barrier compounds is believed to alter the relative ability of potential adsorbates to enter into and/or move within the pores of the adsorbent.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氣體分離用之吸附劑的選擇活化

Selectivation of adsorbents for gas separation

【技術領域】

[0001] 本發明描述使用吸附劑材料進行氣體分離之系統與方法。

【先前技術】

[0002] 由氣相流中除去污染物質或雜質是石油與天然氣加工業中常見的工序。例如，許多天然氣流除了含有所欲甲烷外還至少含有一些二氧化碳。此外，許多精煉工序產生輸出氣相，該輸出氣相包含在標準溫度與壓力下是氣體的各式各樣的物種，例如甲烷與二氧化碳。對含有甲烷之氣相流進行分離可考慮到在控制條件下除去雜質與／或稀釋氣體，該稀釋氣體例如二氧化碳與氮氣。然後可把這類雜質或稀釋氣體導向到其他工序，例如導向使散失至環境中的溫室氣體減少的另一用途。

[0003] U.S.專利公開案 2008/0282885 描述使用變換吸附工序除去二氧化碳、氮氣或硫化氫之系統與方法。可用於變換吸附工序之一種吸附劑是 8 員環沸石，例如 DDR 型沸石。

[0004] U.S.專利 7,255,725 描述含碳之多孔無機薄膜及利用這類薄膜的工序。使用烴類進料在適合於藉由化學反應使碳沉積在無機薄膜上的溫度及時間條件下處理無碳之多孔無機薄膜，該多孔無機薄膜例如沸石。然後在進行薄膜分離之前，把含碳之薄膜保持於比沉積溫度更高的溫度一段時間。所述薄膜可用於由烴進料中分離出不冷凝氣體，該不冷凝氣體例如二氧化碳、甲烷或氫氣。

[0005] 國際公開案 WO 2006/017557 描述用於高度選擇性分離之薄膜。在煅燒之後，使用改性劑（例如氨）處理分子篩薄膜（例如 SAPO-34）。所述這種經處理的薄膜適合於改進二氧化碳與甲烷之薄膜分離，其中穿過該薄膜之滲透物中的甲烷的量減少。所述其他改性劑為矽烷類與／或胺類（與沸石之酸部位反應）及極性化合物（例如乙醇）。

【發明內容】

發明總論

[0006] 一方面，本發明提出一種進行氣體分離之方法。該方法包括：使包含 8 員環沸石或其他 8 員環微孔材料的吸附劑或薄膜與屏障化合物在有效條件下接觸以選擇活化該吸附劑或薄膜，該屏障化合物的最小尺寸為至少約 4.05 埃，且最大尺寸為約 25 埃或更小；使該經選擇活化的吸附劑或薄膜與含有第一組分與第二組分之輸入氣流接觸，以形成比輸入氣流富含第一組分之第一氣流；及收集

比輸入氣流富含第二組分之第二氣流。

[0007] 另一方面，本發明提出一種在變換吸附器單元內進行氣體分離之方法。該方法包括：使變換吸附器單元內之包含 8 員環沸石或其他 8 員環微孔材料的吸附劑與屏障化合物在有效條件下接觸以選擇活化該吸附劑，該 8 員環沸石是 DDR 型沸石、ZSM-58、Sigma-1、或其組合；使該經選擇活化的吸附劑與含有第一組分與第二組分之輸入氣流接觸，以形成比輸入氣流富含第一組分之輸出氣流，在接觸期間該經選擇活化的吸附劑吸附至少一部份的第二組分；使至少一部份的經吸附的第二組分脫附，以形成經脫附的第二組分部份；及收集包含至少一部份之該經脫附的第二組分部份的氣流，而該氣流比輸入氣流富含第二組分。

[0008] 另一方面，本發明提出一種在變換吸附器單元內進行氣體分離之方法。該方法包括：使變換吸附器單元內之包含微孔材料的吸附劑與屏障化合物在有效條件下接觸以選擇活化該吸附劑，該微孔材料的孔洞的特徵在於可沿著孔隙內之任何方向擴散的最大硬球的第一尺寸，且該屏障化合物具有代表化合物的最小尺寸的第二尺寸，其中該第二尺寸比第一尺寸大 10%至 60%之間；使該經選擇活化的吸附劑與含有第一組分與第二組分之輸入氣流接觸，以形成比輸入氣流富含第一組分之輸出氣流，在接觸期間該經選擇活化的吸附劑吸附至少一部份的第二組分；使至少一部份的經吸附的第二組分脫附，以形成經脫附的

第二組分部份；及收集包含至少一部份之經脫附的第二組分部份的氣流，而該氣流比輸入氣流富含第二組分。

【圖式簡單說明】

[0009] 圖 1 與 2 顯示氣體在各種條件下擴散之零長度層析結果。

[0010] 圖 3 顯示二氧化碳在各種條件下之吸附等溫線。

[0011] 圖 4 與 5 顯示氣體在各種條件下擴散之零長度層析結果。

[0012] 圖 6 顯示二氧化碳在各種條件下之吸附等溫線。

[0013] 圖 7 顯示相對於未經鈍化之吸附劑的虛擬吸附而言，經選擇性鈍化之吸附劑隨時間推移的工作容量。

[0014] 圖 8 顯示各種烷類在 30°C 的擴散係數。

【實施方式】

具體實例之詳述概要

[0015] 在各方面，本發明提出改進使用吸附劑（例如動力學選擇性吸附劑）的氣相流分離之系統與方法。在本案論述中，動力學選擇性吸附劑乃指具有不同之擴散係數的吸附劑，該不同之擴散係數乃就至少一種第一化合物相對於至少一種第二化合物之輸送速率而言。合適吸附劑之一實例是 8 員環沸石吸附劑，例如 DDR 型沸石。合適

氣相流可包括至少一種烴（例如甲烷或含有至少一個碳-碳飽和鍵的（氣態）烴）及至少一種另外的組分（例如二氧化碳或氮氣）。不受任何特定理論所束縛，據信屏障化合物藉由嵌入（或至少阻塞）吸附劑材料之孔隙結構可改進吸附劑之選擇性。屏障化合物藉由進入（阻塞）孔隙結構可影響可讓可能的被吸附物進入吸附劑材料內之有效孔口面積與／或孔隙容積。因此，即使二種可能的被吸附物可能有適合於吸附進吸附劑之孔隙網絡內的大小，但屏障化合物之存在可改變該不同之可能的被吸附物進入吸附劑之孔隙內與／或在吸附劑之孔隙內移動的相對能力。任意地，屏障化合物也可能導致在吸附劑表面形成一層屏障化合物。如此之任意的一層屏障化合物也可能改變可能的被吸附物進入（阻塞）吸附劑材料之孔隙的能力。值得進一步注意的是，當前面之描述係關於修改化合物進入被吸附物的動力學時，類似的方法可用於修改化合物進入薄膜（例如以 8 員環沸石結構為基礎的薄膜）之動力學。

[0016] 更加一般來說，分離氣相流之合適吸附劑可包括微孔材料（包括沸石），例如 SAPO 材料，或在沸石型骨架結構中包括矽與鋁以外的骨架原子之其他型結構。此外，具有其他環尺寸之骨架的微孔材料（包括沸石）可形成合適吸附劑，例如沸石，或具有 10 員環結構、12 員環結構或其他原子數的環結構之其他微孔材料。

[0017] 合宜地，屏障化合物可改變分子物種進入吸附劑（或薄膜）之孔隙的動力學，而對其他目標分子物種

之吸附（與／或薄膜輸送）之影響減小或最小。這可使得在改進吸附不同化合物之吸附選擇性時，得以保持所欲被吸附化合物的吸附速率。在其他具體實例中，屏障化合物可改變所欲被吸附物與另一種化合物（或另一類化合物）進入之動力學，而所欲被吸附物之動力學的改變小於其他化合物之動力學的改變，以便可有利地改進優先吸附所欲被吸附化合物之選擇性。例如，甲烷與乙烷是吸附動力學會受特定屏障化合物影響之化合物的實例。氮氣與二氧化碳是由於特定屏障化合物之存在而對吸附動力學有減小與／或最小的影響之化合物的實例。因此，氮氣與二氧化碳代表可能的所欲被吸附化合物。

[0018] 在變換吸附與薄膜分離工序中，使用屏障化合物選擇活化吸附劑材料可改進吸附劑之相較於第二化合物而優先吸附第一化合物的選擇性。例如，此事實可使得所欲烴（例如甲烷或乙烷）之產物流，相較於輸入氣流而言，含有較高產率之所欲烴、以及提高重量百分率之所欲烴。此事實可藉由優先減少所欲烴之吸附動力學而達成，該減少吸附動力學乃相較於輸入氣流之一種以上其他組分（例如氮氣或二氧化碳）的吸附動力學而言。改進分離之嵌入（阻塞）孔隙網絡與／或形成屏障層的屏障化合物可用於（例如）進行氣相分離之變換吸附器裝置。此外，藉由減慢所欲烴進入吸附劑之擴散速率可放寬吸附劑層／材料所需要的循環時間。此可使得以實施與大規模閥及結構化吸附劑床之操作所需的時機更相容之吸附再生循環。在

薄膜分離應用上，屏障化合物之存在可使一組分（例如二氧化碳或氮氣）進入且擴散穿過薄膜的可能性比另一組分（例如甲烷）進入且擴散穿過薄膜的可能性增加。

[0019] 合宜地，屏障層不會使吸附劑（或所欲滲透物組分）之吸附量有重大改變。在一合宜具體實例中，屏障層之存在僅使吸附劑之吸附量減少 40% 或更少，例如低於 20% 或低於 10%。即使屏障層可稍微使吸附量減少，然而由於吸附劑之動力學選擇性改進，因而能使吸附劑效能改進。

[0020] 最好使用可緩慢擴散穿過吸附劑之孔隙結構的化合物形成屏障層。此事實可容許相對穩定之屏障層形成，該相對穩定層不需要頻繁的再生或補充。藉由化合物緩慢擴散形成屏障層，該屏障層可在遠離該吸附劑中心的孔隙（即接近該吸附劑表面的孔隙）之內/之中濃集。在吸附劑表面上/附近的孔隙之內/之中有屏障層形成可有助於改進動力學選擇性，此事實乃藉由立即阻斷或妨礙輸送，而減少將利用動力學排出吸附劑的物種之吸附動力學。在所欲分離工序之溫度下，所用來形成屏障層之化合物的擴散係數最好可小於 $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ，例如小於 $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 或小於 $10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

[0021] 在有些合宜的具體實例中，吸附劑在使用屏障化合物之前或在不使用屏障化合物下，可相較於第一化合物而優先吸附第二化合物。在這種具體實例中，屏障化合物之使用可任意地進一步增強薄膜或變換吸附工序中的

吸附劑之選擇性。在其他具體實例中，屏障化合物可用於在其他方面相較於第一化合物而言對第二化合物有極少或無吸附選擇性的吸附劑。在這些其他具體實例中，屏障化合物之使用可把選擇性吸附引進吸附劑系統中。

[0022] 視具體實例而定，可在不同時期把屏障化合物引進吸附劑中，以形成屏障層。一個選擇可為：在合成吸附劑結晶之後，但在把吸附劑結晶納入接觸器或接觸床構造之前，引進屏障化合物。另一個選擇可為：在使納入吸附劑結晶之吸附劑床成形之後，引進屏障化合物。另一個選擇可為：在把納入吸附劑結晶之吸附劑床用於製作接觸器（例如變換吸附器）之後，引進屏障化合物。

[0023] 由於種種原因，由含有小分子烴類之氣流中除去二氧化碳會是有利的。例如，在用作燃燒用燃料的氣流中，二氧化碳會起惰性稀釋氣體作用。燃料氣流中之二氧化碳太多會抑制燃燒反應。作為燃料販售之天然氣常常會規定所含稀釋氣體的最大量。在有些具體實例中，天然氣流中的惰性稀釋氣體之存在量最好可為約 2 vol% 或更少。此外，進入燃燒反應之任何二氧化碳會使反應產生之溫室氣體增加。由含有甲烷之氣流（或含有小分子烴類之另一氣流）除去氮氣也會是有利的，原因是氮氣在燃燒循環中也會起惰性稀釋氣體作用。除了在燃料氣流中起稀釋氣體作用之外，高含量的二氧化碳與／或氮氣可能會使含有甲烷之氣流（例如天然氣流）的液化之難度增加。

分離工序

[0024] 本發明可適用於薄膜及變換吸附工序。薄膜可由吸附劑材料製成。例如，熱液合成法可產製沸石薄膜。沸石也可納入混合的基質薄膜中。在薄膜分離工序中，進料混合物流（通常是氣相）可穿過薄膜之一面。薄膜可把有些物種選擇性輸送到薄膜之相反面，此選擇性輸送或可為低壓輸送或可為沖刷。優先穿過薄膜之物種稱作重組分，優先滯留在進料面之物種稱作輕組分（不管其相對莫耳質量）。分子穿過薄膜之輸送速率可藉由動力學及虛擬吸附測得。藉由選擇活化來增強動力學選擇性可改進滯留情形，因而改進（例如）輕組分之回收。

[0025] 所有變換吸附工序皆有一吸附步驟，其中進料混合物（通常是氣相）流經吸附劑，該吸附劑優先吸附較容易被吸附之組分，該優先吸附乃相較於較不容易被吸附之組分而言。一組分可能由於吸附劑之動力學或虛擬特性而較容易被吸附。吸附劑通常會包含在接觸器中，而該接觸器是變換吸附器單元之一部分。接觸器通常可含括工程設計結構化之吸附劑床或微粒吸附劑床。吸附劑床可含有吸附劑與其他材料，例如其他吸附劑、中孔填料與／或惰性材料，該其他材料乃用來減輕源自吸附熱及脫附熱之溫度偏離。變換吸附器單元中的其他組分可包括（但不必限於）閥、管線、槽及其他接觸器。

[0026] 吸附劑再生之方法指定了變換吸附工序的類型。變壓吸附（PSA）工序依賴於下列事實：加壓之氣體

很容易被吸附於微孔吸附劑材料之孔隙結構內。通常，壓力愈高，目標氣體組分被吸附之量愈大。當壓力減小時，所吸附之目標組分通常被釋放或脫附。變壓吸附（PSA）工序可用於分離氣體混合物中的氣體，由於吸附劑之虛擬或動力學特性而使不同氣體很容易以不同程度充滿該吸附劑之微孔隙或空隙容積。變溫吸附（TSA）工序也依賴於下列事實：加壓之氣體很容易被吸附於微孔吸附劑材料之孔隙結構內。當升高吸附劑之溫度時，所吸附之氣體通常被釋放或脫附。藉由循環地變換吸附劑床之溫度，變溫吸附（TSA）工序在和對氣體混合物中的一或多種組分具選擇性之吸附劑一起使用時，可用於分離氣體混合物中的氣體。分壓沖刷取代型變換吸附（PPSA）工序使用沖刷氣體讓吸附劑再生。快速循環（RC）變換吸附工序以短時間完成變換吸附工序之吸附步驟。對動力學選擇性吸附劑而言，最好使用快速循環變換吸附工序。若循環時間變得太長就會失去動力學選擇性。可將這些變換吸附規範分開或聯合地進行。可併用之工序實例是 RCPSA、RCTSA、PTSA 與 PPTSA。選擇活化可用於改進所有的變換吸附工序之效能。

[0027] 變換吸附工序可適用於由各式各樣氣體混合物除去各式各樣目標氣體。本案所用的「輕組分」被認為是不被變換吸附工序之吸附步驟的吸附劑優先吸附之物種或分子組分。反之，本案所用的「重組分」被認為是被變換吸附工序之吸附步驟的吸附劑優先吸附之物種或分子組

分。

[0028] 本案所述選擇活化法可改進動力學控制的變換吸附工序，且（例如）可使輕組分之回收率增加。由於輕物種在吸附劑的微孔與空隙容積內之輸送擴散係數小於重物種之輸送擴散係數，因此可賦予動力學控制變換吸附工序至少一部份（最好大部份）的選擇性。而且，在使用微孔吸附劑（例如 8 員環沸石吸附劑）之動力學控制變換吸附工序中，下列會導致擴散選擇性：吸附劑之微孔內的擴散差異與／或構成該吸附劑之結晶或顆粒內的選擇性擴散表面阻力。動力學控制的變換吸附工序與虛擬控制的變換吸附工序相反，其中吸附劑之虛擬吸附特性很容易控制選擇性。改進動力學選擇性可使得（例如）以變換吸附工序回收被引進該工序之輕組分的總回收率能大於約 80mol%，例如大於約 85mol%，大於約 90mol%，或大於約 95mol%。輕組分之回收率可被定義為產物流的輕組分之時間平均莫耳流率除以進料流的輕組分之時間平均莫耳流率。同樣地，重組分之回收率可被定義為產物流的重組分之時間平均莫耳流率除以進料流的重組分之時間平均莫耳流率。

[0029] 同時除去二或多種污染物質是可能的，但為了方便起見，被選擇性吸附除去之組分在本案中通常以單數形式表示，且稱作污染物質或重組分。

[0030] 本案所述選擇活化法可改進吸附劑材料之動力學選擇性，該改進動力學選擇性可藉由合適設計被轉換

為於動力學控制變換吸附工序與／或薄膜分離工序中之所欲組分的回收率之改良。

吸附劑接觸器及床

[0031] 本案所用術語「吸附劑接觸器」包括結構化與非結構化的吸附劑接觸器。吸附劑接觸器是讓進料氣體與吸附劑接觸的變換吸附器單元的一部分。在變溫吸附（TSA）工序中，接觸器可含有加熱與冷卻吸附劑之構件，例如加熱通道與冷卻通道。各個接觸器可含有一或多個吸附劑床。吸附劑床是含有吸附劑之接觸器的區段或部分。各個吸附劑床可含有一種吸附劑或不同種吸附劑的混合物。接觸器內全部的吸附劑床不必含有相同的吸附劑。

[0032] 在有些具體實例中，接觸器內的吸附劑床可包含至少含有固體惰性顆粒之填料及含有吸附劑之丸粒的填充物。可把惰性顆粒納入吸附劑床中以幫助吸附熱與脫附熱之管理。含有吸附劑之丸粒通常可包括吸附劑顆粒、孔隙與黏合劑。通常在用噴霧乾燥或擠出工序中能形成丸粒。惰性顆粒之尺寸通常會是在從約 100 微米至約 10 厘米範圍內，但視設計而定可使用任何合適的尺寸。含有吸附劑的丸粒之尺寸通常會是在從約 250 微米至約 1 厘米範圍內，但視設計而定可使用任何合適的尺寸。藉由使用較小尺寸的丸粒可改進質傳，然而穿過吸附劑床之壓力降很容易會隨尺寸之減小而增加。

[0033] 工程設計之吸附劑接觸器的一實例是平行通

道接觸器，其可適用於各式各樣變換吸附工序。由平行通道接觸器所組成之吸附劑接觸器的床構造可包括支承吸附劑或其他活性物質之固定表面。平行通道接觸器可帶來超越慣用氣體分離法的重大好處，該慣用氣體分離法例如含吸附劑珠或擠製吸附劑顆粒之容器。本案之「平行通道接觸器」被定義為吸附劑接觸器之一個子集，包含在具實質上平行的流動通道之吸附劑床內的結構化（工程設計）吸附劑。這些流動通道可由各式各樣構件形成。該床構造除了該吸附劑材料外，還可能含有一或多種物料，例如（但不限於）支承材料、散熱材料與空隙減少組分。

[0034] 在具平行接觸器通道之變換吸附器中，吸附劑床內的通道壁可含有吸附劑，例如大小一致的 8 員環沸石結晶。接觸器內的吸附劑床可任意含有熱質（熱傳）材料，以有助於控制接觸器之吸附劑在變壓吸附工序之吸附與脫附步驟期間之加熱與冷卻。進入吸附劑之分子的吸附熱會引起吸附循環之加熱。任意的熱質材料也可有助於控制接觸器在脫附步驟期間之冷卻。可把熱質納入接觸器之吸附劑床的流動通道內，納入吸附劑自身，與／或納入成為流動通道壁的一部分。當把熱質納入吸附劑中時，該熱質可為遍佈吸附劑層之固體物質，與／或該熱質被含括於吸附劑層中成為一個層。當把熱質納入成為流動通道壁之一部分時，該吸附劑可沉積或成形在流動通道壁上。任何合適材料可用作為本發明之實作中的熱質材料。該熱質材料之非限定實例包括金屬、陶瓷與聚合物。合宜金屬之

非限定實例包括鋼、銅與鋁合金。合宜陶瓷之非限定實例包括氧化矽、氧化鋁與氧化鋯。可用於本發明之實施的合宜聚合物實例是聚醯亞胺。

[0035] 視吸附循環中溫度上升被限制之程度而定，熱質材料之用量可為接觸器之微孔吸附劑質量的從約 0.1 倍至約 25 倍範圍內，例如該質量的從約 0.25 倍至 5 倍範圍內，該質量的從約 0.25 倍至 2 倍範圍內，或該量的從約 0.25 倍至 1 倍範圍內。在一合宜具體實例中，可把有效量之熱質納入接觸器中。熱質之有效量可為足以使吸附劑之溫度上升在吸附步驟期間保持於少於約 100℃，例如少於約 50℃ 或少於約 10℃ 的量。

[0036] 接觸器之通道有時也稱作「流動通道」或「氣流通道」，其為接觸器內讓氣流通過之路徑。一般來說，流動通道可提供相對低的流體阻力兼之相對高的表面積。有利的是流動通道長度能充份地提供質傳區，該質傳區長度可至少為流體速度的函數及表面積對通道容積比的函數。流動通道可被設置以使沿著通道長度之壓力降減小到最小程度。在許多具體實例中，進入接觸器之第一端的一通道的流體分量不和進入第一端之另一通道的任何其他流體分量連通，直到在第二段離開後各流體分量才再混合。在平行通道接觸器中，吸附劑床的通道一致性對確保下列是重要的：有效地利用（幾乎全部的）通道，及幾乎完全相等地含有質傳區。若通道不一致性過多會使產量與氣體純度變差。若一流動通道比相鄰流動通道更大，則可

能發生不成熟產物提早出來之情形，此情形會導致產物氣體純度減低，在有些情形下會導致不能接受的純度水平。此外，以大於約每分鐘 50 個循環（cpm）的循環頻率操作的設備會需要比每分鐘以較低循環頻率操作的設備更大的流動通道一致性及更少的壓力降。再者，若穿過吸附劑床之壓力降太大，則不容易達到較高的循環頻率，例如大於 3 cpm 的等級。

[0037] 平行通道接觸器之吸附劑床的尺寸與幾何形狀可包括適用於變換吸附工序設備之任何尺寸與幾何形狀。幾何形狀之非限定實例包括具有多個從獨塊體之一端向另一端延伸的幾乎完全平行的通道之不同形狀的獨塊體；多個管形構件；經堆疊之吸附劑片層（在每一片層之間有或無間隔物）；多層螺旋卷；中空纖維束；及實質上平行的固體纖維束。可把吸附劑被覆於這些幾何形狀上，或在許多情況下可用吸附劑材料加上合適黏合劑直接製成這些幾何形狀。用吸附劑/黏合劑直接製成之幾何形狀實例可為把沸石/聚合物複合物擠製成一獨塊體。用吸附劑直接製成之幾何形狀的另一實例可為用沸石/聚合物複合物製成之擠製或旋製的中空纖維。被覆吸附劑之幾何形狀的實例可為被覆微孔狀低中孔吸附劑薄膜（例如沸石薄膜）的平坦薄鋼板。可把直接製成或被覆之吸附劑層本身建構成具有相同或不同的吸附劑材料之多層吸附劑層構造。多層吸附劑片層構造之描述請參見，例如 U.S.專利公開案 No. 2006/0169142，在此以引用方式將其內容併入本

文。

[0038] 流動通道之尺寸可考慮由沿著該流動通道的壓力降計算出。最好流動通道之通道間隙為從約 5 微米至約 1 毫米，例如從約 50 微米至約 250 微米。本案所用流動通道之「通道間隙」被定義為穿過流動通道之垂直於該流動通道的最小尺寸的直線之長度。例如，若流動通道之橫剖面為圓形，則通道間隙為該圓之內徑。然而，若通道間隙之橫剖面為矩形，則流動間隙為垂直於該矩形及連接該矩形之二個最長邊之直線的距離（即該矩形之最短邊長度）。也應注意流動通道可為任何橫剖面型態。在有些合宜具體實例中，流動通道之橫剖面型態可為圓形、矩形、正方形或六邊形。然而，可使用任何幾何橫剖面型態，例如（但不限於）橢圓形、卵形、三角形、各種多邊形、或不規則形狀。在其他合宜具體實例中，吸附劑接觸器內之吸附劑體積對流動通道容積比可為從約 0.5 : 1 至約 100 : 1，例如從約 1 : 1 至約 50 : 1。

[0039] 在有些應用上，流動通道可藉由把吸附劑片層合在一起而製成。通常，吸附劑層合物應用之流動通道長度可為約 0.5 厘米至約 10 米，例如從約 10 厘米至約 1 米，而通道間隙可為從約 50 微米至約 450 微米。流動通道可含有間隔物或起間隔物作用之篩網。可把間隔物用於吸附劑層合物，該間隔物是定義出吸附劑層合物中間之分隔的結構件或材料。可用於本發明之間隔物的種類的非限定實例包括由尺寸精確的下列材料所組成之間隔物：塑

膠、金屬、玻璃、或碳網；塑膠膜或金屬箔；塑膠、金屬、玻璃、陶瓷、或碳纖維與絲；陶瓷柱；塑膠、玻璃、陶瓷或金屬球、或碟；或其組合物或複合物。吸附劑層合物業已用於以多達至少約 150 cpm 的 PSA 循環頻率操作的裝置。流動通道長度可能和循環速度有關係。在較低之循環速度，例如從約 20 cpm 至約 40 cpm 下，流動通道長度可長達 1 米或更多，甚至多達約 10 米。對大於約 40 cpm 之循環速度而言，流動通道長度通常會減少且可從例如約 10 厘米變化至約 1 米不等。較長的流動通道長度可用於較慢的循環 PSA 工序。RCTSA 工序有比 RCPSA 工序更慢之趨勢，因此，較長的流動通道長度也可與 TSA 工序一起使用。

[0040] 在一具體實例中，變換吸附器單元內之接觸器中的至少一個吸附劑床可含有經選擇活化的吸附劑。在不同具體實例中，接觸器中的吸附劑床內所含有之吸附劑大多數會被選擇活化。

氣體進料與吸附劑材料

[0041] 本案所述分離法可用於進行分離各式各樣氣相進料。氣相進料之一實例包括天然氣進料或氣流，例如石油生產場所產出的天然氣進料，或源自天然氣田或頁岩氣形成的天然氣進料或氣流。天然氣進料通常含有甲烷、任意的某些大分子烴類（例如 C_2 - C_4 烴類）、二氧化碳、及任意的一或多種其他組分（例如氮氣、硫化氫、水與硫

醇)。天然氣進料也會含有在生產場被導入而為所提取天然氣之工序的一部分之一或多種物質。此類物質之非限定實例可包括二元醇類(例如乙二醇)、胺類(例如甲基二乙胺)、二甲基二硫、及其組合。

[0042] 藉由吸附劑或薄膜之選擇活化而產出的輕組分之回收率的改進對用於由天然氣流(尤其高壓天然氣流)中除去雜質之工序是很重要的。最好在天然氣加工實際操作的高壓下回收雜質(也稱作「重組分」)與富甲烷之產物(也稱作「輕組分」)。視具體實例而定,可使用利用經選擇活化之吸附劑的變換吸附工序,以得到大於約 80 mol%, 例如大於約 85 mol%、大於約 90 mol% 或大於約 95 mol% 的甲烷回收率,甚至在天然氣是以相對高的入口壓力進料的情況也成立,該相對高的入口壓力是例如大於約 50 psig (約 350 kPag), 例如至少約 150 psig (約 1.0 MPag)、至少約 450 psig (約 3.1 MPag)、至少約 600 psig (約 4.1 MPag)、或至少約 1200 psig (約 8.3 MPag)。直接源自地下氣田之天然氣流(粗天然氣)的組成會隨氣田之不同而變動。為了產製可被引進管線而販售給家用與商用燃料市場之天然氣,應把污染物質(例如氮氣、汞、硫醇類、和酸性氣體二氧化碳與硫化氫)除去到達可接受之含量。該含量與雜質種類會隨氣田之不同而變動,在某些情況下,其在該產出氣中會包含大多數的分子。例如,有些天然氣田常含有從約 0 至約 90 mol% 的二氧化碳,更常含有從約 10 mol% 至約 70 mol% 的二氧化

碳。

[0043] 合適的氣相進料之其他實例可包括源自精煉廠處理的煙道氣與／或燃料氣。各式各樣工序會產生包括二氧化碳與小分子烴類（例如甲烷）之煙道氣與／或燃料氣。視煙道氣／燃料氣之來源而定，其也可能含有硫化氫、氫氣、氮氣、水、與／或在標準狀況下為氣相的其他組分。例如二氧化碳與氮氣之組分會起使此類煙道氣與／或燃料氣流之價值減低的稀釋氣體的作用。

[0044] 可進行分離以產出至少二個產物流，以便改進氣相流之價值。對應於輕組分之第一產物流會富含所欲產物，例如甲烷與／或其他烴類，例如一般的含有 4 或更少個碳原子之其他烴類，或含有 3 或更少個碳原子之其他烴類。最好該其他烴會包括至少一個碳-碳飽和鍵。對應於重組分之第二產物流會富含一或多種被拒絕的組分，例如二氧化碳與／或氮氣。

[0045] 一種進行分離之方法可為使吸附劑材料曝露於輸入氣流，且該吸附劑材料可優先或選擇性吸附氣相流中的一或多種組分。吸附作用之差異會是由於虛擬或動力學所造成的。虛擬之差異可表現於競爭吸附等溫線上與／或可由單一組分等溫線評估出。動力學之差異可表現於擴散係數上。大部份的選擇性是由動力學之差異所引起的工序通常稱作動力學分離。對動力學分離而言，最好吸附步驟之時間可足夠短使吸附劑不會和進料氣流達成虛擬。舉例來說，相對大孔隙（平均孔徑 $>5\text{\AA}$ ）陽離子沸石能有容

許優先吸附二氧化碳而非甲烷之虛擬選擇性，而相對小孔隙（平均孔徑 $< 3.8 \text{ \AA}$ ）陽離子沸石能有容許優先吸附二氧化碳而非甲烷之動力學選擇性。可使用用沸石吸附劑製成之接觸器來由含有二氧化碳與甲烷之輸入氣流中選擇性吸附二氧化碳，而產出富含甲烷之輸出氣流。對動力學吸附劑而言，可藉由沸石結晶尺寸與甲烷擴散係數來設定吸附步驟之時間。此類動力學吸附劑之再生可以變壓、變溫、沖刷、與／或取代進行。使用對二氧化碳弱吸附（即相對平坦的吸附等溫線）之動力學吸附劑能促進再生。高矽質沸石（矽／鋁比 $> \sim 100$ ）常會有這些類型的弱等溫線。再生工序通常會產出富含二氧化碳且貧乏烴類（例如甲烷）之氣流。

[0046] 選擇性吸附劑沸石（或其他吸附劑材料）之一考量會是所欲分離之選擇性。除非另外指明，本案所用術語「變換吸附選擇性」係根據在特定系統操作條件及進料流之組成下，在處理循環之吸附步驟循環中，進料流之組分的莫耳濃度與被特定吸附劑所吸附的這些組分之總莫耳數的二元（成對）比較。此變換吸附選擇性定義可適用於身為變換吸附工序之一部份的處理循環，該變換吸附工序類型是例如變壓吸附工序與／或變溫吸附工序。可測定進料之組分的吸附量值以便定義選擇性。對至少含有組分 A 與 B 之進料而言，組分 A 與 B 之吸附量值可定義為：
$$U_A = \{ \text{在變換吸附工序之吸附步驟循環中吸附劑內的 A 之總莫耳數變化} \} / \{ \text{進料中的 A 之莫耳濃度} \}; \text{ 而 } U_B = \{ \text{在}$$

變換吸附工序之吸附步驟循環中吸附劑內的 B 之總莫耳數變化} / {進料中的 B 之莫耳濃度}，其中 U_A 代表組分 A 之吸附量且 U_B 代表組分 B 之吸附量。

[0047] 對含有組分 A、組分 B 及任意一或多種其他組分的進料而言，一般來說在變換吸附處理循環之吸附步驟結束時，對組分 A 之「選擇性」大於對組分 B 之「選擇性」的吸附劑會有對 U_A 大於對 U_B 的值。因此，選擇性可定義為：變換吸附選擇性 = U_A / U_B （對 $U_A > U_B$ 而言）。對動力學選擇佔優勢之吸附劑而言，變換吸附選擇性會取決於循環時間。在這種情況下，長期吸附以及長總循環時間會使變換吸附選擇性減少。

[0048] 據前述，可以循環時間操作合適的吸附劑，以便於合適變換吸附器單元中的吸附第一組分（例如組分 A）對吸附第二組分（例如組分 B）之變換吸附選擇性大於 1。例如，分離甲烷與二氧化碳之合適吸附劑的吸附二氧化碳（組分 A）相對於吸附甲烷（組分 B）之變換吸附選擇性會大於 1。在選擇活化後，吸附第一組分相對於吸附第二組分之變換吸附選擇性可為至少約 5，例如至少約 10。某些選擇活化之吸附第一組分相對於吸附第二組分之變換吸附選擇性可為至少 25，例如至少 100。

[0049] 組分的實例可包括氮氣（ N_2 ）、二氧化碳（ CO_2 ）、硫化氫（ H_2S ）與甲烷（ CH_4 ）的分子。根據前述定義，甲烷代表對應於可能的「第二組分」之組分，而氮氣、二氧化碳或其組合代表「第一組分」之可能的選

擇。一個選擇可為使吸附劑（與／或對應的合適變換吸附器單元）選擇活化，使得其二氧化碳相對於甲烷的變換吸附選擇性為至少 5，例如至少 10、至少 25、或至少 100。此外或另一方面，可使吸附劑選擇活化，使得其氮氣相對於甲烷的變換吸附選擇性為至少 5，例如至少 10 或至少 25。此外或另一方面，可使吸附劑選擇活化，使得其前述組分中二或多者的組合相對於甲烷的變換吸附選擇性為至少 5，例如至少 10 或至少 25，例如，在這種情況下，第一組分可選自二氧化碳、氮氣或硫化氫，而第二組分可為甲烷。在一切情況下，選擇活化可有利地使吸附劑之變換吸附選擇性提高。

[0050] 虛擬選擇性也可用作為選擇性吸附劑的一個因素。本案所述方法依可使吸附劑之變換吸附選擇性增加的方式把動力學選擇性加諸於虛擬選擇性上。可從長時間測量輸送或從低速循環效能之觀點來探討虛擬選擇性。例如，對用 8 員環 DDR 型沸石吸附劑在 $\sim 40^{\circ}\text{C}$ 吸附二氧化碳而言，就 ~ 10 微米尺寸結晶來說，二氧化碳在約 0.5 秒至約 10 秒的時間尺度（數量級）內就能達到被吸附分子之虛擬水平。對此數量級描述而言，達到吸附之虛擬水平被定義為在虛擬吸附濃度的約 5% 內，例如在約 2% 內。對甲烷而言，通常可在約數十秒的時間尺度達到被吸附分子之虛擬水平。換言之，在約 2 秒至約 200 秒範圍內的時間可達到虛擬吸附濃度。在具相對快的循環時間之變換吸附工序中，例如快速循環變壓與／或變溫吸附工序，吸附步

驟之時間可相當於（或可能更少於）甲烷達到被吸附分子的虛擬水平之時間尺度。結果，在約數十秒或更少之循環時間的變換吸附工序中，二氧化碳與甲烷之吸附會受不同因素所影響，例如 10 微米尺寸的 DDR 吸附劑。當變換吸附循環之時間尺度比二氧化碳吸附達到虛擬之時間尺度還長時，二氧化碳吸附會有與虛擬吸附很相似的特性。反之，當變換吸附工序之時間尺度和甲烷吸附達到虛擬的時間尺度大致相似時，對甲烷吸附而言，動力學吸附因素會有較大的影響。結果，藉由減弱甲烷吸附與改進工序寬容度（藉由增加容許花費在吸附步驟之時間），可把選擇活化用於提高動力學選擇性。在達到虛擬吸附之時間尺度比甲烷還快的方面，氮氣和二氧化碳類似。

[0051] 對由含有甲烷與／或其他 C_2 - C_4 烴類的天然氣或另一氣流中除去二氧化碳、氮氣、與／或硫化氫而言，合適吸附劑材料實例可包括 8 員環沸石材料，其具有由進料流中分離出二氧化碳與／或氮氣的動力學選擇性，該動力學選擇性可經選擇活化而改進。這類的可用於變換吸附工序的材料中之合適 8 員環沸石的實例為 DDR 型沸石。8 員環沸石之其他實例包括 Sigma-1 與 ZSM-58，其骨架結構與 DDR 同型。該 8 員環沸石材料之矽／鋁比可為從約 1：1 至約 10000：1，例如從約 10：1 至約 5000：1 或從約 50：1 至約 3000：1。

[0052] 如同 DDR 之 8 員環沸石通常會具有窗口（孔口）大小為約 3 至 4 埃之孔隙通道。例如，DDR 型沸石

之窗口（孔口）大小為約 3.65 埃。例如二氧化碳與／或氮氣之具相對線型組態之分子在具有如此的窗口大小之孔隙中可比更大的分子（例如甲烷）更快速地擴散。舉另一例來說，甲基二乙胺之最小尺寸稍小於 5 埃。

[0053] 在有些具體實例中，合適 8 員環沸石材料可容許二氧化碳快速傳入沸石結晶中卻阻礙了甲烷之輸送，以便可以由二氧化碳與甲烷之混合物中選擇性分離二氧化碳。用選擇活化可有利地改進變換吸附選擇性。

[0054] 適用於本案之 8 員環沸石可容許二氧化碳穿過 8 員環窗口進入內部孔隙結構中，使得二氧化碳與甲烷之有效單一組分擴散係數比（即 D_{CO_2}/D_{CH_4} ）能大於 10，例如大於約 50 或大於約 100。天然氣分離之循環效能的另一考量會是絕對甲烷擴散係數，甲烷是此動力學控制的分離中之輕組分。聯合循環變換吸附工序之吸附步驟長度，絕對甲烷擴散係數能對含有二氧化碳與甲烷之氣體混合物的動力學控制的分離之甲烷回收率起重大影響。如前述，這對使此回收率最大化是有利的。工序模式化證實，對用~15 微米尺寸結晶製成之接觸器的~4 秒長的吸附步驟之循環而言，結晶在處理條件下的有效甲烷擴散係數最好可低於約 $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ，以便避免吸附太多的甲烷且避免對回收率目標有害的影響。對其他循環時間與／或具其他尺寸之結晶而言，該甲烷擴散係數 D_{CH_4} 最好能由下式所定義：

$$D_{CH_4} < 3 \times 10^{-13} * [t_{\text{吸附}} / (4 \text{ 秒})]^2 * (d_{\text{結晶}} / (15 \text{ 微米}))^2 \quad \{ \text{以 } m^2/s \text{ 表示} \}$$

其中 $t_{\text{吸附}}$ 是以秒計的吸附步驟時間，而 $d_{\text{結晶}}$ 是穿過結晶輸送之以微米計的特性尺寸。這些甲烷擴散係數之條件不一定能符合下列之組合：可合成之 8 員環沸石結晶的尺寸、所合成之結晶的擴散係數、與可實際納入接觸器之結晶的尺寸。選擇活化可提供使進入實際接觸器之目標範圍內的有效甲烷擴散係數降低且保持與／或增加 D_{CO_2}/D_{CH_4} 比之能力。對其他氣體混合物之動力學控制的分離來說，輕組分之絕對擴散係數範圍之考量是相同的。為了提供效能之可測試的量測目的，可以有效擴散係數（例如二氧化碳與甲烷之有效擴散係數）替代輸送擴散係數，該輸送擴散係數是量測吸附劑的吸附等溫線的亨利定律規範中的純氣體所得。在亨利定律規範中，未經選擇活化之吸附劑（例如沸石）的分子之負載會是低的，而在此規範中，Fickian 擴散係數與 Stephan-Maxwell 擴散係數會幾乎相等。特定被吸附物之多孔結晶材料的有效擴散係數可方便地用其擴散時間常數（ D/r^2 ）測量，其中 D 是 Fickian 擴散係數（ m^2/s ），而「 r 」值是表示擴散距離特徵的微晶半徑（ m ）。在結晶不是均一尺寸與幾何之情況，「 r 」是代表其對應的分布之平均半徑。測量時間常數與擴散係數之一方式可源自使用下列所述方法之標準吸附動力學（即重量吸附）的分析：J. Crank in "The Mathematics of

Diffusion", 2nd Ed., Oxford University Press, Great Britain, 1975。測量時間常數及擴散係數之另一方式可源自使用下列所述方法之零長度層析數據的分析：D. M. Ruthven in "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley, NY (1984)及 J. Karger and D. M. Ruthven in "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", John Wiley, NY (1992)。

[0055] 得到擴散係數之另一方式可為測量循環單一組分變壓吸附器單元中的吸附與脫附時間常數。在此吸附器單元中，用純的單一組分氣體周期性地把吸附劑加壓及減壓。關注之各種組分（例如二氧化碳、甲烷、氮氣、與氬氣）可個別被研究。通常把氮氣之量測值用來簡化所收集數據之解釋。加壓可藉由打開一閥使加壓槽接通支承吸附劑之單元，然後關閉該閥來進行。減壓可藉由打開另一閥使低壓槽接通支承吸附劑之單元上，然後關閉該閥來進行。樣本所吸附與脫附之莫耳數可由量測槽及單元之壓力、體積與溫度而測得。藉由在加壓與減壓步驟後重新設定槽壓可形成連續循環工序。使用線性驅動力學（LDF）近似法可容易地把吸附時間常數轉變為有效擴散係數。例如，若把吸附劑當成直徑均一的等向性介質處理，則線性驅動力學（LDF）質傳係數（ s^{-1} ）可為： $\tau (LDF) \approx 16.2 * D_{有效} * (d_{結晶}/2)^2$ 。此近似法常用於將變換吸附工序模式化。

[0056] 此外或另一方面，可把前述 8 員環沸石選擇

活化以提高其把甲烷與氮氣分離，或更一般來說把氣流中的 C_1-C_4 或 C_1-C_3 烴類與氮氣分離之動力學選擇性。改進合適 8 員環材料之動力學選擇性可容許氮氣快速進入沸石結晶內，但阻礙了甲烷（或其他小分子烴類）之輸送，以便可由氮氣與甲烷混合物中選擇性分離出氮氣。為了除去氮氣，在經選擇活化之吸附劑中氮氣與甲烷之有效單一組分擴散係數比（即 D_{N_2}/D_{CH_4} ）可大於 5，例如大於約 20、大於約 50、或大於約 100。視具體實例而定，甲烷擴散係數絕對值之考量會類似前面所論述者。

吸附劑材料之選擇活化

[0057] 吸附劑材料之不同製品會有顯著不同的擴散係數。即使製造技術相同，但在某些情況下，擴散係數會隨每一批而變動。此事實對沸石來說尤其成立。選擇活化可提供使會對前述輕組分之回收率有不良影響的輕組分之擴散係數變動減緩的方法。

[0058] 選擇活化工序可適用於各式各樣吸附劑材料。可用沸石吸附劑說明選擇活化工序，但請瞭解也可把具其他型式骨架原子與／或其他環狀結構之微孔材料選擇活化。沸石是在常使用結構導向劑之熱液合成工序中經常長出的結晶材料。在由該熱液合成混合物中回收沸石結晶產物後，通常用煅燒除去會阻塞進入結晶顆粒內部之孔隙結構入口的模板及其他材料。在把吸附劑之孔隙結構開口後，可使用選擇活化工序。在本說明書中，經煅燒除去結

構導向劑的沸石結晶稱作「所合成之」材料。

[0059] 二種不同技術被發展來選擇活化吸附劑。第一種技術涉及長期曝露於低逸壓之選擇活化分子，而第二種技術涉及在高逸壓與高溫下之短期曝露。不受任何特定理論所束縛，據信吸附劑之選擇活化可藉由使分子進入吸附劑且佔據吸附劑孔隙內的位置而達成。選擇活化分子會在由吸附劑外部表面向內傳遞的吸附前緣濃集。選擇活化分子之濃度在超過吸附前緣所穿過之距離會顯著地減少。該選擇活化分子可起屏障化合物作用，該屏障化合物改變了可能的被吸附物進入吸附劑與在吸附劑內移動之能力。此事實會導致吸附劑之動力學選擇性增加。例如，藉由屏障化合物選擇活化可讓 8 員環沸石使甲烷或另一種烴與二氧化碳和／或氮氣分離之動力學選擇性增加。或者，屏障化合物也可在吸附劑表面形成鈍化層，該鈍化層改進了吸附劑之動力學選擇性。

[0060] 最好屏障化合物在操作條件下可慢慢擴散（擴散係數小於 $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ）穿過吸附劑之孔隙結構。很慢擴散之分子（擴散速率小於 $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ ）會在遠離吸附劑中心的孔隙（即接近吸附劑表面之孔隙）內濃集。在超慢擴散（小於 $10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ ）之極限下，分子會位於由吸附劑表面向內延伸之不同層中。具有在吸附劑表面附近／上的孔隙之內／之中形成的屏障層，可藉由立即阻斷或妨礙輸送而減少將從吸附劑排除的物種之吸附動力學，而有助於改進變換吸附工序之動力學選擇性。此事實可有助於藉

由在吸附步驟循環中不將分子物種回收成為產物，而使回收率增加。對 8 員環沸石而言，由慢慢擴散至很慢擴散範圍內之分子的實例可包括具多於 4 個碳之鏈的直鏈烷類及具多於 3 個碳之一級直鏈醇類。對 8 員環沸石而言，可涵蓋很慢擴散至超慢擴散之分子的實例可包括單支鏈烷類、雙支鏈烷類、2-辛醇、二級醇類、多支鏈烷類、一級支鏈醇類、及其組合。超慢擴散之分子可包括三級支鏈石蠟類，例如 2,2,4-三甲基戊烷。慢慢擴散與超慢擴散之分子可讓不需要頻繁地再生或補充的相對安定的選擇活化層形成。

[0061] 為了形成阻斷或妨礙輸送之有效屏障，在吸附劑表面附近的孔隙之內/之中的屏障化合物之最大負載應為其飽和負載（ q_s ，通常以 mmol/g 表示）的至少 10 %。在其他具體實例中，在吸附劑表面附近的孔隙之內/之中的屏障化合物之最大負載可為其飽和負載的至少 40 %，例如其飽和負載的至少 75 %。在其他具體實例中，與飽和負載相比，負載可被限制，以便提供至少一些的開放通道。在此類具體實例中，最大負載可為飽和負載的 20 % 或更少，例如 15 % 或更少。吸附劑表面附近的區域可表示由表面起算在吸附劑直徑或平均尺寸的 5 % 以內之距離。可由吸附劑所接觸之蒸氣中的屏障化合物的逸壓評估出此最大負載。該評估使用蘭繆爾（Langmuir）等溫線來模式化擬合該屏障化合物之虛擬吸附。蘭繆爾等溫線之數學式可為：

$$q/q_s = b \cdot f / (1 + b \cdot f)$$

其中 q 為屏障化合物之負載 (mmol/g)， q_s 為屏障化合物之飽和負載 (mmol/g)， f 為屏障化合物之逸壓 (bar)，而 b 為蘭繆爾係數 (1/bar)。此條件可藉由在大於飽和蒸氣壓的約 10% 的分壓下曝露於屏障化合物的蒸氣壓而達成，而該屏障化合物的分子量為至少約 50 g/mol (例如至少約 60 g/mol)。較高的最大負載可藉由曝露於較高分壓 (例如飽和蒸氣壓的至少約 25%，至少約 50%，或至少約 90%) 之屏障化合物接觸而達成。曝露於極高分壓的屏障化合物時，會形成液相，且可達成屏障化合物之合適高負載。合適屏障化合物的實例可包括 (但不限於)：烷類 (例如石蠟類)、其他烴類、醇類、其他含氧化合物、胺類、與含硫化合物。石蠟族可包括直鏈石蠟、單支鏈石蠟、多支鏈石蠟、三級支鏈石蠟、與其組合。醇類可包括一級醇與二級醇。含氧化合物可包括二元醇類，例如乙二醇與三伸乙甘醇。胺類的實例可包括甲基二乙胺與二甲基乙胺。含硫化合物之一實例為二甲基二硫。在變換吸附工序之特性溫度下用「 b 」值大於 10/bar 的屏障化合物來選擇活化，可有助於減少屏障化合物在被載入吸附劑內後的損失。在變換吸附工序溫度之特性溫度下使用具有高 b 值 (例如至少 100/bar 或至少 1,000/bar) 的屏障化合物可進一步減少屏障化合物在變換吸附或薄膜分離工序操作循環

中的損失。

[0062] 分子大小會影響吸附強度（ b 值）及屏障化合物擴散係數。分子大小的特徵在於阻隔分子之最大尺寸與最小尺寸。例如，對直鏈石蠟而言，最大尺寸可由伸展鏈長決定，而最小尺寸可由鏈直徑決定。使阻隔分子之最大尺寸增加很容易使 b 值增加與使擴散係數降低。當該阻隔分子之最大尺寸變得太大時，就不能有效地選擇性阻隔一種分子的輸送而讓另一種分子快速輸送。對 8 員環沸石吸附劑而言，屏障化合物之最大尺寸會小於約 25 埃且大於約 4 埃。當最大尺寸小於約 15 埃且大於約 6 埃時，可增強 8 員環沸石吸附劑之效能。具較小的最大尺寸的分子（例如二氧化碳、硫化氫、甲烷、乙烷、與水）似乎不會使吸附劑之動力學選擇性改進。阻隔分子之最小尺寸可決定其擴散進入沸石內的能力。隨著阻隔分子之最小尺寸增加，擴散係數容易減少。當最小尺寸變得太大時，擴散係數會下降至化合物在實際應用時間內不能進入沸石內部的點。能進入沸石孔隙結構內之分子大小可能大於從 International Zeolite Association (IZA) - <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl> 所公開的沸石結構資料庫可能推斷出的分子大小。對各種骨架型式而言，該資料庫提供能沿著堅固沸石骨架內的各個方向擴散的硬球尺寸。由於沸石骨架之可撓性，具有比從 IZA 資料庫推斷出的最小尺寸大得多的最小尺寸之分子能進入沸石孔隙結構內。為了能把阻隔分子載入沸石內，分子之最小尺寸

可比 IZA 之可沿著堅固沸石骨架內的任何方向擴散的最大硬球尺寸大少於 2.0 埃。為了能更容易把阻隔分子載入沸石內，分子之最小尺寸可比 IZA 之可沿著堅固沸石骨架內的任何方向擴散的最大硬球尺寸大少於 1.5 埃。為了具有小到能夠把阻隔分子截留於沸石內的擴散係數，阻隔分子之最小分子尺寸可比 IZA 之可沿著堅固沸石骨架內的任何方向擴散的最大硬球尺寸大超過約 0.4 埃。若阻隔分子之最小分子尺寸比 IZA 之可沿著堅固沸石骨架內的任何方向擴散的最大硬球尺寸大超過約 0.6 埃，則可增強阻隔分子之截留。此外或另一方面，尺寸差異可被表示為源自 IZA 資料庫之最大硬球尺寸的百分率。在此類具體實例中，分子最小尺寸可比 IZA 之可沿著堅固沸石骨架內的任何方向擴散的最大硬球尺寸再增大約少於 60%，例如再增大約少於 55%、比再增大約少於 50%、比再增大約少於 45%、或再增大約少於 40%。此外或另一方面，在此類具體實例中，分子最小尺寸可為 IZA 之可沿著堅固沸石骨架內的任何方向擴散的最大硬球尺寸再增大至少約 10%，例如再增大至少約 15%、再增大至少約 20%、或再增大至少約 25%。

[0063] 例如，IZA 資料庫列舉出可沿著堅固 DDR 型沸石骨架內的任何方向擴散的最大硬球尺寸為 3.65 埃。因此，對 DDR 型沸石而言，最好合適阻隔分子之最小尺寸可為在約 4.05 埃至 5.65 埃之間。為了加快把阻隔分子載入 DDR 型沸石內，最好阻隔分子之最小尺寸可小於約

5.15 埃。為了增強把屏障化合物截留（即長期穩定性）於 DDR 型沸石內，最好阻隔分子之最小尺寸可大於 4.25 埃。對 DDR 型沸石之選擇活化而言，落在這些尺寸範圍內的分子的實例可包括（但不限於）：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。對 DDR 型沸石而言，落在此尺寸範圍外的分子的實例包括：甲苯、環己胺、丁胺、與 N-甲基吡咯烷酮。實驗業已證實在接近 100℃ 之溫度下長期接觸這些落在此尺寸範圍外的分子的飽和蒸氣，似乎沒使動力學選擇性顯著改進。

[0064] 用於選擇活化的有些分子可與沸石骨架結構內的缺陷（例如羟基）反應，以化學鍵結合於沸石骨架內。此事實可增強選擇活化之穩定性。例如，一級醇與二級醇類可擴散進入沸石結構內，然後與結構內的羟基及其他缺陷反應。此反應可截留該分子，以便能夠抗拒在惰性氣氛（例如氮氣）下在加熱至~350℃ 或更高之溫度後的脫附作用。

[0065] 各式各樣方法可用於把屏障化合物應用於吸附劑。一個選擇可為在把吸附劑納入變換吸附器單元的床之前，使吸附劑與屏障化合物接觸。在該情況下，在把吸附劑顆粒配入該床之前，可先處理吸附劑顆粒。配製技術可包括：把經選擇活化的吸附劑與黏合劑製成丸粒，把經選擇活化的吸附劑與黏合劑鑄型成薄膜，把經選擇活化的吸附劑與任意黏合劑塗布於支承物（例如獨塊體）上。在

一具體實例中，藉由在從約 100 psig（約 690 kPag）至約 2000 psig（約 13.8 MPag）範圍內的壓力及從約 155℃至約 350℃範圍內的溫度下，直接與高濃度（>90 mol%）的被選擇用來改變吸附劑動力學選擇性之分子接觸可選擇活化吸附劑約 1 小時至約 150 小時。溫度較低可使被選擇用來選擇活化之分子進入吸附劑的擴散減慢，而溫度太高會導致屏障化合物熱分解。在不使選擇活化分子熱分解下，例如藉由使用從約 250℃至約 310℃範圍內的溫度，可使處理時間減少。為了提高負載的程度，最好把儘可能高的逸壓用於處理上。若可使選擇活化分子凝結成液相，則在壓力遞增下逸壓通常不會快速上升，且可把處理壓力減少到比凝結發生的壓力稍高（>1 psi 以上）的壓力點。若無液相轉變，則最好使用在選擇活化溫度下，使逸壓（f）大到讓乘積（b*f）大於 10 的壓力。當在大於約 500 psig（約 3.5 MPag）的壓力下選擇活化時，通常能滿足此條件。通常，最好使用純淨的（純的）化合物來選擇活化。在此情況，化合物純度較佳為大於約 95 mol%，通常為大於約 99 mol%。雜質之存在較佳不妨礙該化合物之載入與選擇活化特性。當把化合物混合物用於選擇活化時，最好混合物中大於約 95 mol% 的分子是以載入吸附劑為目標之分子，最好混合物中分子之純度是大於約 99 mol%。當在高壓與高溫下發生選擇活化時，在高壓釜內的屏障化合物會載入吸附劑中。當使用高壓釜（或批式處理器）時，會費時去加熱與冷卻高壓釜。為了提供處理寬容度而不犧牲

處理量，最好有從約 2 小時至約 20 小時範圍內的處理時間。若使用連續式高壓/高溫處理器（例如高壓流化床處理器），可縮短平均滯留時間。把屏障化合物載入吸附劑內後，可冷卻吸附劑以供進一步處理用，該吸附劑最終會納入接觸器的床內。由於據信屏障化合物至少有一部份是在吸附劑之孔隙結構內，因此在多個變換吸附循環循環中屏障化合物能保持在吸附劑之內/之中。輕組分之動力學選擇性的改進與絕對擴散係數的減少可視下列而加以變動：選擇活化分子之實際選擇以及在選擇活化工序中所選擇之時間、溫度與壓力條件的組合。因此最好藉由量測輕組分之擴散係數使條件之選擇最佳化。由於輕組分之回收率會取決於其有效擴散係數的絕對值，因此最好精確地量測擴散係數數值。由於重組分很容易快速擴散，因此擴散係數之量測只需要精確到足以建立起足夠變換吸附工序用的動力學選擇性即可。

[0066] 或者，在把吸附劑結構體納入床之前，藉由使吸附劑曝露於屏障化合物多於 150 小時的時間能選擇活化吸附劑。由於製造上的處理量較低，這通常是令人不滿意的製造經選擇活化的吸附劑的方法。有了較長的接觸時間，便可在較低溫度與/或較低壓力下進行選擇活化。

[0067] 另一個選擇可為在把吸附劑納入用於變換吸附器單元內之接觸器中的床或裝配於床內的元件後，使吸附劑曝露於屏障化合物接觸。當床是由含有吸附劑之丸粒組成時，在丸粒形成後，可使用前述選擇活化吸附劑顆粒

步驟來選擇活化丸粒。當床是為用於平行通道接觸器而設計時，可使用所描述選擇活化吸附劑顆粒步驟逐個地來選擇活化該床。例如，平行通道接觸器內的床可為已塗覆吸附劑薄膜之獨塊體。在這種情況下，可使用所描述選擇活化吸附劑顆粒步驟在高壓釜內選擇活化獨塊體。在所有這些情況下，在把床納入變換吸附器單元內之前，可選擇活化該床。

[0068] 為了選擇活化含有 DDR 吸附劑的床，可使用所描述步驟沉積的合適屏障化合物之實例可包括（但不限於）：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、及其組合。

[0069] 另一個選擇可為在把床裝配形成接觸器後，使吸附劑曝露於屏障化合物。在這種情況下，最好能把接觸器加熱到高於 100°C（例如高於 150°C）的溫度，與／或能在較高的分壓（例如對應於屏障化合物的飽和蒸氣壓之至少約 25%，例如至少約 50%，或至少約 90% 的分壓）下，使接觸器曝露於分子量為至少約 50 g/mol（例如至少約 60 g/mol）的屏障化合物。若溫度夠高使得無液相的屏障化合物存在，則最好在大於約 100 psig（約 690 kPag）的壓力下曝露於含有至少約 10 mol%（例如至少 50 mol%）的屏障化合物的氣流。曝露時間可為在從數小時至數週的範圍內。

[0070] 另一個選擇可為在把接觸器組裝於變換吸附

器單元內後，進行選擇活化。在這種情況下，當接觸器是在機能性變換吸附器單元內時，可使用把分子量為至少約 50 g/mol（例如至少約 60 g/mol）的屏障化合物併入進料氣體內的方式進行選擇活化，屏障化合物之分壓是飽和蒸氣壓的大於約 10%，例如至少約 25%、至少約 50%、或至少約 90%。除其他因素外，選擇合適屏障化合物濃度可取決於屏障化合物之選擇、循環時間、進行分離工序的溫度、與處理時間的長度。處理時間可為在從數日至數月的範圍內。可把屏障化合物併入進料氣體流之方法包括直接注入與／或使用氣化器（例如起泡器）。即使在某些情況下屏障化合物可能已經存在，但是最好把屏障化合物添加到進料氣體中。當由於吸附劑曝露於屏障化合物而使吸附劑選擇活化時，變換吸附器單元之效能會起有利的變化。最好控制與計劃該效能之變化速率。一旦效能已經達到所欲目標，便可使進料氣流中的屏障化合物濃度減低。在某些情況下，可把低維持水平的屏障化合物添加到進料中，以改進選擇活化之長期穩定性。所選擇條件之目標可為容許屏障化合物進入孔隙網絡內來改進吸附劑之動力學選擇性，因而使輕組分之擴散係數降低。最好也可依不造成過多的屏障化合物累積在吸附劑表面的方式使選擇活化保持在循環之間。

[0071] 選擇活化之另一個選擇可為使穿過被組裝於作業之變換吸附器單元內的接觸器之分離氣流中含有屏障化合物。此分離氣流可與進料氣流不同，在這種情況下，

不必以使進料氣流分離之方式來操作變換吸附器單元。因此，變換吸附器單元內之閥順序不必與循環變換吸附工序所用的閥順序相同。可把含有屏障化合物的氣流再循環且送回穿過變換吸附器單元，或者可以依一次通過方式來使用含有屏障化合物的氣流。當使氣流再循環時，可藉由直接注入與使用氣化器（例如起泡器）來補充屏障化合物。可在比變換吸附工序所用之溫度高的溫度下讓含有屏障化合物的氣流穿過該單元。同樣地，當使選擇活化氣流穿過該單元時，可加熱該單元。在任一情況下，最好可在高於 100°C （例如高於 150°C ）的溫度下與選擇活化分子物種接觸。屏障化合物濃度可比被併入進行分離之單元的進料中的濃度更高。在這種情況下，最好使用較高的分壓的屏障化合物來進行曝露，該較高的分壓為飽和蒸氣壓的至少約 25%，例如至少約 50%，或至少約 90%。若溫度夠高使得無液相的屏障化合物存在，則最好在大於約 100 psig（約 690 kPag）的壓力下曝露於含有至少 10 mol%（例如至少 50 mol%）的屏障化合物的氣流。曝露時間可為從數小時至數週。

[0072] 可把選擇中的任二或多者交替地聯合，以提供所欲經改進的選擇性。

其他具體實例

[0073] 此外或另一方面，本發明可包括下列具體實例中的一或多者。

[0074] 具體實例 1。一種進行氣體分離之方法，其包含：使包含 8 員環沸石或 8 員環微孔材料的吸附劑或薄膜與屏障化合物在有效條件下接觸以選擇活化該吸附劑或薄膜，其中對 8 員環沸石或 8 員環微孔材料而言，該屏障化合物的最小尺寸為約 4.05 埃至約 5.65 埃，且最大尺寸為約 25 埃或更小；使該經選擇活化的吸附劑或薄膜與含有第一組分與第二組分之輸入氣流接觸，以形成比輸入氣流富含第一組分之第一氣流；及收集比輸入氣流富含第二組分之第二氣流。

[0075] 具體實例 2。如具體實例 1 之方法，其中該 8 員環沸石是 DDR 型沸石、Sigma-1、ZSM-58、或其組合。

[0076] 具體實例 3。如前述具體實例中任一者之方法，其中該屏障化合物是二元醇、胺、醇、烷、含硫化合物、或其組合，該屏障化合物具有至少 50 g/mol 的分子量。

[0077] 具體實例 4。如前述具體實例中任一者之方法，其中該屏障化合物是乙二醇、三乙二醇、甲基二乙胺、二甲基乙胺、二甲基二矽烷、正己烷、2-辛醇、或其組合。

[0078] 具體實例 5。如具體實例 1 之方法，其中該第一組分包含或是甲烷。

[0079] 具體實例 6。如前述具體實例中任一例之方法，其中該第二組分包含或是二氧化碳、氮氣、或其組合。

[0080] 具體實例 7。如具體實例 1 之方法，其中該吸附劑或薄膜與屏障化合物接觸的有效條件包含從約 50℃ 至約 350℃ 的溫度及約 100 psig (約 690 kPag) 至約 2000 psig (約 13.8 MPag) 的總壓，其中該屏障化合物或是以液體形式或是以氣體形式存在，而該氣體形式之該屏障化合物的分壓是飽和蒸氣壓的至少約 10%。

[0081] 具體實例 8。如具體實例 7 之方法，其中該吸附劑或薄膜與屏障化合物接觸的有效條件包含至少約 150℃ (例如至少約 250℃) 的溫度。

[0082] 具體實例 9。如前述具體實例中任一者之方法，其中該經選擇活化的吸附劑與輸入氣流接觸包含在接觸期間利用該經選擇活化的吸附劑吸附至少一部份的第二組分，該方法進一步包含把至少一部份之該經吸附的第二組分脫附以形成經脫附的第二組分部份，其中該第二氣流包含至少一部份之該經脫附的第二組分部份。

[0083] 具體實例 10。如前述具體實例中任一者之方法，其進一步包含在該經選擇活化的吸附劑或薄膜與輸入氣流接觸期間脫附至少一部份的屏障化合物。

[0084] 具體實例 11。如前述具體實例中任一者之方法，其中該吸附劑是變換吸附器單元的一部分，該變換吸附器單元是變壓吸附器單元或變溫吸附器單元。

[0085] 具體實例 12。如具體實例 11 之方法，其中該變換吸附器單元是快速循環變壓吸附器單元或快速循環變溫吸附器單元

[0086] 具體實例 13。如具體實例 11 或 12 之方法，其進一步包含重複該接觸、脫附及收集之多個循環。

[0087] 具體實例 14。如具體實例 1 至 8 或 10 中任一者之方法，其中該第一氣流是滯留物流，而該第二氣流是穿透物流。

[0088] 具體實例 15。如前述具體實例中任一者之方法，其中被微孔材料吸附的屏障化合物的量是飽和負載 (q_s) 的約 20% 或更少。

[0089] 具體實例 16。一種以變換吸附器單元進行氣體分離之方法，其包含：使變換吸附器單元內之包含微孔材料的吸附劑與屏障化合物在有效條件下接觸以選擇活化該吸附劑，該微孔材料的孔洞的特徵在於可沿著孔隙內的任何方向擴散的最大硬球的第一尺寸，且該屏障化合物具有代表化合物的最小尺寸的第二尺寸，其中該第二尺寸比第一尺寸大 10% 至 60% 之間；使該經選擇活化的吸附劑與含有第一組分與第二組分之輸入氣流接觸，以形成比輸入氣流富含第一組分之輸出氣流，在接觸期間該經選擇活化的吸附劑吸附至少一部份的第二組分；使至少一部份的經吸附的第二組分脫附，以形成經脫附的第二組分部份；及收集包含至少一部份的經脫附的第二組分部份的氣流，而該氣流比輸入氣流富含第二組分，和任意地包括具體實例 3 至 15 中任一或多者的標的內容。

4. 實施例

實施例 1.藉由在低於 150℃ 之溫度下長期曝露於屏障化合物的蒸氣來選擇活化 DDR 結晶。

[0090] 吸附劑材料之選擇活化可把輕組分（例如甲烷）之吸附作用抑制到比重組分（例如二氧化碳與／或氮氣）大的程度。輕組分擴散係數值的減少可在薄膜與變換吸附工序中扮演改進回收率之重要角色。因此，儘管可能使輕組分與重組分之吸附量減少，但能特別有利於使甲烷（或另一種輕組分）之相對吸附速率減少得比重組分多。

[0091] 在 8 員環沸石吸附劑中甲烷吸附作用和二氧化碳與／或氮氣吸附作用間的差異可由不同組分之擴散速率的數量級（或較大的）差異看到。吾人已觀察到該 8 員環 DDR 型沸石的不同製品會具有顯著不同的甲烷擴散係數，而使二氧化碳擴散係數與甲烷擴散係數之間保持大的比率。本實施例詳述輸送與選擇活化，其特徵是不同的三批被發現有相似的輸送擴散係數的具高矽／鋁比（ $>\sim 100$ ）的 DDR 結晶的特徵。各批結晶似乎有相對一致的尺寸。該批有最小尺寸的結晶之特性尺寸是 ~ 2 微米，而該批有最大尺寸的結晶之特性尺寸是 ~ 30 微米。所提出的選擇活化結果大部份源自有 ~ 16 微米特性晶粒（顆粒）尺寸的一批結晶。據信本實施例詳述的選擇活化特徵也適用於在所合成之結晶內有不同甲烷擴散係數之 DDR 材料的其他製品。據信本實施例的細節也適用於其他沸石的選擇活化。

[0092] 在本實施例中，對 8 員環 DDR 型沸石而言，據發現在約 50℃ 與約 100℃ 之間的溫度下甲烷之輸送擴散

係數是在從約 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 至小於 $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 範圍內。反之，在此相同的溫度範圍內，據發現二氧化碳之輸送擴散係數是在從約 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 至約 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 範圍內。氮氣之輸送擴散係數與二氧化碳之輸送擴散係數在數量級上是相似的，但溫度變異較小。因此，二氧化碳與／或氮氣在 8 員環沸石吸附劑中之擴散似乎在快的時間尺度內發生，該快的時間尺度乃相對於甲烷之慢得多的擴散而言。由於擴散速率較快，二氧化碳與／或氮氣之吸附作用會較大幅度地受虛擬擴散特性所影響，而甲烷之吸附會較大幅度地受動力學擴散特性所影響。因此，抑制動力學擴散之方法對甲烷吸附的影響可能會比對二氧化碳與／或氮氣吸附的影響更大。

[0093] 研究吸附劑之吸附特性的一種技術是零長度層析。零長度層析（ZLC）由量測在快速地從吸附變換為脫附條件後，被吸附分子從樣本中被沖刷出的速率來測定擴散係數。零長度層析數據法分析之描述請參見（例如）D. M. Ruthven in "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley, NY (1984)及 J. Karger and D. M. Ruthven in "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", John Wiley, NY (1992)。尺寸一致之 DDR 結晶的純組分零長度層析數據實例請參見圖 1。本實驗所使用之零長度層析裝置是修改自文獻中慣用的裝置，以適應且用比文獻指示更大量之樣本來操作。

[0094] 圖 1 中所示之數據是乙烷在 $\sim 50^\circ\text{C}$ 由於穿過零

長度層析元件的流動被改變而擴散到 DDR 結晶外面進入氮氣流中。該 DDR 結晶具有約 $16\ \mu\text{m}$ 之平均尺寸。如圖所示，通過零長度層析元件的流動從 $\sim 5.2\ \text{mL/分}$ 變化至 $\sim 26\ \text{mL/分}$ 。在圖 1 中，縱軸顯示在時間 0 時乙烷擴散到結晶外面的濃度相對於乙烷的擴散量之對數尺度。因此，圖 1 顯示以時間為函數的擴散到結晶外面之擴散量變化。圖 1 中的各曲線顯示所量測的數值且把該數值模式化擬合。

[0095] 如圖 1 所示，對整個結晶使用單一擴散工序的模式化擬合似乎和被認為是 DDR 中甲烷、二氧化碳與乙烷擴散的零長度層析數據組一致。對已知一致的結晶尺寸而言，該模式化擬合涉及二個參數。一個參數是擴散係數，而第二個參數是分子吸附作用之亨利常數。在該模式化擬合中，亨利常數和實驗上藉由獨立的虛擬吸附量測所確定的亨利常數一致。與該數據擬合的數值也和理論預測所產生的亨利常數一致。與二氧化碳與甲烷數據擬合的模型指出，對 DDR 結晶而言，質傳主要受到穿過結晶之容積的擴散所控制。

[0096] 零長度層析研究也可用於研究擴散到結晶外面的擴散，該結晶業已曝露於一或多種屏障化合物與／或垢物。使 DDR 結晶與含有二氧化碳、硫化氫、甲烷曝露於任意小量的 $\text{C}_2\text{-C}_7$ 組分的基礎氣體混合物達 ~ 1 個月作為最初測試。在壓力約 $850\ \text{psig}$ (約 $5.9\ \text{MPa}$) 與溫度 $\sim 100^\circ\text{C}$ 下使 DDR 結晶曝露於該基礎氣體混合物。圖 2 顯示甲

烷曝露於基礎垢物後擴散到 DDR 結晶外面的零長度層析數據組。圖 2 中的模式化擬合使用與新鮮結晶的參數相似的參數。如圖 2 所示，曝露於該基礎氣體導致所量測到的甲烷擴散的極小變化或無變化，此變化乃相對於單一擴散工序模型而言。

[0097] 曝露於基礎氣體似乎對二氧化碳吸附也有最小影響或無影響。圖 3 顯示新鮮狀態的 DDR 結晶和曝露於幾種基礎氣體後的 DDR 結晶之二氧化碳吸附等溫線實例。由於 DDR 之二氧化碳擴散速率較快，吸附等溫線對吸附活性差異提供較清楚的指示。如圖 3 所示，曝露於不同種類基礎氣體的 DDR 結晶之二氧化碳吸附等溫線可以和新鮮結晶之二氧化碳吸附等溫線相提並論。

[0098] 圖 2 與 3 之數據指出曝露於二氧化碳、硫化氫與水似乎對 DDR 結晶的吸附特性沒有顯著影響。此發現與本發明之屏障化合物相反，本發明之屏障化合物似乎使該等結晶的輸送特性改性。

[0099] 對 DDR 結晶之甲烷輸送進行另外的零長度層析研究，其中該基礎氣體混合物包括另一種屏障化合物與／或垢物。另外該曝露條件和前面提及的基礎氣體曝露條件相似。DDR 結晶在或接近組分在該基礎氣體中的飽和蒸氣壓下曝露於包括各種屏障化合物與／或垢物在內的基礎氣體也產生二氧化碳吸附等溫線。

[0100] 除了前述零長度層析研究與二氧化碳吸附等溫線外，還顯示出幾種屏障化合物的甲烷與二氧化碳吸附

之改變。影響吸附特性之屏障化合物包括乙二醇、三伸乙二醇、二甲基二硫（DMDS）、己烷、甲基二乙胺（MDEA）、與二甲基乙胺（DMEA）。反之，另外的零長度層析研究與二氧化碳吸附等溫線顯示 DDR 對具有比該屏障化合物更大的特性（最小）尺寸的幾種垢物之吸附特性有小影響或無影響。例如，DDR 結晶與甲苯、N-甲基吡咯烷酮、環己胺與丁胺接觸在二氧化碳吸附上顯示無任何的重大改變。

[0101] 對經 DMDS、MDEA 與 DMEA 選擇活化之樣本研究質傳動力學上的改變。據信該選擇活化有部分是由於屏障化合物進入吸附劑孔隙內，而導致甲烷擴散進入結晶內的可能性減少。為了說明，藉由使用 MDEA 來選擇活化 DDR 型沸石吸附劑，得到屏障化合物對 CH_4 輸送之影響的明確的實例。在本實施例中，使 DDR 型沸石結晶在 $\sim 100^\circ\text{C}$ 溫度下曝露於基礎氣體混合物約一個月來選擇活化 DDR 型沸石結晶，而在最初使該基礎氣體混合物曝露於一池 MDEA 液體池。該液體未與吸附劑接觸而使該基礎氣體混合物被 MDEA 飽和。該池液體中的 MDEA 的量大於使該基礎氣體混合物飽和所需的分子數的 50 倍。對處理天然氣的變換吸附器單元而言，本實驗中的飽和 MDEA 蒸氣中的氣相 MDEA 濃度比所預期的在天然氣田應用上的濃度大超過 5000 倍。

[0102] 圖 4 顯示 DDR 結晶在各種處理後的零長度層析研究。圖 4 中的「基礎線」線圖顯示不嵌入截留甲烷的

吸附劑材料之零長度層析量測的輸出實例。新鮮樣本曲線顯示所測得之 DDR 結晶在曝露於選擇活化劑前的甲烷擴散。該 MDEA 曝露曲線與前述經 MDEA 選擇活化的 DDR 結晶的相符合。如圖 4 所示，在最初擴散到經選擇活化之 DDR 結晶外面的甲烷擴散低於擴散到未經選擇活化之結晶的甲烷擴散。然而，在後來擴散到經選擇活化之 DDR 結晶外面的甲烷擴散穩定而具有比未經選擇活化之結晶更小的斜率。

[0103] 圖 5 顯示前述經 MDEA 選擇活化的結晶在不同甲烷流率之其它零長度層析研究。除了顯示所測得零長度層析擴散量外，圖 5 還顯示該曲線之小斜率部分與擴散之「表面屏障」模型一致。如圖 5 所示，該表面屏障模型為擴散之長尾提供合理的擬合。這表示與 MDEA 曝露與在 DDR 結晶上形成表面屏障有相似的效果。

[0104] 除了使甲烷之擴散特性改性外，MDEA 似乎還使二氧化碳之吸附特性改性。圖 6 顯示未經選擇活化之 DDR 結晶與經選擇活化之 DDR 結晶的二氧化碳吸附等溫線。如圖 6 所示，在有或無水之情形用 MDEA 選擇活化導致可相提並論的選擇活化水平。與 MDEA 接觸之 DDR 結晶顯示二氧化碳的吸附量比未經選擇活化之結晶減少約 30%。

[0105] 使用循環選擇活化實驗研究 DDR 結晶之選擇活化程度作為進一步的研究。在該實驗中，使 N_2 氣泡穿過屏障化合物或垢物。然後使氮氣進入含有 DDR 結晶之

元件中。這使結晶曝露於屏障化合物。循環地使氮氣流動停止且引進含有二氧化碳、氮氣與甲烷之氣體。該裝置之循環週期是在約 1 至 20 秒範圍內。把結晶隨時間流逝之工作容量或吸附量和結晶在與屏障化合物接觸前的最初吸附量相比較。

[0106] 圖 7 顯示當循環地使 DDR 結晶與正己烷接觸時，該 DDR 結晶隨時間流逝之工作容量。如圖 7 所示，對氮氣吸附而言，工作容量是整個步驟最初的工作容量的至少約 70%。對二氧化碳吸附而言，結晶之工作容量是整個步驟的工作容量的至少約 80%。這顯示使用己烷的選擇活化在~1 至 20 秒長的循環期間對二氧化碳與氮氣吸附有適度的影響。這並不讓人意外，二氧化碳與氮氣吸附的虛擬時間是約 0.1 秒，所以二氧化碳與氮氣吸附量似乎在循環期間達到了虛擬水平。反之，甲烷吸附量在開始循環地與正己烷接觸後顯著降低。如圖 7 所示，經選擇活化之 DDR 結晶的甲烷吸附量是未經選擇活化之 DDR 結晶的甲烷吸附量的約 20% 以下。此事實表明正己烷顯然能使該 DDR 結晶選擇活化，所以甲烷吸附量受到的抑制比二氧化碳與氮氣吸附量的更大。

[0107] 也把甲醇、甲苯與水用作為垢物或屏障化合物來進行相似的循環污化（fouling）約或選擇活化研究。藉由使結晶曝露於在~100°C 氮氣流所攜帶的飽和度的 50% 的活性下曝露於垢物之蒸氣來進行循環污化，該氮氣壓力是每~10 至 50 秒在從約 150 psig（約 1.0 MPa）至

約 20 psig (約 130 kPag) 之間變動著。在這些另外的循環污化研究中，DDR 結晶之工作容量似乎實質上不受與甲醇、甲苯或水曝露多於 1 週的時間所影響。

[0108] 據信甲烷工作容量顯著變化而二氧化碳與氮氣工作容量僅適度變化是由於有至少一部份的己烷進入該吸附劑之孔隙網絡內之故。己烷似乎起屏障化合物之作用的事實是由在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 量測擴散係數所推斷出。如圖 8 所示，含有 3 或多個碳之烷類的擴散係數大致上比甲烷或乙烷的擴散係數更小。

[0109] 在 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 使用正己烷在其飽和蒸氣壓的 $\sim 50\%$ 下進行的循環污化實驗中，據信強勁的吸附前緣使進入該 DDR 結晶的距離增加少於 $(D \cdot t)^{1/2}$ 。根據 ~ 350 小時曝露的低的己烷擴散係數值，最大穿透距離是約 150 埃。因此，據信輸送變化全是由於在該 DDR 結晶之孔隙網絡內所吸附的己烷薄層接近表面之故。在用於探測污化的循環時間內，對二氧化碳/甲烷分離而言，DDR 之動力學選擇性似乎增強至少 5 倍，而對氮氣/甲烷分離而言，DDR 之動力學選擇性似乎增強至少 4 倍。由於實驗標準規範之相對長的循環時間與特性之故，吾人預期可使變換吸附分離工序的選擇性增強 5 至 10 倍於此。

[0110] 選擇活化對使用 DDR 進行的動力學控制變換吸附工序之影響業已被模式化。模式化結果表明：對大部份酸性氣體或 N_2 的除去而言，選擇活化藉由使富二氧化碳或 N_2 的廢棄物流中的甲烷濃度降低而使甲烷回收率提

高。選擇活化也可藉由下列分子物種來減輕 DDR 之污化：胺類、DMDS、乙二醇、三乙二醇、甲醇、羧酸類、與 N-甲基吡咯烷酮。據信結晶表面之選擇活化可抑制垢物進入結晶孔隙內或使垢物進入結晶孔隙內的情形減至最少。

實施例 2.藉由在高於 250°C 之溫度下短期曝露於高濃度單與雙支鏈烷類短期接觸來選擇活化 DDR 結晶。

[0111] 根據 IZA 所公開的能穿過孔隙的硬球之尺寸，該單與雙支鏈烷類大到使得吾人沒預料到其能進到該 DDR 孔隙內。然而，DDR 骨架之可撓性的基礎分子模擬指示該孔隙結構偶而會彎曲成讓該單與雙支鏈烷類可以進入的大小。從骨架可撓性之模擬來看，吾人仍不清楚即使在高溫下該單與雙支鏈烷類是否能輸送到該骨架內。

[0112] 為了測試單與雙支鏈烷類是否能擴散到 DDR 內來填滿足夠的孔隙以形成選擇活化層，選擇了高溫（~290°C）選擇活化步驟，原因在於吾人預期位阻分子擴散進入 DDR 結晶內是經高度活化的工序，其在~290°C 發生比在室溫（~20 至 25°C）發生快了數個數量級。

[0113] 為了測試使用單與雙支鏈烷類之選擇活化，使用和實施例 1 中所論述之 DDR 結晶不同批的 DDR 結晶。此批 DDR 結晶具有>250 的矽/鋁比，且據發現其具有比實施例 1 中所論述之甲烷擴散係數快很多的甲烷擴散係數。此批 DDR 結晶是大小接近一致的盤狀物。據信讓二

氧化碳與甲烷分子輸送的二維連通孔隙結構是在該盤狀物的平面上。在該盤狀物的平面上輸送的特性尺寸是約 7 至 9 微米。

[0114] 為了選擇活化，把四分之一克所合成之 DDR 結晶樣本載入連接加壓儲器的直徑~1/8 英吋壓力元件內，該加壓儲器被 25 克被選擇用於選擇活化之液相單或雙支鏈烷充滿。這些實驗中所使用的液體純度大於 99%。為了選擇活化，讓支承該沸石的元件充滿液體，加壓至約 700 psig (約 4.8 MPa)，然後加熱至~290°C。一旦把該樣本保持於該溫度一段目標時間，便把壓力元件快速冷卻，回收經選擇活化之 DDR 粉。在進行輸送或 TGA 研究前，藉由把該 DDR 粉放在~70°C 氮氣沖刷爐中至少~2 小時，然後把該樣本放在設定於~60°C 至~70°C 範圍內的真空爐中~12 小時以除去過多的分子。

[0115] 為了判定選擇活化分子被 DDR 結晶截留的量是否足夠，使用 TGA 量測來評估被納入該沸石中的選擇活化分子的重量百分率。在 TGA 中，在流動的氮氣氣氛中把數毫克重的經選擇活化之粉末加熱至~120°C 以除去會吸附於該樣本中的物種（例如水與二氧化碳）。把該樣本保持於~120°C 接近 1 小時以確保該樣本重量是穩定的且沒有別的東西持續脫附。以每分鐘~6°C 的速率升溫到~600°C，保持於~600°C ~1 小時，快速冷卻回到~120°C。使用在升溫前後的在~120°C 所記錄的重量差異來評估在把該樣本加熱到~600°C 且保持於~600°C 時所發生的重量減輕。據

信此標準規範由 TGA 中的浮力效果把誤差消除。下表顯示對 DDR 粉之不同分子的選擇活化而言在 TGA 中的重量減輕。此重量減輕似乎來自選擇活化分子在高溫下的脫附作用和來自與該 DDR 結晶晶格內的缺陷（例如羟基）之變化有關連的重量減輕。為了更精確評估選擇活化分子之吸附量，不使用選擇活化分子處理樣本。把此樣本的重量減輕用來鑑定由於該 DDR 結晶晶格內的缺陷（例如羟基）之變化所造成的重量減輕。把此重量減輕用作為引用，下表 1 顯示進入該 DDR 結晶內的該選擇活化分子的吸附重量（重量百分率）。若 DDR 結晶晶格完全被這些分子中的任一者充滿，則重量變化會大於 5 wt%。

表1

選擇活化分子	溫度 (°C)	壓力 (psig)	曝露時間 (hrs)	在 TGA 中減輕的重量 (wt%)	選擇活化 分子之負載 (wt%)
不用選擇活化分子處理	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

[0116] 為了證實這些適度的負載水平之選擇活化分子可使甲烷擴散係數顯著減少，對該經選擇活化之樣本中的三者及對所合成之 DDR 結晶進行 ZLC 實驗。所合成之

材料的 ZLC 曲線形狀和所預期的理論形狀不一致，且和產生在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的從約 $8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 至約 $50 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 範圍的甲烷擴散係數之曲線的不同區段符合。和曲線的這些區段符合被理解為不同負載的分子呈現出如何輸送到沸石的外面的描述。這些符合之負載平均甲烷擴散係數即為 $\sim 15 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。用此沸石製成之薄膜的單一組分 PSA 研究證實在 $\sim 10 \text{ bar}$ ($\sim 10.1 \text{ MPag}$) 與 $\sim 22^{\circ}\text{C}$ 之 PSA 試驗條件下的在 $\sim 30 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 範圍之較高的平均擴散係數。對全部 3 個經選擇活化之樣本而言，該 ZLC 曲線形狀符合所預期的理論形狀。經 2-甲基戊烷選擇活化之樣本在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的甲烷擴散係數為 $\sim 2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。重複量測經 3-甲基戊烷選擇活化之 DDR 樣本，得到在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的甲烷擴散係數為 $\sim 2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 與 $\sim 2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。重複量測經 2,5-二甲基己烷選擇活化之 DDR 樣本，得到在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的甲烷擴散係數為約 $1.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 與約 $1.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

實施例 3.藉由在高於 250°C 之溫度下短期曝露於高濃度單支鏈烷類來選擇活化 DDR 薄膜。

[0117] 實施例 3 涉及在把吸附劑納入用於變換吸附器單元內之接觸器中的床或裝配於床內的元件後，使吸附劑曝露於屏障化合物。

[0118] 本實施例使用和實施例 1 與 2 中的 DDR 結晶批不同批之 DDR 結晶，因為這批 DDR 結晶有較廣大的尺寸分布。這批 DDR 結晶也具有 $\sim 13 \mu\text{m}$ 之特性尺寸且藉由

ZLC 量測到的在 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的甲烷擴散係數為 $\sim 12 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

[0119] 使用刮刀把膠體氧化矽黏合劑與 DDR 結晶之漿料塗佈於經拋光的扁平鋼板上鑄型成約 200 微米厚之薄膜，該扁平鋼板事先被覆薄的（ < 25 微米）氧化鋯層以改進黏著性。一經塗佈，便把鋼板加熱至 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 以使該塗層固化。據估計：連通孔隙占據經固化之薄膜的小於約 30 vol%，DDR 結晶質量是該黏合劑質量的大於 15 倍。該鋼板是 ~ 1.9 英吋寬與 ~ 5 英吋長。在該刮刀工序中，把鋼板邊緣遮蔽使得鋼板上的薄膜寬度是 ~ 1.6 英吋。使用鋼板未經遮蔽的邊緣把鋼板密封於元件中，該元件可組裝於單互補變壓吸附器單元內。一旦把鋼板密封於元件中，留在該薄膜頂端之流動通道是約 250 微米厚。

[0120] 首先在室溫（ ~ 20 至 25°C ）與 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 進行單一組分變壓吸附實驗以描述所合成之薄膜的輸送特性的特徵。在各溫度使用二氧化碳、甲烷、氮氣與氬氣進行逐個實驗。在各實驗中，循環地把吸附劑加壓至約 125 psig（約 863 kPag）與減壓至約 25 psig（約 170 kPag）。在達到循環穩態操作後進行量測。藉由打開閥使槽與支承吸附劑的元件連通，在約 ~ 25 psig（ ~ 170 kPag）壓力下進行加壓，其中該槽被加壓至 ~ 150 psig（ ~ 1.0 MPa）且被填料充滿（緩和溫度變化）。在約 0.25 秒後，關閉該閥，此時槽壓下降至約 125 psig（約 863 kPag），而元件壓力上升至約 125 psig（約 863 kPag）。把槽與元件壓力及溫度之真實上升與下降的精確量測和使用非吸附氣體（即氬

氣)之系統行為的量測，一起用於推導出該吸附劑所輸送之莫耳數與所吸附之莫耳數。把元件封閉~30 秒以監測任一慢的吸附工序，該吸附工序會產生該吸附劑所吸附之莫耳數的時間相依性變化。把經封閉的元件之壓力與溫度變化的精確量測和使用非吸附氣體(即氮氣)之系統行為的量測一起用於量化時間相依性負載變化。然後使用 LDF 近似法把任何觀測到的變化轉變為有效擴散係數。可進行之這類分析的最短時間尺度為~0.25 至 0.5 秒。這給予了可量測之有效擴散係數的上限。在把元件保持於封閉狀態~30 秒後，把連接最初為~1 psig (~7 kPag)的減壓槽的閥打開~10 秒。在此期間內，元件與減壓槽內的壓力虛擬至約 25 psig (約 170 kPag)。在減壓~10 秒後，關閉減壓槽與元件之間的閥，把元件再封閉約 10 秒，等待新的循環開始。每個後續的循環有和第一個循環相同的閥時間安排。在每個循環開始前，把進料與減壓槽內的壓力復歸。

[0121] 在 PSA 量測中，二氧化碳與氮氣似乎在不到 0.25 秒內完全虛擬。因此，它們的擴散係數太快而量測不到，此事實給予所合成之薄膜中的 DDR 結晶內的有效二氧化碳與氮氣擴散係數 $\sim 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 的下限。對甲烷而言，元件內的壓力依可使用 LDF 質傳係數大略擬合的方式起變化。由室溫實驗之 LDF 獲取的有效甲烷擴散係數大約是 $35 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。這比在~30°C 的 ZLC 量測大了約 3 倍。ZLC 是一種低壓量測，據了解有效擴散係數會是壓力相依的。

[0122] 在量測所合成之薄膜中的擴散係數後，由該單互補 PSA 單元移走該薄膜，使用與實施例 2 所描述的很相似的步驟用 3-甲基戊烷來選擇活化該薄膜。在 ~ 700 psig (~ 4.8 MPag) 與 $\sim 290^\circ\text{C}$ 在大到足以裝入該鋼板的高壓釜內進行選擇活化 ~ 96 小時。

[0123] 在選擇活化後，把該薄膜再次裝進該單互補 PSA 單元內，再次量測。據發現二氧化碳與氮氣依與所合成之薄膜相同的方式在不到 0.25 秒內完全虛擬。因此，來自選擇活化工序之二氧化碳與氮氣擴散係數無可發覺的動力學上的變化。在室溫與 50°C 由 LDF 擬合測定之甲烷擴散係數下降約 4.2 倍。在室溫下，經 3-甲基戊烷選擇活化之 DDR 結晶內的有效甲烷擴散係數是約 $8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

實施例 4.藉由在高於 250°C 之溫度下短期曝露於高濃度直鏈烷類來選擇活化 DDR 結晶。

[0124] 本實施例使用實施例 2 之 DDR 材料與選擇活化工序。據發現在 ~ 700 psig (~ 4.8 MPag) 與 $\sim 290^\circ\text{C}$ 下使用正辛烷來選擇活化 ~ 3 小時，產生在 DDR 結晶中的正辛烷負載大於 4 wt%。此負載是正辛烷之所預期的 q_s 的大於 $\sim 75\%$ ，這麼大的負載是吾人所不欲見的。使用正己烷與正庚烷選擇活化超過 ~ 2 小時的接觸時間也發現相似的結果。為了證實藉由縮短接觸時間能使負載減少，在 ~ 700 psig (~ 4.8 MPag) 與 $\sim 290^\circ\text{C}$ 下使用正己烷進行選擇活化約 ~ 0.75 小時。在選擇活化 ~ 0.75 小時後，據發現該負載是

~1.25 wt%。對樣本進行 ZLC 量測，據發現甲烷擴散係數降低到 ZLC 能檢測的水平以下。ZLC 曲線和儀器的鑑別力緊密一致，據估計甲烷擴散係數下降到低於 $\sim 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

實施例 5.藉由在高於 250°C 之溫度下短期曝露於高濃度甲基支鏈一級醇類來選擇活化 DDR 結晶。

[0125] 本實施例使用實施例 2 之 DDR 材料與選擇活化工序。與實施例 2 相似，沒事前預料到甲基支鏈一級醇會擴散進入 DDR 結晶內。

[0126] 經選擇活化之 DDR 結晶吸附甲基支鏈一級醇類的 TGA 研究匯總於下表 2。在全部的這些 TGA 研究中，顯著的重量減輕發生在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 附近。這指出在 DDR 結晶與甲基支鏈一級醇類之間的一些化學鍵合類型。假設甲基支鏈一級醇類已經和 DDR 結晶內的與羥基有關連的缺陷與其他缺陷反應。DDR 結晶與經甲基支鏈一級醇選擇活化的 DDR 結晶之 NMR 研究證實了此假設。這種反應使選擇活化之穩定性增強。

表 2

選擇活化分子	溫度 (°C)	壓力 (psig)	曝露時間 (hrs)	在 TGA 中減輕 的重量(wt%)	選擇活化 分子之負載 (wt%)
不用選擇活化分子處理	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

[0127] 使用彈道層析步驟以便測定經甲基支鏈一級醇選擇活化對二氧化碳與甲烷輸送之影響。在此方法中，把~5 至 15 mg 的吸附劑載入直徑~1 mm 與長度~1.5 cm 的元件內。依當氣體以~5 至 40 SCCM 的流率與在從~1 barg (~100 kPag) 至~5 barg (~500 kPag) 範圍內的壓力流經該元件時，與該元件連接不造成任何重大之流體動力學逆混合的方式，把該元件載入層析單元內。為了能解釋數據，基本上必須把通過該元件的流動假定為「柱狀流」。在開始量測前，在流動的氮氣或流動的氮氣中把該吸附劑限制於~70°C 與~225°C 之間。

[0128] 為了測定輸送，把回應時間少於~0.25 秒的質譜儀用於量測流出該元件的二氧化碳或甲烷之濃度變化。所用於探測輸送之氣體是含有~1 至 20% 甲烷的氮氣或含有~1 至 20% 二氧化碳的氮氣之混合物。在本實施例中，該探測氣體是含有~10% 甲烷的氮氣與含有~10% 二氧化碳的氮氣。實驗開始時，氮氣或以~5 cm³/min 或以~25 cm³/min 流經該元件。打開閥，該探測氣體以與氮氣相同

之流率流經該元件。在指定的時間後，再次打開該閥，氮氣以原本的流率流經該元件。在設計該設備時，當打開該閥時進料氣流之速度保持大致固定是很重要的。有幾種方法來達成這個目的，其一是讓入口閥把流動從元件轉換到「虛擬」路徑，該路徑具有與該元件大約相同的流體動力學阻力。在這種情況下，氮氣與探測氣體會一直流動且僅會從流經該元件轉換並流至該「虛擬」路徑。

[0129] 大量甲烷輸送之分析來自最短的~6 秒時間，在該期間探測氣體流經該元件。探測氣體流經該樣本之其他的時間長度研究是~30 秒、~1 分與~2 分。把在~5 cm³/min 與~25 cm³/min 的結果之間的差異用於評估二氧化碳在穿過該元件前是否與該吸附劑完全虛擬。數據之分析也依賴於記錄空白元件之回應時間。

[0130] 使用彈道層析對穿過經 2-甲基-1-丙醇選擇活化的樣本之輸送與穿過基本的 DDR 樣本之輸送作比較。對二氧化碳而言有明顯的重大穿透，該穿透在經 2-甲基-1-丙醇選擇活化的樣本與基本的 DDR 樣本方面很相似。前沿之形狀與位置依指出二氧化碳即使在最高流率也與樣本完全虛擬之方式與流率成比例關係。如預期完全虛擬，氣體流經該元件的時間從~6 秒改變為~30 秒似乎不使穿透前沿之特性改變。此事實指出在經選擇活化的 DDR 樣本與基本的 DDR 樣本中的二氧化碳擴散係數是大於 10⁻¹⁰ m²/s。把經選擇活化的 DDR 樣本與基本的 DDR 樣本之甲烷量測作比較，由選擇活化估計出甲烷擴散變化。模式化

與直接比較皆指出經 2-甲基-1-丙醇選擇活化的有效甲烷擴散係數減少至 2.5 倍。

[0131] 對使用實施例 3 之方法與材料的經 2-甲基-1-丙醇選擇活化的 DDR 薄膜之影響得到相似的結論。在 ~700 psig (~4.8 MPag) 與 ~290°C 下經 2-甲基-1-丙醇選擇活化 ~44 小時的薄膜之甲烷擴散係數減少 ~3 倍，而對所觀測到的二氧化碳動力學無重大影響。

實施例 6.藉由在高於 250°C 之溫度下短期曝露於高濃度二級醇類來選擇活化 DDR 結晶。

[0132] 本實施例使用實施例 2 之 DDR 材料與選擇活化工序。經選擇活化之 DDR 結晶吸附二級醇類的 TGA 研究匯總於下表 3。與使用甲基支鏈一級醇類之選擇活化相似，顯著的重量減輕發生在 ~400°C 附近。這指出在 DDR 結晶與二級醇類之間的一些化學鍵合類型。假設該二級醇類已經和 DDR 結晶內的與羥基有關連的缺陷與其他缺陷反應。這種反應似乎使該選擇活化之穩定性增強。

表 3

選擇活化分子	溫度 (°C)	壓力 (psig)	曝露時間 (hrs)	在 TGA 中 減輕的重量 (wt%)	選擇活化 分子之負載 (wt%)
不用選擇活化分子處理	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

[0133] 使用彈道層析對穿過經 2-己醇選擇活化的樣本之輸送與穿過基本的 DDR 樣本之輸送作比較。研究指出有效甲烷擴散係數降低超過 10 倍，而二氧化碳輸送似乎幾乎無變化。

實施例 7.藉由在高於 250°C 之溫度下短期曝露於高濃度二級醇類來選擇活化 DDR 薄膜。

[00134] 本實施例使用實施例 3 之 DDR 材料與選擇活化工序。使用單一組分 PSA 量測來評估在~700 psig (~4.8 MPag) 與~290°C 下使用 2-己醇來選擇活化~44 小時前後的~250 微米厚 DDR 薄膜內的輸送。選擇活化前後的二氧化碳量測之比較顯示二氧化碳動力學無可發覺的變化。該 PSA 反應之分析給予未經選擇活化之 DDR 薄膜與經 2-己醇選擇活化之 DDR 薄膜中的有效二氧化碳擴散係數~ 2×10^{-11} m²/s 的下限。對甲烷而言，元件內的壓力依可使用 LDF 質傳係數大略擬合的方式起變化。由經 2-己醇

選擇活化的 DDR 薄膜之室溫實驗的 LDF 分析獲取的有效甲烷擴散係數大約是 $2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。LDF 分析顯示在室溫與 50°C 下經 2-己醇選擇活化的 DDR 薄膜之有效甲烷擴散係數比未經選擇活化的薄膜小~15 倍。

[0135] 使用另外的單一組分 PSA 量測來評估在~700 psig (~4.8 MPag) 與 $\sim 290^\circ\text{C}$ 下使用 2-辛醇來選擇活化~14 小時前後的~250 微米厚 DDR 薄膜內的輸送。選擇活化前後在室溫所取的二氧化碳量測之比較顯示二氧化碳動力學無可發覺的變化。該 PSA 反應之分析給予未經選擇活化之 DDR 薄膜與經 2-辛醇選擇活化之 DDR 薄膜中的有效二氧化碳擴散係數 $\sim 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 的下限。對甲烷而言，元件內的壓力依可使用 LDF 質傳係數大略擬合的方式起變化。由經 2-辛醇選擇活化的 DDR 薄膜之室溫實驗的 LDF 分析獲取的有效甲烷擴散係數是 $\sim 0.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 。LDF 分析顯示經 2-辛醇選擇活化的 DDR 薄膜之有效甲烷擴散係數比未經選擇活化的薄膜小超過 100 倍。

[0136] 儘管已經用特異具體實例來描述本發明，然而本發明不受特異具體實例所限制。在特異條件下操作之合適變更/修改是本領域技術人員顯而易知的。因此，吾人希望下列申請專利範圍被理解為本發明之真實精神/範圍涵括了所有這些變更/修改。

申請專利範圍

1. 一種進行氣體分離之方法，其包含：

使包含 8 員環沸石或 8 員環微孔材料的吸附劑或薄膜與屏障化合物在有效條件下接觸以選擇活化該吸附劑或薄膜，其中對 8 員環沸石或 8 員環微孔材料而言，該屏障化合物的最小尺寸為約 4.05 埃至約 5.65 埃，且最大尺寸為約 25 埃或更小；

使該經選擇活化的吸附劑或薄膜與含有第一組分與第二組分之輸入氣流接觸，以形成比輸入氣流富含第一組分之第一氣流；及

收集比輸入氣流富含第二組分之第二氣流。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 8 員環沸石是 DDR 型沸石、Sigma-1、ZSM-58、或其組合。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該屏障化合物是二元醇、胺、醇、烷、含硫化合物、或其組合，該屏障化合物具有至少 50 g/mol 的分子量。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該屏障化合物是乙二醇、三乙二醇、甲基二乙胺、二甲基乙胺、二甲基二矽烷、正己烷、2-辛醇、或其組合。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一組分包含甲烷或是甲烷。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二組分包含或是二氧化碳、氮氣、或其組合。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該吸附劑或

薄膜與屏障化合物接觸的有效條件包含從約 50℃ 至約 350℃ 的溫度及約 100 psig (約 690 kPag) 至約 2000 psig (約 13.8 MPag) 的總壓，其中該屏障化合物或是以液體形式或是以氣體形式存在，而該氣體形式之該屏障化合物的分壓是飽和蒸氣壓的至少約 10%。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該吸附劑或薄膜與屏障化合物接觸的有效條件包含至少約 150℃ (例如至少約 250℃) 的溫度。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經選擇活化的吸附劑與輸入氣流接觸包含在接觸期間利用該經選擇活化的吸附劑吸附至少一部份的第二組分，該方法進一步包含把至少一部份之該經吸附的第二組分脫附以形成經脫附的第二組分部份，其中該第二氣流包含至少一部份之該經脫附的第二組分部份。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含在該經選擇活化的吸附劑或薄膜與輸入氣流接觸期間脫附至少一部份的屏障化合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該吸附劑是變換吸附器單元的一部分，該變換吸附器單元是變壓吸附器單元或變溫吸附器單元。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該變換吸附器單元是快速循環變壓吸附器單元或快速循環變溫吸附器單元。

13. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之方法，其進一步

包含重複該接觸、脫附及收集持續多個循環。

14. 如申請專利範圍第 1、8 與 10 項中任一項之方法，其中該第一氣流是滯留物流，而第二氣流是穿透物流。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中被微孔材料吸附的屏障化合物的量是飽和負載（ q_s ）的約 20% 或更少。

16. 一種以變換吸附器單元進行氣體分離之方法，其包含：

使變換吸附器單元內之包含微孔材料的吸附劑與屏障化合物在有效條件下接觸以選擇活化該吸附劑，該微孔材料的孔洞的特徵在於可沿著孔隙內的任何方向擴散的最大硬球的第一尺寸，且該屏障化合物具有代表化合物的最小尺寸的第二尺寸，其中該第二尺寸比第一尺寸大 10% 至 60% 之間；使該經選擇活化的吸附劑與含有第一組分與第二組分之輸入氣流接觸，以形成比輸入氣流富含第一組分之輸出氣流，在接觸期間該經選擇活化的吸附劑吸附至少一部份的第二組分；

使至少一部份的經吸附的第二組分脫附，以形成經脫附的第二組分部份；及

收集包含至少一部份的經脫附的第二組分部份的氣流，而該氣流比輸入氣流富含第二組分。

圖 式

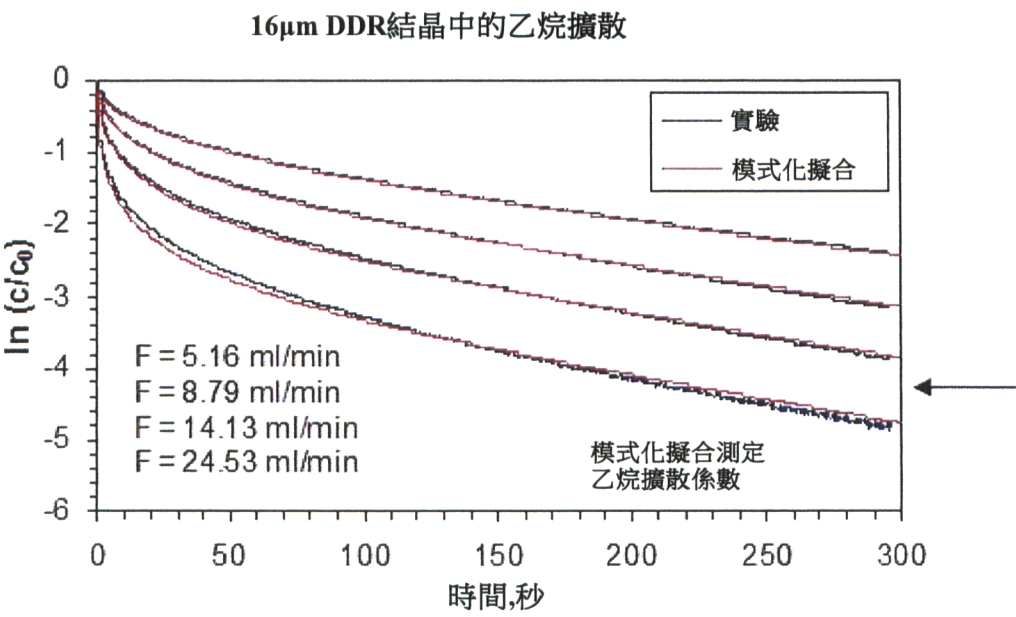


圖 1

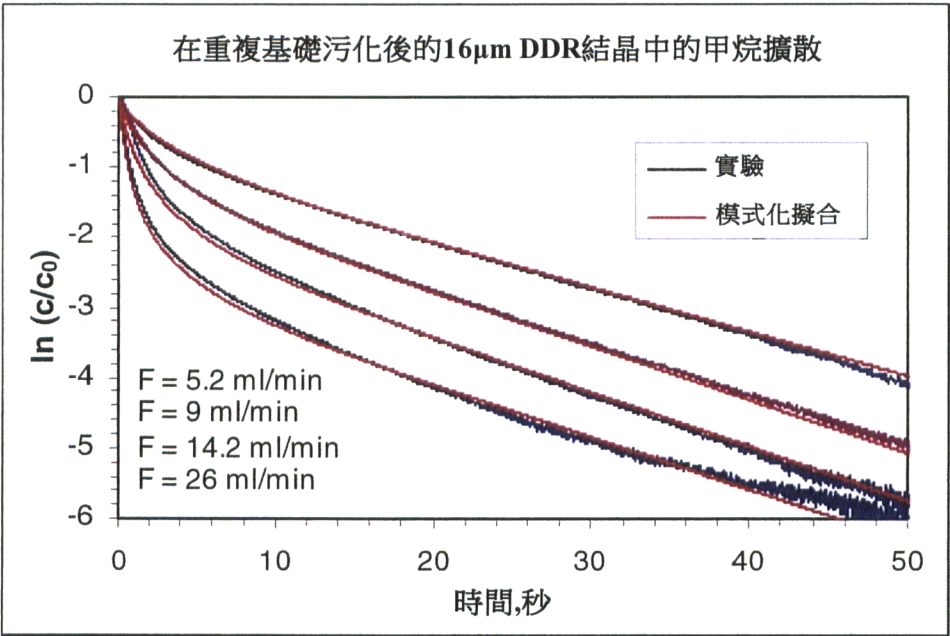


圖 2

在基礎氣體混合物污化後的二氧化碳吸附等溫線

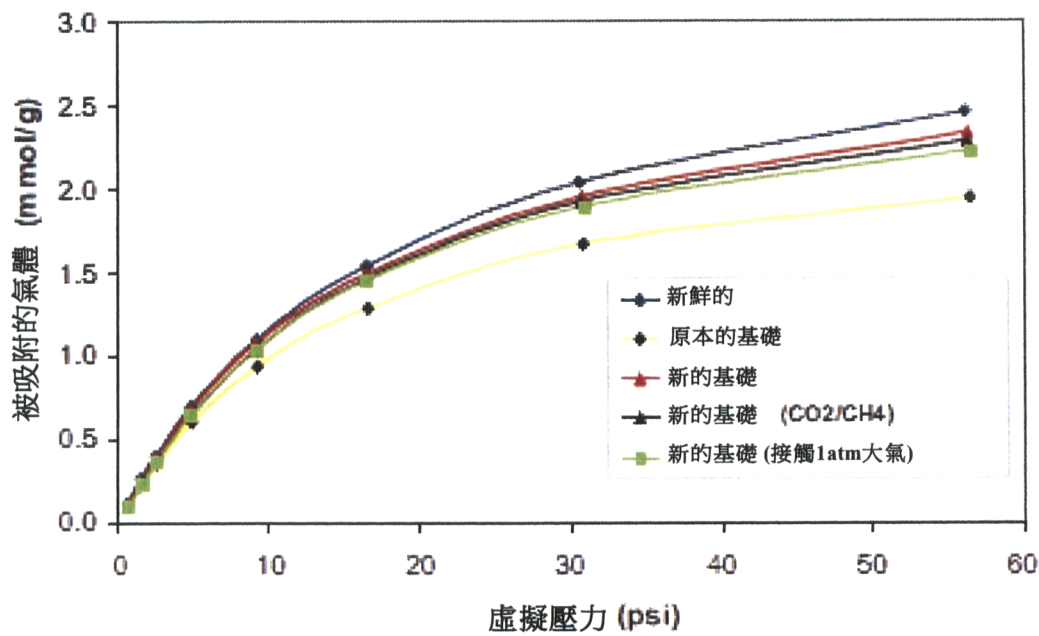


圖 3

在MDEA污化後的16μm DDR結晶中的甲烷擴散

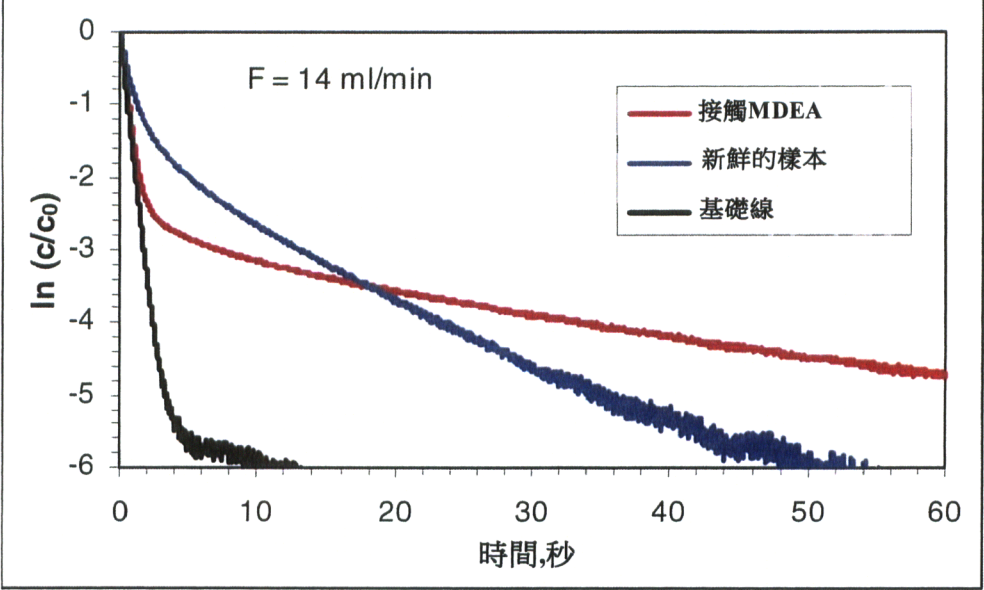


圖 4

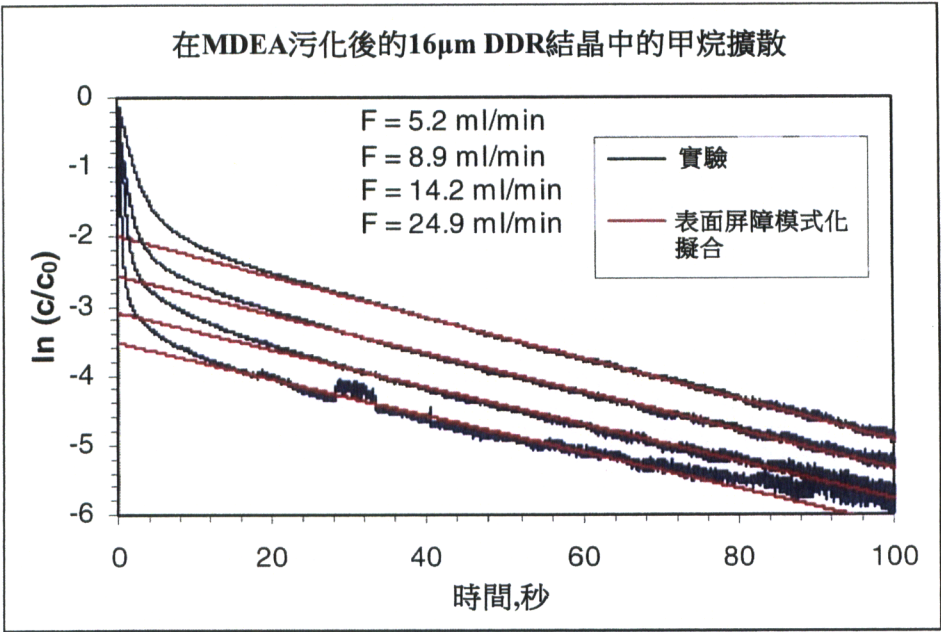


圖 5

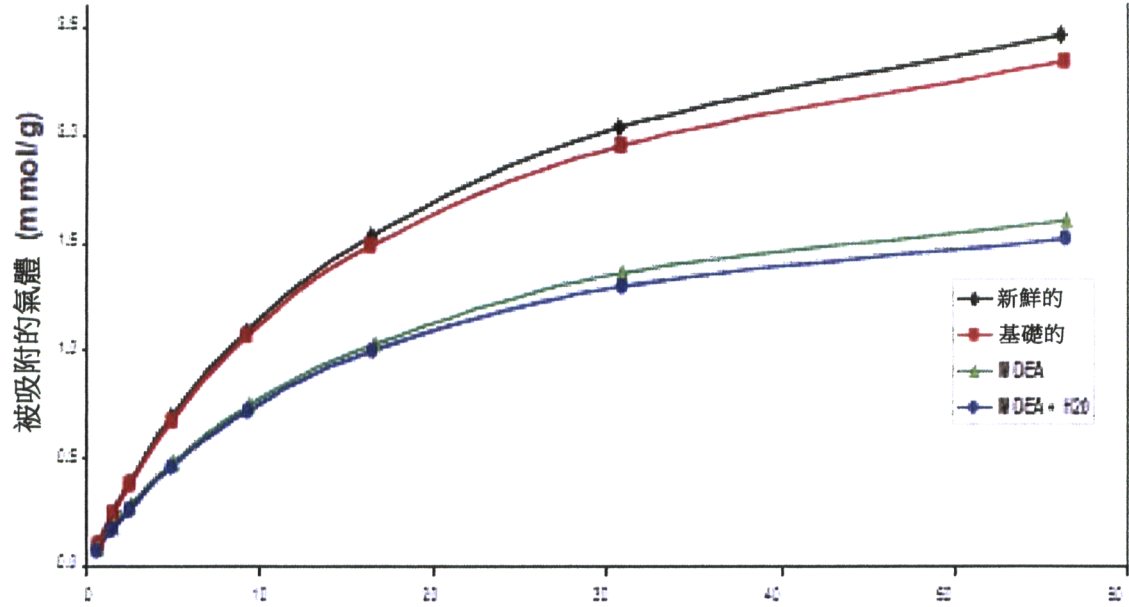


圖 6

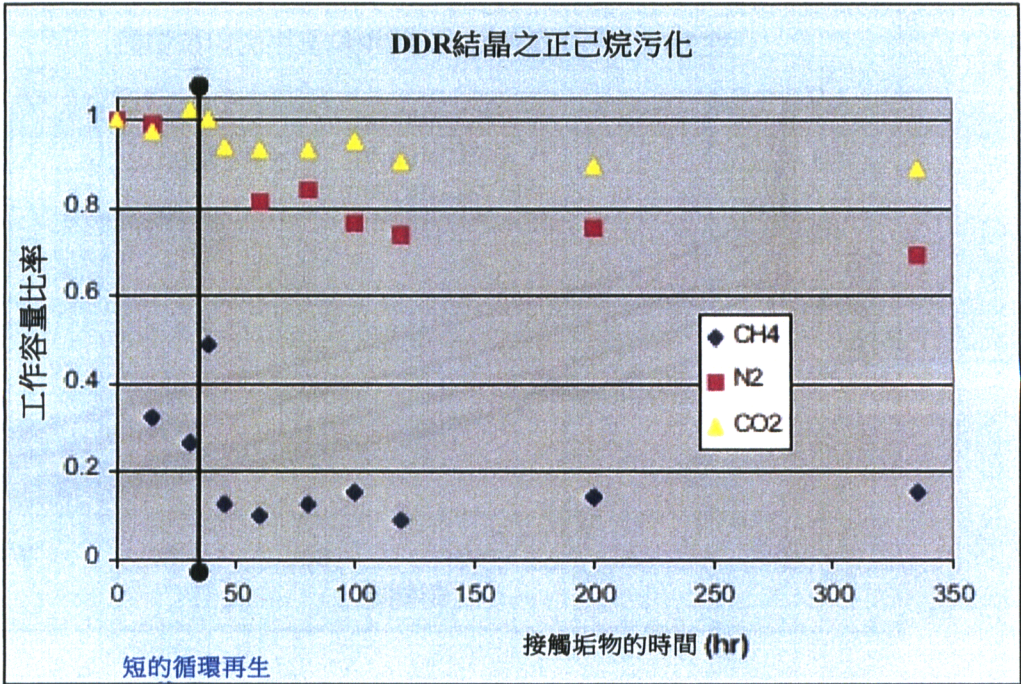


圖 7

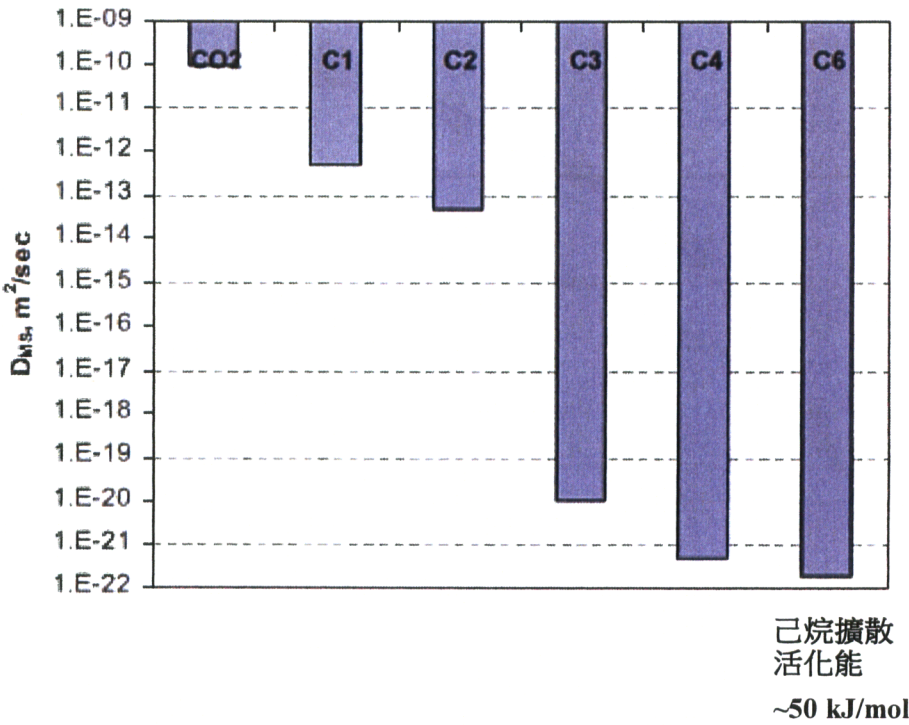


圖 8