



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105283245 B

(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201480027657.5
(22)申请日 2014.03.24
(65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 105283245 A
(43)申请公布日 2016.01.27
(30)优先权数据
 61/805,656 2013.03.27 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2015.11.13
(86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2014/031537 2014.03.24
(87)PCT国际申请的公布数据
 W02014/160624 EN 2014.10.02
(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
 地址 美国密歇根州
(72)发明人 J·刘 M·K·布雷登
 E·M·卡尔弗利 S·R·拉克索
 Y·刘 M·V·马丁内斯
(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
 代理人 吴培善

(51)Int.Cl.
 B01J 20/20(2006.01)
 B01J 20/28(2006.01)
 B01J 20/30(2006.01)
 B01D 53/04(2006.01)
 B01D 53/047(2006.01)
(56)对比文件
 EP 0119924 A2,1984.09.26,第8页第24行-
 第10页第8行,第15页第21-27行,实施例3、12、
 13,权利要求1、7、9、10,图2.
 EP 0282053 A2,1988.09.14,权利要求1、4-
 6、12,第6页第7行-第7页第12行,第7页第32行-
 第8页第2行,第8页第10-22行.
 EP 0282053 A2,1988.09.14,权利要求1、4-
 6、12,第6页第7行-第7页第12行,第7页第32行-
 第8页第2行,第8页第10-22行.
 H. Nakagawa et al..Control of
 micropore formation in the carbonized ion
 exchange resin by utilizing pillar
 effect.《Carbon》.1999,第37卷第1456-1457页.
 审查员 金婷
 权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称
 适用于C2-C3烷烃/烯烃分离的新颖碳分子
 筛和丸粒组合物

尤其适用于用以分离C2-C3烷烃/烯烃混合物的
变压和变温吸附方法。

(57)摘要
 新颖微孔碳分子筛可以用作碳吸附剂丸粒
 的基底,所述碳吸附剂丸粒具有碳化粘合剂和碳
 化前体的离散区域;平均孔径大于或等于1微米
 并且总孔隙率为至少30%的大孔,以上两者都
 是如通过汞孔隙率测定法所测量;以及能够选择
 性准入C2-C3烯烃并且排除C2-C3烷烃并且总微
 孔率在10%到30%范围内的微孔。所述丸粒可以
 通过在500℃到1000℃范围内的温度下、在惰
 性气氛和适合于形成所描述的丸粒的其它条件
 下使包含碳形成、非熔融粘合剂和无孔凝胶型
 磺化聚苯乙烯前体的丸粒结构热解来制备。所
 述丸粒

1. 一种制备碳吸附剂丸粒组合物的方法,其包含
将碳形成、非熔融粘合剂与无孔凝胶型磺化聚苯乙烯前体组合以形成可粒化前体材料,其中所述可粒化前体材料是表观粘度大于100,000cP的糊状物;
通过挤出所述可粒化前体材料形成未加工丸粒结构;以及
使所述未加工丸粒结构在惰性气氛下并且在750°C到1000°C范围内的温度下热解,以形成具有碳化粘合剂的离散区域和碳化前体的离散区域的碳吸附剂丸粒组合物;
其中所述碳吸附剂丸粒组合物包含
平均孔径大于或等于1微米并且总大孔隙率至少为30%的大孔,以上两者都是如通过汞孔隙率测定法所测量,以及
微孔,其能够选择性准入C2-C3烯烃并且排除C2-C3烷烃并且平均孔径在0.38纳米到0.45纳米范围内,并且总微孔率在10%到30%范围内。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳形成、非熔融粘合剂是纤维素醚。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述无孔凝胶型磺化聚苯乙烯前体是磺化聚苯乙烯离子交换树脂粒子,
其中所述聚苯乙烯含有2重量%到16重量%二乙烯基苯交联试剂,并且所述粒子的平均直径在1微米到100微米范围内。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中热解温度在800°C到900°C范围内,并且热解时间在1分钟到240分钟范围内。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述丸粒的长度在1毫米到5毫米范围内,并且纵横比在20:1到1:5范围内。
6. 一种碳吸附剂丸粒组合物,其包含
丸粒,其具有碳化粘合剂的离散区域和碳化凝胶型磺化聚苯乙烯的离散区域,
其中所述丸粒包含
平均孔径大于或等于1微米并且总大孔隙率至少为30%的大孔,以上两者都是如通过汞孔隙率测定法所测量,以及
微孔,其能够选择性准入C2-C3烯烃并且排除C2-C3烷烃并且平均孔径在0.38纳米到0.45纳米范围内,并且总微孔率在10%到30%范围内。
7. 一种变压或变温吸附方法,其包含
将包含C2-C3烷烃和C2-C3烯烃的气体馈送经过分离床,所述分离床包括根据权利要求1-5中任一权利要求所述方法制备的碳吸附剂丸粒组合物;
所述方法在变压或变温吸附条件下进行,其中所述变压吸附方法发生在10°C到200°C的温度范围和0.1巴到10巴的分压,并且其中所述变温吸附方法发生在环境温度到90°C的吸附温度和150°C到225°C的再生温度,以使得所述C2-C3烷烃和所述C2-C3烯烃实质上彼此分离。
8. 根据权利要求3的方法,其中所述无孔凝胶型磺化聚苯乙烯前体是H⁺型树脂。

适用于C2-C3烷烃/烯烃分离的新颖碳分子筛和丸粒组合物

[0001] 本专利申请要求于2013年3月27日提交的美国临时专利申请第61/805,656号的权益,所述申请以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及碳分子筛的领域。更确切地说,其涉及新颖碳分子筛组合物,所述组合物可被粒化并且用于分离C2-C3烷烃和烯烃的方法。

背景技术

[0003] 一段时间以来,已经认识到碳分子筛(CMS)提供作为吸附剂、催化剂、催化剂载体、用于电池组和燃料电池的电极等的用途。应用的范围在较大程度上可归因于碳本身的性质,其包括通常较高的对热、酸和碱金属的耐受性;疏水性;以及高电导率。在分离方法中,孔隙结构控制对于分子筛的有效性至关重要,因为其决定选择率。

[0004] 所述领域中的研究者已经试图由多种含碳材料制备CMS。两个出版物,包括缪拉,K.,“以新颖多孔碳作为载体的金属纳米粒子的制备和其在能量和环境相关问题中的应用”《工业与工程化学研究杂志》,第11卷,第6期,(2005)797-817(Miura,K.,“Preparation of novel porous carbon supporting metal nanoparticles and their applications to energy and environment related issues,”J.Ind.Eng.Chem.,Vol.11,No.6,(2005)797-817)和缪拉,K.等人“通过利用柱效应控制碳化离子交换树脂中的微孔形成”《碳》37(1999)1455-1461(Miura,K.,etal.“Control of micropore formation in the carbonized ion exchanger resin by utilizing pillar effect,”Carbon37(1999)1455-1461),论述由具有磺酸基作为离子可交换基团的直径为0.5毫米(500微米)的基于聚苯乙烯的离子交换树脂珠粒来制备CMS。此等作品认识到,磺酸基提供由于热处理而形成孔隙的机制。

发明内容

[0005] 在一个方面中,本发明提供一种制备碳吸附剂丸粒组合物的方法,其包含在惰性气氛下并且在750摄氏度(°C)到1000°C范围内的温度下、在适合于形成具有碳化粘合剂和碳化凝胶型磺化聚苯乙烯前体的离散区域的丸粒结构的条件下使包含碳形成、非熔融粘合剂和无孔凝胶型磺化聚苯乙烯前体的丸粒结构热解,并且其中所述丸粒结构包含平均孔径为至少1微米并且总大孔隙率为至少30%(%)的大孔(以上两者都是通过汞孔隙率测定法测量)以及能够准入C2-C3烯烃并且排除C2-C3烷烃并且总微孔率在10%到30%范围内的微孔。

[0006] 在另一个方面中,本发明提供由所描述的方法制备的碳吸附剂丸粒。

[0007] 在又一个方面中,本发明提供一种碳吸附剂丸粒组合物,其包含平均孔径为至少1微米并且总大孔隙率为至少30%的大孔(以上两者都是通过汞孔隙率测定法测量),以及能够准入C2-C3烯烃并且排除C2-C3烷烃并且总微孔率在10%到30%范围内的微孔。

[0008] 在再一个方面中,本发明提供一种变压或变温吸附方法,其包含将包含C2-C3烷烃

和C2-C3烷烃的气体馈送经过包括上文所描述的碳吸附剂丸粒的分离床；所述方法在变压或变温吸附条件下进行以使得所述C2-C3烷烃和所述C2-C3烯烃实质上彼此分离。

附图说明

[0009] 图1展示乙烯、乙烷、丙烯以及丙烷气体到呈粉末形式的CMS中的动力学吸附率。

[0010] 图2展示在一个温度范围内经热解的CMS的微孔体积和表面积变化。

[0011] 图3展示从550°C到1000°C经热解的CMS的丙烯和丙烷扩散率以及丙烯/丙烷扩散率选择率的变化。

[0012] 图4展示对于第1回合，在10分钟吸附/脱附循环内由丸粒的使用产生的丙烯和丙烷浓度。

[0013] 图5展示对于第2回合，在10分钟吸附/脱附循环内由丸粒的使用产生的丙烯和丙烷浓度。

[0014] 图6展示对于第3回合，在5分钟吸附/脱附循环内由CMS粉末的使用产生的丙烯和丙烷浓度。

具体实施方式

[0015] 大体来说，本发明提供特定CMS的组合，所述CMS可被粒化并且尤其呈碳吸附剂丸粒形式，接着有效地用于分离C2-C3烷烃与C2-C3烯烃（当所述气体一起存在于混合物中时）。丸粒的设计包括具有相当大C2-C3烷烃/烯烃选择率的分子筛分微孔，所述微孔提供实际气体分离，同时所述丸粒还含有能够实现经过所述丸粒的所需扩散率水平的大孔。由于其粒化结构，其还提供相当大的填充孔隙率，其进一步增强气流扩散率。这些特征的组合允许将丸粒有效应用于多种方法，包括（但不限于）变压和变温吸附方法。

[0016] 为了制备本发明的CMS，选择凝胶型磺化聚苯乙烯作为起始材料。合适的聚苯乙烯可以包括任何基于聚苯乙烯、具有磺酸基作为离子可交换基团的离子交换树脂。所述树脂也可以含有一定比例的交联试剂，如二乙烯基苯，其以离子交换树脂的重量计在（理想地）2重量%（wt%）到16wt%范围内。大体来说，在一些非限制性实施例中，相对较高程度的交联可以是优选的，因为交联可以减小在聚苯乙烯热解期间的孔隙收缩水平。在特定实施例中，所需离子交换树脂粒径可以在1微米（ μm ）到100 μm ，并且更理想地1 μm 到50 μm 范围内。

[0017] 制备所需的起始无孔凝胶型磺化聚苯乙烯可以通过所属领域的技术人员已知的任何手段或方法来实现。举例来说，在需要阳离子交换树脂的情况下，可以理想地选择如 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 以及其组合的阳离子。其交换可以通过例如将未加工树脂嵌入在柱中并且用例如氯化氢在合适的条件下处理来进行，以首先制备 H^+ 型树脂。如果最终需要不同的阳离子，那么 H^+ 型树脂可以接着用含有所需阳离子（例如， Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 或其组合）的水溶液处理，以用新的阳离子交换 H^+ 阳离子。阳离子交换的有效性可以经由控制阳离子水溶液的pH（经由添加HCl）而改变。

[0018] 在获得所需的最终凝胶型磺化聚苯乙烯（经由如上文所描述的制备和/或经由商业购买）之后，其可以在一个实施例中按原样被热解以直接获得分子筛组合物。为了完成这一热解，可以在适合于实现凝胶型磺化聚苯乙烯前体的近似或全部碳化的条件下加热凝胶型磺化聚苯乙烯前体。优选地，最终CMS产物中的碳原子含量高于90%（通过X射线光电子能

谱测量),但可以使用在80%到95%范围内的碳原子含量以确保所需CMS的生产。热解可以在500°C到1000°C、优选地750°C到1000°C、更优选地800°C到900°C并且最优选地850°C到900°C范围内的温度下进行。可以使用在最终温度下的在1分钟(min)到240min、优选地1min到30min并且更优选地1min到10min范围内的时间。尽管所属领域的技术人员将了解,可以使用时间与温度的平衡以及其它处理参数的变化(如改变结果的已知手段),但本发明中已经发现,800°C到900°C的温度、持续1min到30min范围内的时间、1标准大气压(1atm,约101千帕斯卡,kPa)以及惰性氮气气氛尤其有效地确保本发明CMS的优选实施例的生产。

[0019] 所述CMS在本文中定义为具有微孔,所述微孔能够准入选自乙烯和丙烯分子的烯烃而排除选自乙烷和丙烷分子的烷烃。这一特性可以容易地由所属领域的技术人员经由简单的测试来判定,所述测试判定当烷烃与烯烃分子的混合物穿过/经过CMS床时,是否发生C2-C3烯烃分子中的至少一个(即乙烯和/或丙烯)与C2-C3烷烃分子中的至少一个(即乙烷和/或丙烷)的分离。这一分离意味着在约3.8埃(Å,0.38纳米,nm)到4.5Å(0.45nm)、优选地3.9Å(0.39nm)到4.2Å(0.42nm)范围内的明显微孔平均孔径,以及在10%到30%、优选地15%到25%并且更优选地约20%范围内的总微孔率。基于在1.0克/立方厘米(g/cm³)到2.0g/cm³范围内的骨架密度测定总微孔率。

[0020] 尽管CMS对于分离有效,但已经发现其对于在典型商业分离方法中使用不是始终实用的,其仅仅是因为当如上文所描述经制备时,所述CMS构成细粉状粉末。这一形态由于扩散率问题而导致在含粉末填充床内的极大压力下降和相对缓慢的分离。因此,本发明已经通过优选地使用CMS作为用于制备适用丸粒的基底而解决了这一问题。这是通过首先在合适的条件下将凝胶型磺化聚苯乙烯前体材料(未经热解)与碳形成粘合剂组合以形成丸粒前体材料来进行。

[0021] 粘合剂可以选自多种非熔融、含碳材料(即在热解之后分解以形成碳的材料)中的任一种。“非熔融”意指粘合剂不具有熔融温度,即T_g。所述材料可以包括(但不限于)呈如(但不限于)石墨形式的碳本身,和如纤维素醚的碳形成粘着剂。在一些实施例中尤其优选的,出于有效性、成本以及便利性的原因,其为甲基纤维素醚。

[0022] 为了制备可粒化前体材料,已经在一个非限制性实施例中发现,首先将起始凝胶型磺化聚苯乙烯粒子与粘合剂组合是适用的。在优选实施例中,粘合剂呈2wt%水溶液形式并且具有在例如3000厘泊(cP,3帕斯卡秒,Pa*s)到5000cP(5Pa*s)范围内的粘度。以凝胶型磺化聚苯乙烯前体材料的重量计,粘合剂溶液以优选地2wt%到10wt%、更优选地4wt%到6wt%的量与凝胶型磺化聚苯乙烯前体材料组合,并且形成可以大致被描述为表观粘度大于100,000cP(100Pa*s)的糊状物的物质。在一个特定实施例中,这一糊状物可经由模具活塞挤出以实现所需的未经热解丸粒(其也称为未加工丸粒或丸粒前体),所述丸粒具有在20:1到1:5范围内的优选纵横比(长度与宽度),总最大尺寸(例如在一些实施例中为长度)优选地在1毫米(mm)到10mm并且更理想地1mm到5mm范围内。所属领域的技术人员将理解,丸粒的形状(即形态)可变化,并且在非限制性实例中可以包括圆柱形或球形丸粒,并且所述形态将以熟知的方式影响分离床中的丸粒的总填充性质。这又将影响扩散率,并且因此影响给定床可达到的分离率。

[0023] 在最终步骤中,未加工丸粒在合适的条件下被热解以使得未加工丸粒的形态特征得以维持。这意味着热解丸粒(现称为碳吸附剂丸粒)仍然展现粘合剂的离散、可辨识区域

和磺化聚苯乙烯前体的离散、可辨识区域,尽管两者目前都基本上碳化,其中碳化的磺化聚苯乙烯前体的区域(有效地现为CMS区域)优选地以相对均匀的方式分布在碳化粘合剂中(即,在所述碳化粘合剂的离散区域中)。在这一关系中,碳化粘合剂区域用以粘合CMS区域,但因为粘合剂占微量比例,所以其不形成真正的连续基质,而实际上仅仅并且最低限度地用以将较高比例的CMS区域在丸粒结构内固持在一起。所得热解碳吸附剂丸粒可以因此被表征为有效地具有用于分子筛分的特征CMS微孔和用于经过丸粒的所需气体扩散率(即用于所需气体传输率)的大孔。这些大孔定义为平均孔径大于或等于 $1\mu\text{m}$ 并且总大孔隙率为至少30%,以上两者都是通过汞孔隙率测定法测量。在特定实施例中,总大孔隙率优选地至少是35%。所属领域的技术人员将能够使用常规手段和方法便利地确定这些性质。

[0024] 此外,在尤其优选的实施例中,本发明的碳吸附剂丸粒可以具有足够的结构完整性以确保当在分离床中聚集时,所述碳吸附剂丸粒不由于填充床的重量而被显著压碎。碳吸附剂丸粒将理想地展现至少0.10磅每毫米(1b/mm,约0.045kg/mm)、优选地至少11b/mm(约0.454kg/mm)、更优选地至少21b/mm(约0.907kg/mm)并且最优选地至少51b/mm(约2.268kg/mm)的压碎强度。当将丸粒与(未粒化)CMS组合物相比较时,除了所需压碎强度水平之外,碳吸附剂丸粒可以展现最小化的质量转移耐受性增加和最小化的吸附动力学损失,即在某些特定实施例中,所述粒化方法不显著干扰包括于其中的CMS粒子的可用具有分离功能的微孔率。

[0025] 本发明丸粒的具体应用是在用于变压吸附方法中的分离床中的用途。所述方法需要在丸粒之间的充足扩散率以能够实现在可接受压力范围内的工业上可行分离率。所属领域的技术人员将理解,由将丸粒填充到床中的方式所造成的所述丸粒间孔隙率影响质量传输(每一丸粒的大孔隙率也是这样),并且因此是在设计变压吸附方法时应该考虑的额外扩散率因素。所述丸粒间扩散率,其还可以称为所用的总聚集丸粒的“空隙分数”,取决于丸粒的几何形状和纵横比。然而,对于许多应用,需要至少30%的空隙分数,并且更理想地是至少35%的空隙分数。

[0026] 如在所属领域中所熟知,变压吸附分离可以通常经由变压吸附的四个基本步骤来进行:(1)增压,在此期间,将待分离的气体混合物馈送到分离床;(2)吸附,在此期间,包括于气体混合物中的某种经定义气体被床内的分离媒介(例如,丸粒)吸附;(3)泄料,在此期间,对分离床减压并且去除未吸附的气体;以及(4)脱附,在此期间纯化气体的惰性气体或部分用于净化吸附剂床以从所述床脱附并且去除吸附气体。

[0027] 因此,在例如使用本发明碳吸附剂丸粒进行的丙烯/丙烷分离的情况下,在吸附阶段中,丙烯将从含丙烯物流中被吸收到本发明碳吸附剂丸粒中,并且将获得纯化/浓缩的丙烷物流(在优选实施例中,超过80%丙烷(以体积计),v/v)。接着,在脱附阶段期间,丙烯将从碳丸粒吸附剂脱附并且通过用小部分纯化丙烷或惰性气体净化和/或通过施加部分真空而以纯化/浓缩丙烯物流的形式(在优选实施例中,超过80%丙烯v/v)收集。类似情形可以应用于乙烯/乙烷分离。

[0028] 应注意,对于工业规模应用,变压吸附剂系统可能典型地含有至少两个填充有碳吸附剂丸粒的柱以实现半连续方法。接着可以添加第五个步骤,即两个分离柱的压力均衡,以便进一步改进分离性能。

[0029] 在特定实施例中,用于使用本发明碳吸附剂丸粒进行的变压吸附方法的条件可以

优选地包括在10℃到200℃、更优选地50℃到150℃范围内的温度；在0.1巴(10千帕斯卡, kPa)到10巴(1000kPa)、更优选地0.5巴(50kPa)到3巴(300kPa)范围内的进料中的烯烃分压；以及在1min到30min、更优选地5min到15min范围内的吸附循环时间。尽管如上所述,但所属领域的技术人员将了解在将有效地进行有效C2-C3烷烃/烯烃分离的温度、压力以及吸附循环时间条件中的广泛范围的变化。

[0030] 本发明丸粒的另一个应用是在用于变温吸附方法中的分离床中的用途。变温吸附方法通常包括使用两个吸附剂床。当一个床经历吸附步骤时,另一个床经历再生步骤。吸附步骤在吸附较脱附更易于发生的相对较低温度下发生。在这一步骤期间,包括于气体混合物中的目标气体被吸附并且从而与混合物中的其它气体分离。再生步骤包括加热与冷却两者。在加热期间,高温再生物流(通常是惰性气体,如氮气)经引入到并且流动穿过刚完成吸附步骤的柱。高温再生物流将吸附剂床加热到所需再生温度并且接着使床维持在那一温度下持续所需的时间段。这导致经吸附的气体从吸附剂脱附并且与再生物流一起离开柱。为了制备用于下一循环的吸附步骤的吸附剂床,接着借助于在接近于进料混合物温度的温度下流动穿过吸附剂床的物流(典型地是惰性气体)冷却吸附剂。在床冷却到吸附步骤温度之后,其可用于下一循环。

[0031] 对于C2-C3烷烃/烯烃分离,视规模而定,变温方法的循环时间可以理想地在若干到几十个小时范围内。用于吸附的温度可以理想地在环境温度到90℃、优选地环境到60℃并且更优选地环境到40℃范围内。再生温度可以优选地在150℃到250℃、优选地175℃到225℃范围内。

[0032] 在一些非限制性实施例中,可以向变温吸附添加额外步骤。确切地说,变温吸附可以与变压吸附组合,即吸附在较高压力和低温下进行,而脱附在较低压力和较高温度下在净化下进行。在这一组合方法中,泄料步骤典型地在吸附与再生步骤之间添加,并且再增压步骤典型地在再生与吸附步骤之间添加。

[0033] 在本发明的变压或变温吸附方法的特定实施例中,C2-C3烷烃和C2-C3烯烃实质上彼此分离。如所述术语在本文中所示,“实质上”意指以每一气体在起始混合烷烃/烯烃进料中的总组成计,至少80%v/v通过所述方法与另一种气体(或多种气体,如果在进料中存在两种指定烷烃和/或两种指定烯烃)。优选地,每一气体的至少85%v/v并且更优选地至少90%v/v被分离。此外,理想地,烯烃至少是最终脱附产物的85%v/v、更理想地至少90%v/v,并且最理想地至少95%v/v。

[0034] 实例1

[0035] DOWEX™50X8 (DOWEX是陶氏化学公司(TheDowChemicalCompany)的商标)(美国筛目200到美国筛目100;74μm到149μm)离子交换树脂用作凝胶型磺化聚苯乙烯前体。以树脂的重量计,这一前体具有8wt%二乙烯基苯交联试剂。

[0036] 磺化聚苯乙烯(3克,g)在1英寸(2.54厘米,cm)石英管锅炉中热解,用氮气在50毫升每分钟(mL/min)的流动速率下净化。以5℃/min的速率将温度提高到850℃。接着将温度保持在850℃下15min。使管锅炉冷却到室温并且收集CMS。

[0037] 实质上均匀的碳珠粒在热解后展现约80μm的平均大小,其显著小于约110μm的未热解离子交换树脂珠粒。

[0038] 四种不同气体(乙烯、乙烷、丙烯、丙烷)到碳分子筛珠粒中的吸附在10℃下进行。

已知乙烯的动力学直径是 3.9\AA ;乙烷是 4.1\AA ;丙烯是 4.0\AA ,并且丙烷是 4.3\AA 。参见例如D.W.布雷克,《沸石分子筛——结构、化学方法以及用途》,约翰·威利父子公司,纽约1974(D.W.Breck,ZeoliteMolecularSieves-Structure,Chemistry,andUse,JohnWiley&Sons,NewYork1974)。所有四种气体都可以扩散到本发明CMS中,但扩散速率显著不同。与其它三种气体相比,并且确切地说与丙烯相比,最大的分子丙烷显著更慢地扩散到CMS中,并且这一差异使得在这个实例1中制备的CMS尤其适用于两种分子的分离。图1示出乙烯、乙烷、丙烯以及丙烷气体到呈粉末形式的CMS中的动力学吸附率,其中吸收分数是在给定时间t时的吸附程度。图1展示在四种气体中的吸附速度的相对差异。

[0039] 实例2

[0040] 本实例展示平均CMS微孔直径可以通过改变热解条件而变化。随着热解温度增加,产生更多的微孔,但在某一程度的热处理下,发生部分孔隙坍塌(也称为“孔隙收缩”)。

[0041] DOWEX™50X8(美国200到100筛目大小;74 μm 到149 μm)离子交换树脂用作凝胶型磺化聚苯乙烯前体。以树脂的重量计,这一前体具有8wt%二乙烯基苯交联试剂。磺化聚苯乙烯(3g)在1英寸(2.54cm)石英管锅炉中热解,用氮气在50mL/min的流动速率下净化。以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将温度从550 $^{\circ}\text{C}$ 提高到1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。接着维持最大温度15min。使管锅炉冷却到室温并且收集CMS。

[0042] 以立方厘米每克(cm^3/g)为单位测量的总CMS微孔体积,和通过布鲁诺尔-艾米特-泰勒(Brunauer-Emmett-Teller)方法以立方毫米每克(mm^3/g)为单位测量的 CO_2 吸附的表面积首先直到850 $^{\circ}\text{C}$ 的热解温度保持增加,接着在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下略微下降。这展示于图2中。图2示出在一个温度范围内的热解期间,CMS的微孔体积和表面积变化。

[0043] 图3示出对于从550 $^{\circ}\text{C}$ 到1000 $^{\circ}\text{C}$ 热解的CMS,丙烯和丙烷扩散率以及丙烯/丙烷扩散率选择率的变化,其中D是扩散率[cm^2/s], αD 是扩散率选择率[-]。图3展示到CMS中的丙烯扩散率在于高于850 $^{\circ}\text{C}$ 下热解之后开始下降,而丙烷扩散率在于高于700 $^{\circ}\text{C}$ 下的温度下热解之后开始下降,并且在约850 $^{\circ}\text{C}$ 下达到平稳阶段。因此,当热解已经在约850 $^{\circ}\text{C}$ 到900 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下进行15min的时间时,丙烯/丙烷扩散率选择率(测量为 $\alpha\text{-D}$)达到其超过100的最大值。

[0044] 实例3

[0045] 手动混合100g量的干燥离子交换树脂(DOWEX™50wX8,大小在400美国筛目到200美国筛目,37 μm 到74 μm 范围内)、100g去离子水与4gMETHOCEL™A4M(可获自陶氏化学公司的甲基纤维素醚)以制造粘性糊状物。糊状物经由3mm模具挤出并且被自动切成长约2mm的圆柱形碳吸附剂丸粒。在70 $^{\circ}\text{C}$ 下在氮气净化烘箱中干燥本发明丸粒过夜。10g量的干燥、未加工丸粒在1英寸(2.54cm)管锅炉中在50mL/min氮气流动下热解。将锅炉温度提高到在550 $^{\circ}\text{C}$ 到1000 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的最终温度,并且保持在所述最终温度下15min、30min或60min。使锅炉天然冷却并且收集碳吸附剂丸粒。表1展示到碳吸附剂丸粒(其在多种最终温度和在所述最终温度下的保持时间下热解)中的丙烯和乙烯扩散率(D)以及丙烯/丙烷和乙烯/乙烷扩散率选择率(αD),所述碳吸附剂丸粒都是使用5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的斜率制备。

[0046] 表1

热解温度[°C] (维持时间)	D C ₃ H ₆ [cm ² /s]	α D C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈	D C ₂ H ₄ [cm ² /s]	α D C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
550 (15 min)	5.9e-9	1.9	7.4e-9	1.1
600 (15 min)	5.4e-9	1.8	7.8e-9	1.1
650 (15 min)	5.1e-9	3.2	7.0e-9	1.1
700 (15 min)	6.1e-9	8.2	7.7e-9	1.1
[0047] 750 (15 min)	6.3e-9	22.5	8.2e-9	1.3
800 (15 min)	6.5e-9	76.3	8.7e-9	1.5
850 (15 min)	5.4e-9	341.6	8.9e-9	3.6
900 (15 min)	5.3e-9	132.1	6.6e-9	1.6
950 (15 min)	1.7e-9	93.9	6.5e-9	22.9
1000 (15 min)	1.4e-9	0.7	3.6e-9	26.9
1000 (30 min)	5.6e-10	1.4	1.4e-9	46.7
1000 (60 min)	1.0e-9	1.8	1.6e-9	16.7

[0048] 实例4

[0049] 手动混合100g量的干燥离子交换树脂(DOWEX™50wX8,大小在400美国筛目到200美国筛目,37 μ m到74 μ m范围内)、100g去离子水与5gMETHOCEL™A4M以制造粘性糊状物。糊状物经由3mm模具挤出并且被自动切成长约2mm的圆柱形丸粒。在70°C下在氮气净化烘箱中干燥所述丸粒过夜。10g量的干燥、未加工丸粒在1英寸(2.54cm)管锅炉中在50mL/min氮气流动下热解。以10°C/min的斜率将锅炉温度提高到850°C,并且接着保持在850°C下15min。使锅炉天然冷却并且收集碳吸附剂丸粒。碳吸附剂丸粒具有平均孔径为大于或等于1微米并且总大孔隙率为至少30%的大孔,以上两者都是通过汞孔隙率测定法测量。其还具有微孔,所述微孔能够选择性准入C2-C3烯烃并且排除C2-C3烷烃,并且总微孔率在10%到30%之间。

[0050] 实例5

[0051] 两种形式的吸附剂用于变压吸附测试:CMS粉末(即,不在热解之前与粘合剂组合)和碳吸附剂丸粒(即,与粘合剂组合、经粒化并且接着热解)。CMS粉末来源于被识别为DOWEX™50wX8的400美国筛目到200美国筛目(37 μ m到74 μ m)凝胶型、质子(H⁺)形式离子交换树脂。前体在825°C下热解15min,温度斜率为5°C/min。丸粒如下制成:首先将树脂球粒化,与5重量%(wt%)METHOCEL™A4M混合作为粘合剂,经过具有2.2mm模具的挤出机和自动切割机以形成未加工丸粒,接着在惰性气氛中在850°C下将丸粒热解30min,升温速率为6°C/min,以形成碳吸附剂丸粒。

[0052] 所描述的碳吸附剂丸粒的初步变压吸附测试的实验细节在表2中展示。将CMS(未粒化)粉末或碳吸附剂丸粒填充到1英寸(2.54cm)内径不锈钢柱中。在恒定流动速率下持续标准时间量(吸附步骤时间)将丙烯/丙烷混合物物流引入到填充床柱中。连续监测丙烯和丙烷浓度。接着在脱附步骤期间持续标准时间量(脱附步骤时间)引入在恒定流动速率下的氮气净化,以便减小丙烯和丙烷在体相中的分压。(可以替代性地已选择部分真空以用于脱附步骤。)连续监测丙烯和丙烷浓度。接着连续切换吸附/脱附用于若干个循环。发现与丸粒相比,粉末展现更大程度的压力下降,其预期是由于粉末在柱中固有较低的空隙分数,但当在无氮气的基础上比较结果时,基于如图4、图5以及图6中所展示的浓度,粉末和丸粒展现

可比的气体选择率。图4示出在20分钟吸附/脱附循环内由丸粒的使用产生的丙烯和丙烷浓度；图5示出在20分钟吸附/脱附循环内由丸粒的使用产生的丙烯和丙烷浓度；图6示出在10分钟吸附/脱附循环内由CMS粉末的使用产生的丙烯和丙烷浓度。

[0053] 表2. 摆动吸附测试的参数。

[0054]

回合编号	图编号	吸附剂大小和类型	吸附剂量[g]	温度[°C]	C ₃ H ₆ 吸附压力[巴]	馈料中的C ₃ H ₆ 浓度[%]	吸附/脱附循环时间[min]	馈料流动速率[sccm]	脱附 N ₂ 净化速率[sccm]
1	4	1.5mm 丸粒	54	20	0.25	25	10	100	100
2	5	1.5mm 丸粒	54	20	0.5	50	10	100	100
3	6	80μm 粉末	54	20	0.45	50	5	300	300

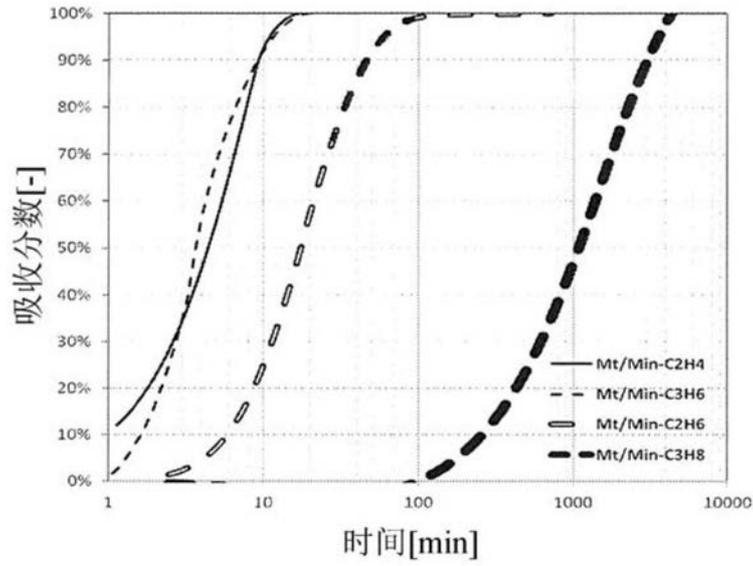


图1

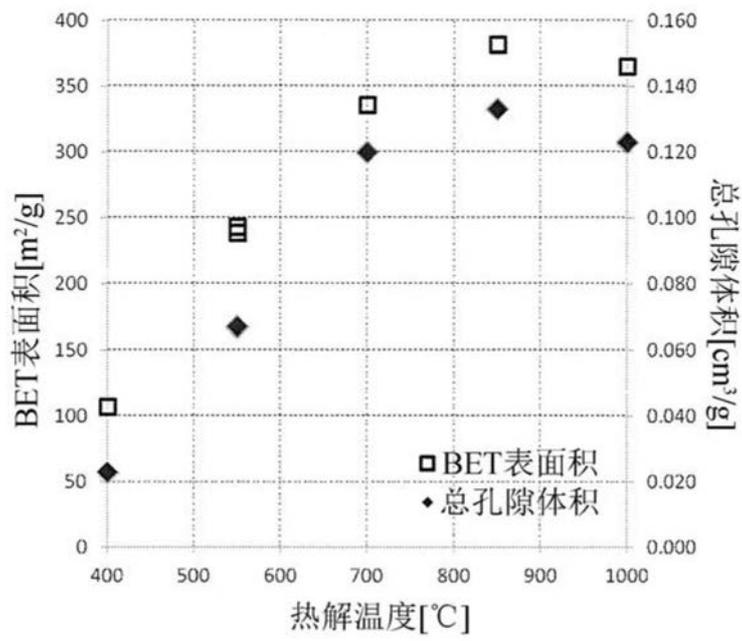


图2

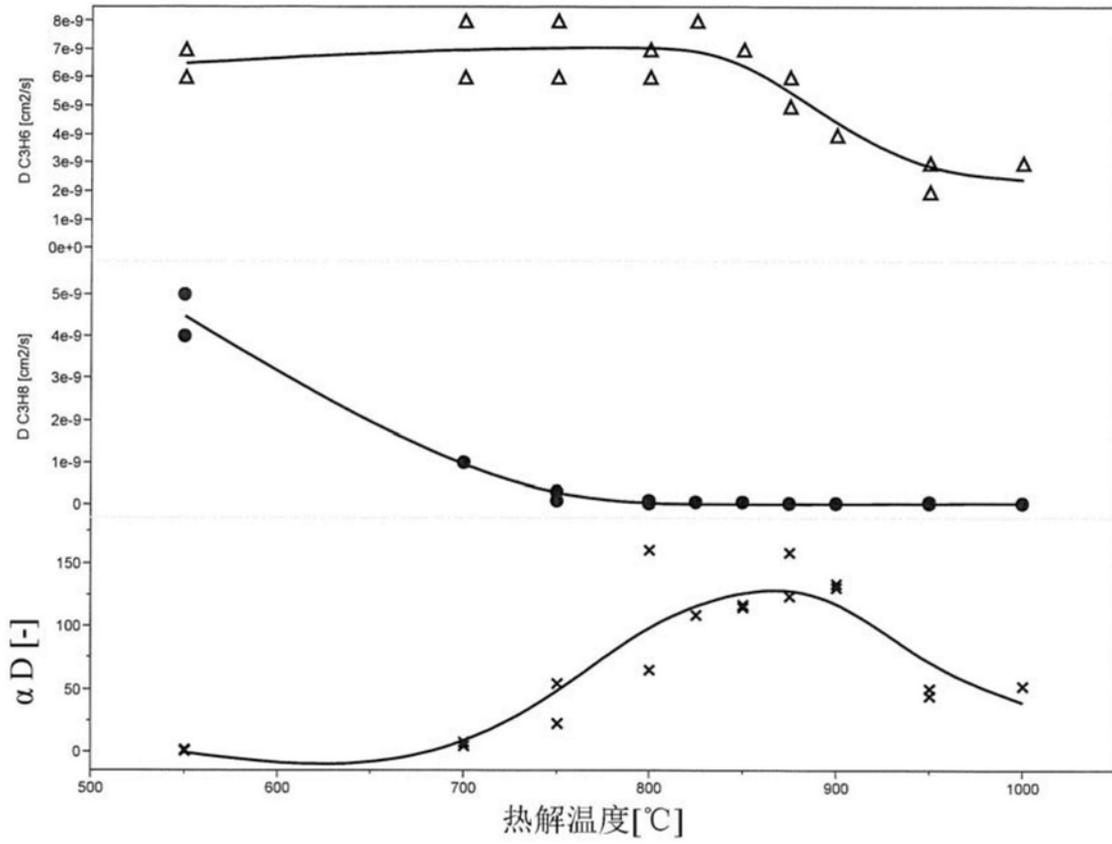


图3

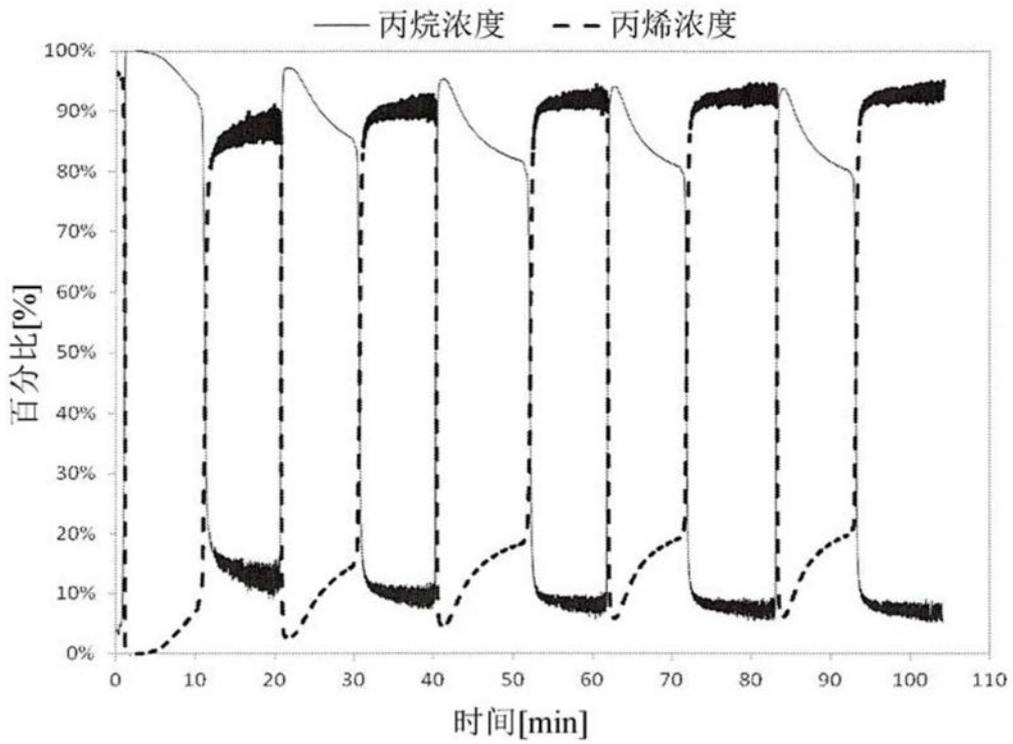


图4

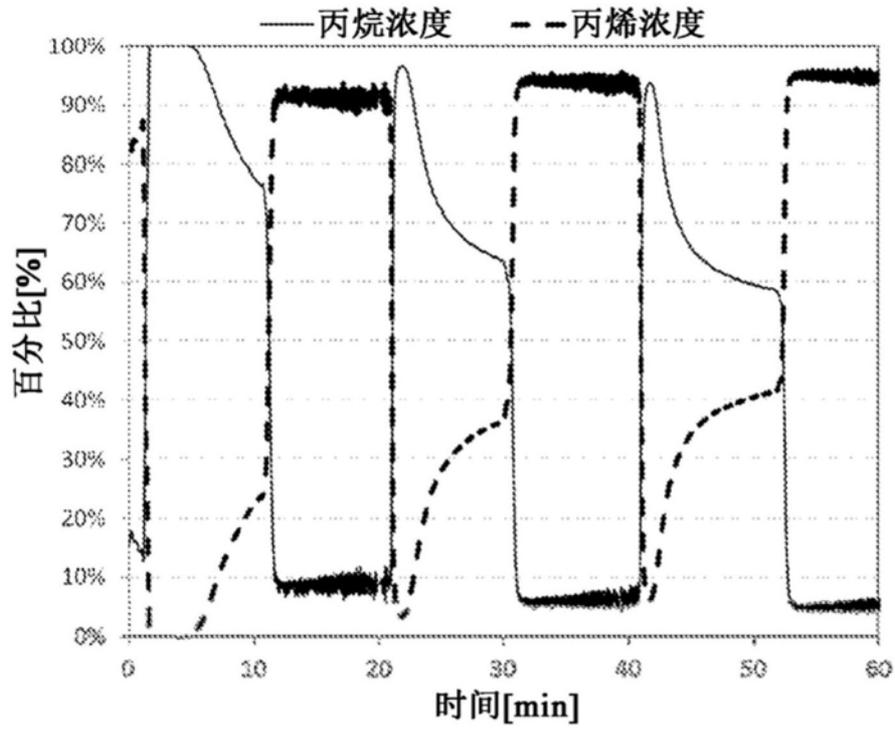


图5

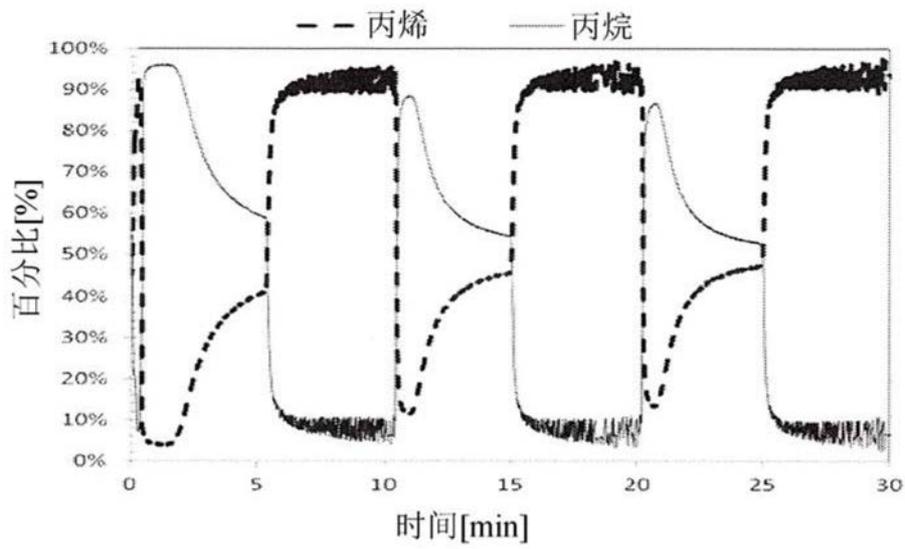


图6