



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I670115 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104142512

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/18 (2006.01)****B01J20/28 (2006.01)****B01D53/047 (2006.01)****B01D53/04 (2006.01)**

(30)優先權：2014/12/23 美國

62/096,123

2015/12/09 美國

14/963,371

(71)申請人：美商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：卡斯頓森 芭芭拉 CARSTENSEN, BARBARA (US)；布泰爾 堤爾曼 BEUTEL, TILMAN W. (DE)；強森 艾菲 JOHNSON, IVY DAWN (US)；卡瑪科提 普利提 KAMAKOTI, PREETI (US)；雷塔 丹尼爾 LETA, DANIEL P. (US)；拉維柯維奇 彼得 RAVIKOVITCH, PETER I. (US)；史崔梅爾 卡爾 STROHMAIER, KARL GOTTLIEB (US)；瓦榮 喬書亞 VARON, JOSHUA (US)；戴克曼 哈瑞 DECKMAN, HARRY WILLIAM (US)；王 法蘭克 WANG, FRANK C. (US)；保羅 查瑞基特 PAUR, CHARANJIT S. (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1671469A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：19 共 77 頁

(54)名稱

吸附材料及使用方法

ADSORBENT MATERIALS AND METHODS OF USE

(57)摘要

在此提供吸附材料，其包括核心例如 CHA，以及至少一塗層例如 DDR。在此亦提供使用該吸附材料之吸附接觸器及氣體分離方法。

Adsorbent materials comprising a core, for example CHA, and at least one coating, for example DDR, are provided herein. Adsorbent contactors and gas separation processes using the adsorbent materials are also provided herein.

指定代表圖：

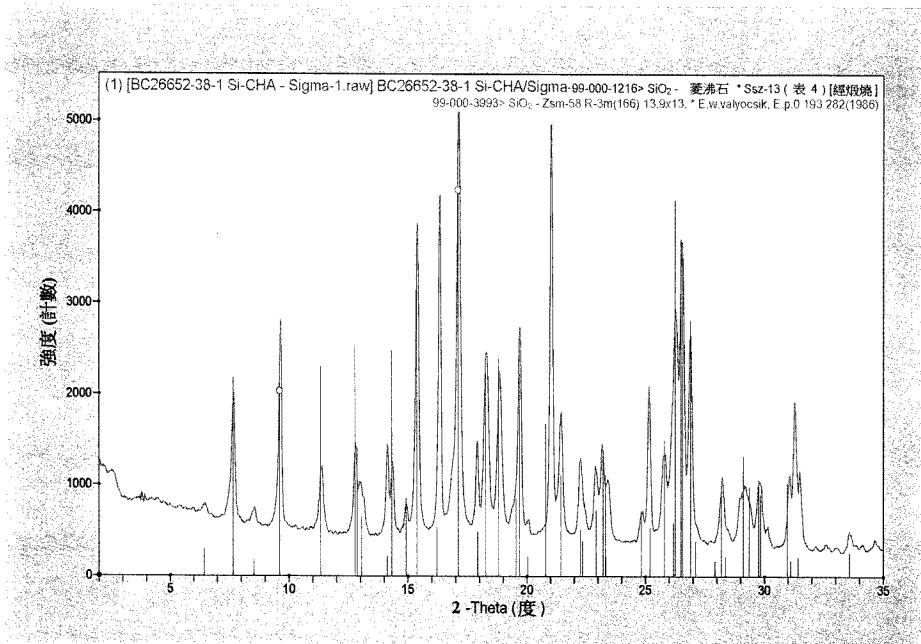


圖 2

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)

吸附材料及使用方法

Adsorbent materials and methods of use

【技術領域】

[0001] 本發明關於吸附材料，包含核心及至少一塗層。該核心具有比該塗層還大的氣體污染物（例如 CO₂）吸附容量，且該至少一塗層具有比該核心還大的氣體污染物（例如 CO₂）選擇率。

【先前技術】

[0002] 於許多工業中，氣體分離對於由氣體流移除不想要的污染物及達成想要的氣體組成物來說是重要的。例如，來自許多氣田之天然氣可包含顯著量之 H₂O、SO₂、H₂S、CO₂、N₂、硫醇、及 / 或重烴 (heavy hydrocarbon)，其必須在氣體可被運送至市場之前被以各種程度移除。較佳有盡可能多之酸氣體 H₂S 及 CO₂ 被由天然氣移除，而留下甲烷作為被回收之組份。少量增高之甲烷回收率可導致顯著增進之方法經濟效益及亦可防止不理想之資源損失。理想的是當有害雜質被移除時，回收高於 80 體積%、特別是高於 90 體積%之甲烷。

[0003] 此外，合成氣體（合成氣 (syngas)）通常需要

在其可被用於燃料、化學及粉末應用之前移除及分離各種組份，因為所有這些應用具有對方法所需合成氣之確切組成的規範。被產生時，合成氣可至少包含 CO 及 H₂。合成氣中其他分子組份可為 CH₄、CO₂、H₂S、H₂O、N₂ 及其組合。氣體中之少量（或微量）組份可包括烴、NH₃、NO_x、及其類似物、及其組合。於幾乎所有之應用中，大多數之 H₂S 通常應在合成氣可被使用之前由其中移除，且於許多應用中，理想的是移除許多 CO₂。

[0004] 於使用固體吸附材料例如活性炭或多孔固體氧化物例如氧化鋁 (alumina)、氧化矽 - 氧化鋁 (silica-alumina)、氧化矽、或晶狀沸石 (crystalline zeolite) 的各種工業中，吸附性氣體分離技術為常見的。吸附性分離 (adsorptive separation) 可經由平衡或動力學機制 (kinetic mechanism) 達成。大多數方法經由氣體混合物之平衡吸附而操作，其中吸附選擇率 (adsorptive selectivity) 主要基於一或多個種類之差別平衡吸附量 (differential equilibrium uptake) (基於參數例如吸附劑之孔徑)。基於動力學之分離 (Kinetically based separation) 涉及氣體混合物之不同組份於擴散速率之差異，且使得儘管有相似之平衡吸附參數的不同種類能分離。

[0005] 基於動力學之分離方法可以壓力擺盪吸附 (pressure swing adsorption) (PSA)、溫度擺盪吸附 (temperature swing adsorption) (TSA)、分壓擺盪或置換沖洗吸附 (partial pressure swing or displacement purge

adsorption) (PPSA) 或者以由數個此等方法為成員所構成之混合方法 (hybrid process) 來操作。這些擺盪吸附方法可被以快速循環進行，此時其稱為快速循環加熱擺盪吸附 (rapid cycle thermal swing adsorption) (RCTSA)、快速循環壓力擺盪吸附 (rapid cycle pressure swing adsorption) (RCPSA)、及快速循環分壓擺盪或置換沖洗吸附 (rapid cycle partial pressure swing or displacement purge adsorption) (RCPPSA) 技術，該術語“擺盪吸附”係包括所有此等方法及其組合。

[0006] 通常，用於此種氣體分離方法中之沸石吸附劑具有對污染物之良好動力學分離選擇率 (kinetic separation selectivity)，或是具有對污染物之高容量，但非此二者皆有。例如，DDR 沸石，ZSM-58，其可被用於由天然氣流移除 CO_2 ，係具有高 CO_2/CH_4 動力學分離選擇率但較低之 CO_2 容量。因此，對於選擇性分離 CO_2 與 CH_4 ，ZSM-58 為理想的，但在有多少 CO_2 可被吸附方面為有限的。相反地，菱沸石 (chabasite) (CHA) 具有高 CO_2 容量及不佳之 CO_2/CH_4 動力學分離選擇率。因此，雖然 CHA 可吸附大量之 CO_2 ，但在有 CH_4 存在時，CHA 對 CO_2 便不如此具選擇性且亦會吸附 CH_4 。

[0007] 美國專利案號 7,435,699 報告一種非均質吸附劑，具有核心及至少一連續外層，其中核心之體積吸附容量 (volume adsorptive capacity) 為吸附劑體積之至少 35%，且外層具有高於 5 之擴散選擇率 (diffusional

selectivity)。

[0008] 美國專利公開案號 2012/0222555 報告一種氣體分離方法，使用塗覆有吸附劑之顆粒的結構化顆粒床，該顆粒以依序方式置於床中以仿獨塊體 (monolith)。

[0009] 然而，有需要提供另外的吸附材料，其同時具有增進之吸附容量及氣體污染物 (例如 CO₂) 選擇率，其可被用於各種氣體分離方法中。

【發明內容】

[0010] 已發現對氣體污染物例如 CO₂ 具有高吸附容量及增高之選擇率之吸附材料可藉由提供包含核心及成長於核心上之至少一塗層之吸附材料達成，其中該核心具有比該塗層還大的氣體污染物 (例如 CO₂) 吸附容量，且該至少一塗層具有比該核心還大的氣體污染物 (例如 CO₂) 選擇率。

[0011] 因此，於一態樣中，本發明之實施態樣提供吸附材料，其包括多孔、固體核心 (其中該核心之體積吸附容量為小於該吸附材料的體積之 35%)，以及在該核心上之至少一塗層，其中該至少一塗層具有高於 100 之對 CO₂ 相對於 CH₄ 之選擇率。

[0012] 於再另一態樣中，本發明之實施態樣提供吸附材料，其包括了包含 CHA 之核心及在該核心上之至少一塗層，其中該塗層包含 DDR。

[0013] 於再另一態樣中，本發明之實施態樣提供用

於擺盪吸附氣體分離方法單元之吸附接觸器 (adsorbent contactor)，包括：a) 氣體入口端；及 b) 氣體出口端；其中該氣體入口端及該氣體出口端藉由多個開放流道 (open flow channel) 而流體連接，其中該開放流道之表面由本文所述之吸附材料構成。

[0014] 於再另一態樣中，本發明之實施態樣提供氣體分離方法，包括使含有至少一污染物之氣體混合物與本文所述之吸附材料接觸。

[0015] 於再另一態樣中，本發明之實施態樣提供由進料氣體混合物選擇性分離 CO_2 之方法，該方法包括：a) 於吸附條件下使該進料氣體混合物與本文所述之吸附材料接觸；b) 使 CO_2 被吸附入/至該吸附劑；c) 使吸附劑處於解吸附 (desorption) 條件，從而使至少一部分所吸附之 CO_2 被解吸附；以及 d) 收回富含 CO_2 之產物流，其具有比該進料氣體混合物還高之 CO_2 莫耳%。

[0016] 其他實施態樣，包括以上摘述之實施態樣之特別態樣，將可由以下詳述而明顯得知。

【圖式簡單說明】

[0017] 圖 1 說明以 500 RPM 於攪拌反應器中製造之核心/外殼晶體 (材料 1A (i))。

[0018] 圖 2 說明實施例 1A 之核心/外殼晶體 (材料 1A) 之粉末 X 射線繞射 (powder X-ray diffraction) (PXRD) 光譜，顯示 Si-CHA 及 DDR 相之存在。

[0019] 圖 3 示出於實施例 1D 中製備之材料 1A 之 SEM，示出塗覆有扁球體形狀 (oblate spheroidal shape) DDR 固體之 Si-CHA 核心之菱面體 (rhombohedral) 形狀。亦可見到過量 Sigma-1 與該核心/外殼固體混合。

[0020] 圖 4 示出於實施例 1D 中製備之核心/外殼 Si-CHA 晶體之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像。

[0021] 圖 5 說明於實施例 1B 中製備之材料 1B 之 PXRD 光譜。

[0022] 圖 6 說明於實施例 1C 中製備之材料 1C 之 SEM 影像。

[0023] 圖 7 說明實施例 1D 之材料 1D 之聚焦離子束-掃描式電子顯微鏡 (focused ion beam-scanning electron microscope) (FIB-SEM) 影像，其中 Sigma-1 塗層/外殼構築該 Si-CHA 晶體。

[0024] 圖 8 說明於實施例 1D 之材料 1D 之核心處取得之能量散佈光譜術 (energy dispersive spectroscopy) (EDS) 光譜 2，以及於實施例 1D 之材料 1D 之塗層或外殼邊緣處取得之光譜 3。

[0025] 圖 9 說明實施例 2 之材料 2 之 SEM 影像。

[0026] 圖 10 說明材料 3 之 PXRD 光譜，顯示 ZSM-58、Sigma-1、及實施例 3 之 ZSM-58/Sigma-1 之核心/外殼的 DDR 組織結構。

[0027] 圖 11 說明實施例 3 之具有“曲棍球圓盤 (hockey-puck)”形態的 ZSM-58 無塗覆沸石晶體之 SEM

影像（上圖），及具有 Sigma-1 塗層 ZSM-58 晶體之材料 3 之 SEM 影像（下圖）。

[0028] 圖 12 說明 PXRD 光譜，顯示實施例 4 之材料 4 中 MFI 及 CDO 之存在。一些次要峰（minor peak）代表未經確認之相。

[0029] 圖 13 說明於實施例 4 中合成之 MFI 晶體之 SEM 影像（上圖）及材料 4 之 SEM 影像，顯示該 MFI 核心晶體與於該晶體上之固體塗層。

[0030] 圖 14 說明實施例 5 製備之材料 5 之 PXRD 光譜，其有 CHA 及 SSZ-39 相存在。

[0031] 圖 15 示出材料 5 之 SEM 影像，其具有塗覆有板狀固體之菱面體（rhombohedral）Si-CHA 晶體。

[0032] 圖 16 說明 PXRD 光譜，其示出於實施例 6 中製備之材料 6A 之 DDR 及 DOH 相。

[0033] 圖 17 示出實施例 6 之塗覆有 Sigma-1 之 ZSM-58 晶體之 SEM 影像。

[0034] 圖 18 說明於實施例 7 中試驗之材料 1D 及純氧化矽 CHA 晶體（pure silica CHA crystal）於 30°C 之 CO₂ 等溫線（isotherm）。

[0035] 圖 19 說明於實施例 7 中試驗之材料 1D 及純氧化矽 CHA 晶體於 50°C 之 CO₂ 等溫線。

【實施方式】

[0036] 於本發明之各種態樣中，提供吸附材料、吸

附接觸器、及使用該吸附材料之氣體分離方法。

I. 定義

[0037] 為有助於了解本發明，以下定義一些術語及措辭。

[0038] 使用於本揭示內容及申請專利範圍中之單數形式“一”及“該”包括複數形式，除非上下文中另有清楚指明。

[0039] 文中於一些實施態樣以用語“包含”敘述，亦提供以“由...構成”及/或“主要由...構成”敘述之相似實施態樣。

[0040] 使用於措辭如“A 及/或 B”中之術語“及/或”，在此意欲包括“A 及 B”、“A 或 B”、“A”、及“B”。

[0041] 本文所用的術語“吸附”包括物理吸附（physisorption）、化學吸附（chemisorption）、及凝聚（condensation）至固體支撐物上、吸附至固體支撐物液體、化學吸附至固體支撐之液體、及其之組合。

[0042] 本文所用的術語“平均粒徑（average particle size）”係指顆粒之平均直徑，例如，長軸（major axis）及短軸（minor axis）之數目平均。

[0043] 本文所用的術語“突破（breakthrough）”係指離開吸附床之產物氣體超過污染物組份之標的規範時之點。於該突破點（breakthrough point），該吸附床可被認為“已失效（spent）”，因此只通過該已失效之吸附床之任

何顯著額外操作將導致不合規範 (off-specification) 之產物氣體。如於文中所用, “突破 (breakthrough) ”一般會與“吸附前緣 (adsorption front) ”相符合, 亦即, 於吸附床出口偵測到突破之時點, 該吸附前緣一般位於吸附床終端。

[0044] 本文所用的術語“選擇率 (selectivity) ”係指於特定系統操作條件及進料流組成下, 進料流中組份之莫耳濃度與在方法循環之吸附步驟期間被特定吸附劑吸附之這些組份的總莫耳數之二元 (binary) (兩兩 (pairwise)) 比較。對於包含組份 A、組份 B、及另外的組份之進料, 對於組份 A 比對於組份 B 有較高“選擇率”之吸附劑於擺盪吸附方法循環 (swing adsorption process cycle) 之吸附步驟終點會具有比例:

$$U_A = (\text{吸附劑中 } A \text{ 之總莫耳數}) / (\text{進料中 } A \text{ 之莫耳濃度})$$

其為高於以下比例:

$$U_B = (\text{吸附劑中 } B \text{ 之總莫耳數}) / (\text{進料中 } B \text{ 之莫耳濃度})$$

其中 U_A 為“組份 A 之吸附量 (Adsorption Uptake) ”及 U_B 為“組份 B 之吸附量”。

[0045] 因此對組份 A 相對於組份 B 之選擇率為大於 1 之吸附劑而言:

$$\text{選擇率} = U_A / U_B \quad (\text{其中 } U_A > U_B)。$$

[0046] 本文所用的術語“動力學選擇率 (kinetic selectivity) ”係指二不同種類之單一組份擴散係數 D (單位為 m^2/sec) 之比例。這些單一組份擴散係數 (single

component diffusion coefficient) 亦稱為 Stefan-Maxwell 運送擴散係數 (Stefan-Maxwell transport diffusion coefficient)，其係對特定的吸附劑針對特定的純氣體組份所測量。因此，例如，對特定吸附劑之組份 A 相對於組份 B 之動力學選擇率等於 D_A/D_B 。材料之單一組份擴散係數可藉由吸附材料領域中已知之試驗測定。測量動力學擴散係數之較佳方式為使用 Reyes 等人於 “Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids”, J. Phys. Chem. B. 101, pages 614-622, 1997 中所述頻率響應技術 (frequency response technique)。於動力學控制之分離中，較佳為所選吸附劑對於第一組份 (例如組份 A) 相對於第二組份 (例如組份 B) 之動力學選擇率 (亦即 D_A/D_B) 為大於 5、大於 20、特別是大於 50。

[0047] 本文所用的術語“平衡選擇率 (equilibrium selectivity)”係根據特定吸附劑之特定純組份的進入吸附劑之單一組份吸收量 (單位為微莫耳/克 ($\mu\text{mole/g}$)) 相對於吸收等溫線 (uptake isotherm) 中線性部分、或 “Henry’s regime” 中之壓力 (單位為托 (torr)) 之斜率所定義。此線之斜率在此稱為 Henrys 常數、或“平衡吸收斜率 (equilibrium uptake slope)”、或“H”。“平衡選擇率”之定義係根據：對於特定吸附劑，於進料中不同組份之 Henrys 常數之二元 (或兩兩) 比較。因此，例如，針對特定吸附劑之組份 A 相對於組份 B 之平衡選擇率為

HA/HB。較佳為於平衡控制之分離法（equilibrium controlled separation）中，所選吸附劑對於第一組份（例如組份 A）相對於第二組份（例如組份 B）之平衡選擇率（亦即 HA/HB）為大於 5、大於 20、特別是大於 50。

[0048] 本文所用的術語“體積吸附容量（volume adsorptive capacity）”係指吸附材料之可被吸附之分子可進入的體積百分比。

[0049] 本文所用的術語“Si/Al 比例”被定義為沸石型結構（zeolitic structure）之氧化矽（silica）對氧化鋁（alumina）之莫耳比例。

II. 吸附材料

[0050] 於第一實施態樣中提供吸附材料，其可包含多孔、固體核心，及在該核心上之至少一塗層。該至少一塗層可被化學鍵結或以連續層成長於核心上。此處所述該吸附材料非為在該核心與塗層間之物理混合物。

[0051] 於各種態樣中，該核心及塗層（分開地或組合地）可具有之體積吸附容量為吸附劑體積之低於或等於約 50%、約 45%、約 40%、約 35%、約 30%、約 25%、約 20%、約 15%、約 10%、或約 5%。特別是，核心之體積吸附容量可低於約 35%。額外地或作為選擇地，核心及塗層（分開地或組合地）可具有之體積吸附容量為吸附劑體積之大於或等於約 50%、約 45%、約 40%、約 35%、約 30%、約 25%、約 20%、約 15%、約 10%、或約 5%。明

確揭示之範圍包括以上列舉之上限及下限之任何組合，例如 5%至 35%、10%至 35%、15%至 35%、20%至 35%、25%至 35%、30%至 35%、5%至 50%、15%至 40%、25%至 35%等。

[0052] 成長於核心上之至少一塗層之動力學選擇率及擴散性，可使第一組份（例如組份 A）之運送進入吸附材料核心高於第二組份（例如組份 B）。例如，該至少一塗層可使 CO₂ 之運送更快速但使 CH₄ 之運送緩慢，因此使得核心可吸附更多 CO₂ 而非 CH₄。

[0053] 另外地或作為選擇地，核心及塗層可各自獨立地具有相對於第二組份，對第一組份之動力學選擇率為大於或等於約 5、約 10、約 20、約 30、約 40、約 50、約 60、約 70、約 80、約 90、約 100、約 150、約 200、約 250、約 300、約 350、約 400、約 450、約 500、約 550，或約 600。例示之組份包括但不限於 N₂、H₂S、CO₂ 及 CH₄。特別是該塗層可具有對 CO₂ 相對於 CH₄ 之動力學選擇率為大於約 100、約 200、及約 500。例如，該塗層可具有對 CO₂ 相對於 CH₄ 之動力學選擇率為約 100 至約 200、約 100 至約 300、約 100 至約 400、或為約 100 至約 500。另外地或作為選擇地，該塗層可具有對 N₂ 相對於 CH₄ 之動力學選擇率為大於約 100、約 200、及約 500。另外地或作為選擇地，該塗層可具有對 H₂S 相對於 CH₄ 之動力學選擇率為大於約 100、約 200、及約 500。

[0054] 另外地或作為選擇地，核心及該塗層各自獨

立地包含多孔材料。該多孔材料可為具有孔直徑在 0.1 nm 至 2 nm 之微孔固體 (microporous solid)。另外地或作為選擇地，該多孔材料可為具有孔直徑在 2 nm 至 50 nm 之中孔固體 (mesoporous solid)。

[0055] 另外地或作為選擇地，該核心包含沸石。沸石可具有大於或等於 1 之 Si/Al 比例。適宜沸石之實例包括但不限於以下沸石結構：CHA、MFI 及其組合。特別是，該核心包含 CHA。CHA 沸石之實例包括但不限於氧化矽-CHA (Si-CHA)、SAPO-34、AlPO-34、SSZ-13、CoAPO-44、CoAPO-47、DAF-5、GaPO-34、LZ-218、MeAPO-47、MeAPSO-47、Phi、SAPO-47、SSZ-62、UiO-21、ZK-14、ZYT-6、[Al-As-O]-CHA、[Al-Co-P-O]-CHA、[Co-Al-P-O]-CHA、[Mg-Al-P-O]-CHA、[Si-O]-CHA、[Zn-Al-P-O]-CHA、[Zn-As-P-O]-CHA、|Co| [Be-P-O]-CHA、|Co₃ (C₆N₄H₂₄)₃ (H₂O)₉| [Be₁₈P₁₈O₇₂]-CHA、|Li-Na| [Al-Si-O]-CHA、脫水 Na-菱沸石 (Dehyd. Na-Chabazite)、K-菱沸石 (K-Chabazite)、Linde D 及 Linde R。熟習此技術之人士知曉如何製造上述沸石。例如，見提供於國際沸石協會 (International Zeolite Association) 之沸石結構數據庫 (參見 www.iza-structure.org/databases) 中之參考資料。特別是，CHA 沸石為 Si-CHA。各種 ZSM 材料之合成敘述於美國專利案號 3,702,886、3,709,979、3,832,449、4,016,245、4,046,859、及 4,375,458 中，其全部在此被整體併入作為

參考資料。

[0056] 另外地或作為選擇地，至少一塗層為存在於核心上。例如至少二塗層、至少三塗層、至少四塗層、至少五塗層、至少六塗層、至少七塗層、至少八塗層、至少九塗層或至少十塗層可存在於該核心上。另外地或作為選擇地，少於二塗層、少於三塗層、少於四塗層、少於五塗層、少於六塗層、少於七塗層、少於八塗層、少於九塗層或少於十塗層可存在於該核心上。明確揭示之範圍包括以上列舉之上限及下限之任何組合，例如，一至十塗層、二至八塗層、三至七塗層等。

[0057] 另外地或作為選擇地，該塗層可包含沸石、聚合物、非晶質氧化矽（amorphous silica）、矽酸鈦鹽（titanosilicate）、矽酸鐵（ferrosilicate）、矽酸錫（stannosilicate）、磷酸鋁（aluminophosphate）、矽磷酸鋁（silicaaluminophosphate）、碳分子篩（carbon molecular sieve）及/或其組合。適宜聚合物之實例包括但不限於聚醯亞胺、聚矽、官能化之聚合物（functionalized polymer）及其組合。特別是，該至少一塗層可包含沸石。適宜沸石實例包括但不限於以下沸石結構：CDO、MFI、DOH、DDR 及其之組合。特別是，該至少一塗層可包含 DDR。DDR 沸石之實例包括但不限於 Sigma-1 及 ZSM-58。熟習此技術之人士知曉如何製造上述沸石。例如，見提供於國際沸石協會之沸石結構數據庫（參見 www.iza-structure.org/databases）中之參考資料。特別

是，該 DDR 沸石為 Sigma-1。

[0058] 另外地或作為選擇地，該核心包含 Si-CHA，該至少一塗層包含 Sigma-1。其他例示之核心/塗層組合包括但不限於，以上列舉之 CHA 沸石及 DDR 沸石之任何組合，例如 Si-CHA/ZSM-58、SAPO-34/Sigma-1、SAPO-34/ZSM-58、AlPO-34/Sigma-1、AlPO-34/ZSM-58、SSZ-13/Sigma-1、及 SSZ-13/ZSM-58 等。

[0059] 另外地或作為選擇地，該核心可具有之平均晶體大小 (average crystal size) 為大於或等於約 2 微米 (μm)、約 4 微米、約 6 微米、約 8 微米、約 10 微米、約 12 微米、約 14 微米、約 16 微米、約 18 微米、約 20 微米、約 22 微米、約 24 微米、約 26 微米、約 28 微米、約 30 微米、約 32 微米、約 34 微米、約 36 微米、約 38 微米，或約 40 微米。另外地或作為選擇地，該核心可具有之平均晶體大小為小於或等於約 2 微米、約 4 微米、約 6 微米、約 8 微米、約 10 微米、約 12 微米、約 14 微米、約 16 微米、約 18 微米、約 20 微米、約 22 微米、約 24 微米、約 26 微米、約 28 微米、約 30 微米、約 32 微米、約 34 微米、約 36 微米、約 38 微米，或約 40 微米。明確揭示之範圍包括以上列舉之上限及下限之組合，例如 2 微米至 40 微米、6 微米至 36 微米、10 微米至 20 微米等。

[0060] 另外地或作為選擇地，該至少一塗層可以下列之厚度存在於核心上：至少約 0.1 微米、約 0.2 微米、

約 0.3 微米、約 0.4 微米、約 0.5 微米、約 0.6 微米、約 0.7 微米、約 0.8 微米、約 0.8 微米、約 1.0 微米、約 1.1 微米、約 1.2 微米、約 1.3 微米、約 1.4 微米、約 1.5 微米、約 1.6 微米、約 1.7 微米、約 1.8 微米、約 1.9 或約 2.0 微米。另外地或作為選擇地，該至少一塗層可以下列之厚度存在於核心上：不大於 0.1 微米、約 0.2 微米、約 0.3 微米、約 0.4 微米、約 0.5 微米、約 0.6 微米、約 0.7 微米、約 0.8 微米、約 0.8 微米、約 1.0 微米、約 1.1 微米、約 1.2 微米、約 1.3 微米、約 1.4 微米、約 1.5 微米、約 1.6 微米、約 1.7 微米、約 1.8 微米、約 1.9 或約 2.0 微米。明確揭示之範圍包括以上列舉之值之組合，例如 0.1 微米至 2.0 微米、0.5 微米至 1.5 微米、1.0 微米至 1.8 微米等。

[0061] 另外地或作為選擇地，該至少一塗層及核心可以下列之塗層對核心之重量比例存在：約 1:1、約 2:1、約 3:1、約 4:1、約 5:1、約 6:1、約 7:1、約 8:1、約 9:1、約 10:1、約 12:1、約 14:1、約 16:1、約 18:1、約 20:1、約 22:1、約 24:1、約 26:1、約 28:1、約 30:1、約 32:1、約 34:1、約 36:1、約 38:1、或約 40:1。另外地或作為選擇地，該至少一塗層及核心可以下列之塗層對核心之重量比例存在：約 1:2、約 1:3、約 1:4、約 1:5、約 1:6、約 1:7、約 1:8、約 1:9、約 1:10、約 1:12、約 1:14、約 1:16、約 1:18、約 1:20、約 1:22、約 1:24、約 1:26、約 1:28、約 1:30、約 1:32、約 1: 34、約 1: 36、約 1:38，或

約 1:40。明確揭示之範圍包括以上列舉之比例之任何組合，例如 1:1 至 40:1、4:1 至 32:1、1:2 至 1:38、1:10 至 1:28 等。特別是，該至少一塗層及核心可以約 6:1 至約 30:1 之塗層對核心之重量比例存在，例如約 6:1 至約 30:1、約 7:1 至約 30:1、約 8:1 至約 30:1、約 9:1 至約 30:1、約 10:1 至約 30:1、約 15:1 至約 30:1、約 20:1 至約 30:1、約 25:1 至約 30:1 等。

[0062] 另外地或作為選擇地，該吸附材料可為具有平均粒徑為約 2 微米至約 40 微米之顆粒形式，例如約 2 微米至約 20 微米、約 5 微米至約 20 微米、約 10 微米至約 20 微米、約 5 微米至約 15 微米、約 10 微米至約 15 微米、約 15 微米至約 20 微米等。該吸附材料顆粒之適宜形狀之實例包括但不限於球體、橢圓體、圓柱體、立方體、棱柱體、多葉體 (polylobar) 及不規則體。

[0063] 另外地或作為選擇地，該吸附顆粒可被使用於分離膜中、在固體支撐物上、及/或在填充床中。

III. 氣體分離方法及吸附接觸器

[0064] 另一實施態樣中，在此提供一氣體分離方法。該氣體分離方法包括使包含至少一污染物之氣體混合物與本文所述之吸附材料接觸。

[0065] 於各種態樣中，氣體分離方法可藉由擺盪吸附方法例如壓力擺盪吸附 (PSA) 及溫度擺盪吸附 (TSA) 而達成。所有擺盪吸附方法具有一吸附步驟，其

中進料混合物（通常呈氣體相）流過吸附劑，該吸附劑，相對於較不易被吸附之組份，係優先吸附較易被吸附之組份。一組份可因為吸附材料之動力學或平衡性質而更易被吸附。

[0066] PSA 方法依據於一事實，於壓力下之氣體傾向於被吸附於吸附材料之孔結構內。通常，壓力越高，越高量之標的氣體組份將被吸附。當該壓力降低，被吸附之標的組份通常被釋放或解吸附。PSA 方法可被用於分離氣體混合物之氣體，因為不同氣體傾向於因吸附劑之平衡或動力學性質而以不同程度填充吸附劑之孔或自由體積（free volume）。於許多重要應用中，被敘述為“經平衡控制之（equilibrium-controlled）”方法，吸附選擇率主要基於第一與第二組份之差別平衡吸附量（differential equilibrium uptake）。於另一重要類別之應用中，被敘述為“經動力學控制之（kinetic-controlled）”方法，吸附選擇率主要基於第一與第二組份之差別吸收速率（differential rates of uptake）。

[0067] TSA 方法亦依據於一事實，於壓力下之氣體傾向於被吸附於吸附材料之孔結構內。當吸附劑之溫度增高，被吸附之氣體通常被釋放或解吸附。經由循環地擺盪吸附床之溫度，TSA 方法可被用於分離混合物中之氣體（當與對於氣體混合物中一或多個組份具選擇性之吸附劑一同使用時）。分壓沖洗置換（partial pressure purge displacement）（PPSA）擺盪吸附方法以沖洗使吸附劑再

生。快速循環（RC）擺盪吸附方法於短時間內完成擺盪吸附方法之吸附步驟。對於動力學選擇性吸附劑，較佳可使用快速循環擺盪吸附方法。若循環時間變成太長，動力學選擇性會喪失。這些擺盪吸附方案可被分離或組合地進行。此處所使用可分離或組合進行之方法之實例為 PSA、TSA、PTSA、PPSA、PPTSA、RCPSA、RCTSA、RCPPSA 及 RCPTSA。

[0068] 另外地或作為選擇地，本發明方法可包含一吸附步驟，其中進料混合物之被優先吸附之組份（標的種類）可被吸附材料（此處所述為被包含於吸附接觸器例如吸附床中）吸附，同時於吸附床之產物端於方法壓力中回收不被優先吸附之組份。該方法壓力代表接觸器出口端之壓力，且較佳可控制至比進料壓力（於吸附床入口，亦即，接觸器入口端，所測量者）低不多於 8 巴（bara），例如，低不多於 4 巴，或低不多於 1 巴。另外地或作為選擇地，本發明之吸附步驟可於 -195°C 至 300°C 、特別是 20°C 至 150°C 、或 30°C 至 120°C 之第一溫度進行。在吸附步驟期間總進料壓力範圍可為 1 巴至 600 巴，例如 2 巴至 200 巴、或 10 巴至 150 巴。較佳可控制在吸附步驟期間來自吸附熱之溫度上升。故此處系統可設計為使吸附熱之範圍為 5 至 150 kJ/所吸附分子莫耳數。控制吸附熱（heat of adsorption）之一方法可為將熱質量（thermal mass）併入吸附床以緩和在該吸附步驟期間發生之溫度上升。來自吸附熱之溫度上升可額外地或另外地以許多方式

控制，例如藉由使冷卻流體流經吸附床外部的通道（亦即，被用以加熱及冷卻該接觸器的通道）。

[0069] 另外地或作為選擇地，吸附床外部的通道可被填有流體，其在吸附方法期間不流動。此情況中，流體之熱容量（heat capacity）可用以緩和吸附床中之溫度上升。可使用這些熱控制策略中一些或全部之組合。即使有這些熱控制策略，在此步驟期間，床之最終溫度通常可比進料入口溫度稍微較高。特別是，吸附及冷卻程度可被控制以使接觸器內任何點之最大溫度上升可為少於 40°C ，例如少於 20°C 、少於 10°C 、或少於 5°C 。在吸附期間，最強吸附性組份可傾向於最強地黏附至吸附劑，且因此可最不會移動。此種最強吸附性組份因此可傾向於占據最接近入口之吸附劑區域，且一般可由該些區域移走弱吸附性組份。

[0070] 在吸附期間，被吸附物（adsorbate）可傾向於使其依最強至最弱之順序，由接觸器之吸附通道入口至出口移動。於較佳實施態樣中，進料氣體速率可被選擇以使較陡的濃度前緣（concentration front）移動通過接觸器，亦即，使被吸附物之濃度梯度延伸較短之距離（考慮梯度之絕對幅度（absolute amplitude））。

[0071] 可在吸附前緣穿過吸附床之產物輸出端之前，使吸附步驟於一預定點終止。吸附前緣可在吸附步驟終止之前向床下游移動至少 30%，例如至少 50% 或至少 80%。另外地或作為選擇地，吸附步驟可進行一段固定時

間，由進料流速及吸附容量設定。再另外地或作為選擇地，吸附步驟可進行少於 600 秒之時間，特別是少於 120 秒，例如，少於 40 秒或少於 10 秒。於某些例子中，可使吸附前緣只於短時間內（例如至多幾秒）穿過輸出端，但通常不使該吸附前緣穿過，其可使床之利用率最大化。

[0072] 於吸附步驟之後，接觸器中之進料氣體通道可任意被減壓至一壓力，以使被吸附於接觸器中之分子有少於 40%（例如少於 20%或少於 10%）被解吸附。此壓力通常可高於進料中被選擇性吸附之種類之逸壓（fugacity）總和。

[0073] 吸附床之進料輸入端可接著被密封（就氣體之通過而言），且可由外部施加熱至吸附床。“由外部加熱”意指熱不被經由流道（flow channel）（進料氣體混合物流經該流道，且流入該流道之標的氣體組份將被解吸附）直接施加至吸附床。可經由許多加熱/冷卻通道將熱傳遞至吸附床，該通道與吸附劑之進料氣體流道為熱連通（thermal communication）而非流體連通（fluid communication）。吸附床可沿其長度而同向地（co-currently）或反向地（counter-currently）（相對於進料氣體混合物流）被由外部加熱，或為同向與反向加熱步驟之組合。會攜帶加熱與冷卻流體之流道可與吸附床物理性接觸以增強熱傳遞。吸附床可被加熱至比在吸附步驟期間使用之第一溫度還高之第二溫度，該第二溫度比第一溫度高至少 10°C ，例如高至少 20°C 、高至少 40°C 、或高至少

90°C；另外地或作為選擇地，該第二溫度可為 10°C 至 300°C，例如 20°C 至 200°C 或 40°C 至 120°C。

[0074] 在加熱步驟期間，通道中之氣體壓力可傾向於上升。為了增進在床之產物端之再生（regeneration），在加熱步驟期間，床可有利地被以乾淨氣體由吸附床之乾淨端（產物端）至產物回收點緩慢地沖洗。“乾淨氣體”意指實質上不含標的氣體組份的氣體。例如，若標的氣體為酸氣體，則該乾淨氣體將為實質上不含酸氣體例如 H₂S 及/或 CO₂ 之流。於一實施態樣中，乾淨氣體將包含低於 5 莫耳%之 H₂S 及/或 CO₂，且特別是低於 1 莫耳%之 H₂S 及/或 CO₂。適宜之乾淨氣體之實例可為產物氣體本身。當本發明被用於由天然氣體流移除酸氣體時，於一實施態樣中，該“乾淨氣體”由烴產物流之至少一者所構成，以及，於另一實施態樣中由 C₃-烴（C₃-hydrocarbon）構成，以及，於另一實施態樣中由甲烷構成。於其他實施態樣中，可使用不同之“乾淨氣體”。於這些實施態樣中之一者，“乾淨氣體”由氮構成。

[0075] 沖洗（purge）可以比吸附床中壓力還高之壓力被導入。較佳可使導入之沖洗用氣體總莫耳數小於接觸器中被吸附之分子之莫耳數，例如，小於 25% 或小於 10% 之被吸附之莫耳數。經由防止該吸附前緣穿過，床之產物端可被保持實質上不含被強烈吸附（strongly-adsorbed）之種類且可有利地主要包含產物種類。被吸附之標的組份之等溫線（isotherm）可測定於平衡時被優先吸附之組份

之分壓，而於較高溫度有新裝載物（loading）。於一些情況中，此分壓可比進料壓力大超過 40%，或多至還高 70% 或更高。對於該回收之顯熱（sensible heat），另外地或作為選擇地，可需要少量之額外熱以加熱該床至最終預定溫度。等溫線可敘述化學吸附及物理吸附方法之裝載量（對於每克吸附劑，被吸附種類之毫莫耳（mmol））。

[0076] 可進行外部加熱以使熱波被用於經由接觸器傳送熱，當其由吸附步驟轉變至再生步驟、於再生至吸附步驟之轉變中、於再生步驟之至少部分中、及/或於吸附步驟之至少部分中。相似地，較佳可使用熱波於冷卻步驟中。熱波（thermal wave）為相當陡的溫度梯度或前緣，其可在熱擺盪吸附/解吸附循環中至少一步驟期間線形地（亦即，於接觸器內大約以單一方向）移動。熱前緣（亦即，具有陡的溫度梯度的區域）可移動之速度稱為熱波速率（thermal wave velocity）。熱波速率不需為恆定，且熱波方向不需於吸附及再生步驟兩者中為相同。例如，於吸附及/或再生步驟中該波可同向地、反向地、或交叉流動地移動。亦可設計一方法，其中於吸附步驟中無顯著熱波存在，但於再生步驟中有顯著熱波。於熱擺盪吸附/再生循環之至少某部分中存在熱波可使整體系統達成實質上恢復及回收溫度擺盪該吸附床所需之熱的目標。結果此可增進方法效率及/或可使用高解吸附溫度，其通常被認為不適用於 TSA 操作。

[0077] 另外地或作為選擇地，接觸器與吸附材料以

可產生熱波之方式組合成熱交換結構。於熱波吸附 (Thermal Wave Adsorption) (TWA) 中，吸附劑可被置於一組熱交換器通道中，而其他組之通道可被用於將熱帶入及/或帶出吸附裝置。於吸附劑與加熱/冷卻通道中流動之液體及/或氣體通常彼此不接觸。添加/移除熱之通道可被以一方式設計及操作，其導致在循環中加熱與冷卻步驟期間吸附劑及加熱與冷卻用流體中之較陡的溫度波 (temperature wave)。可產生較陡的熱波之接觸器之實例為本文所述之接觸器。

[0078] 如在此處所用的較陡的熱波 (relatively sharp thermal wave)，可以在相關於裝置中質量/熱傳遞流 (mass/heat transfer flow) 長度之距離中之標準溫度差 (standard temperature differential) 來表達。關於質量/熱傳遞，可定義最大溫度 T_{max} ，及最小溫度 T_{min} ，以及比 T_{min} 高約 10% (T_{10}) 及比 T_{max} 低約 10% (T_{90}) 之方便溫度 (convenient temperature)。當至少溫度差 ($T_{90}-T_{10}$) 發生於該裝置參與質量/熱傳遞之長度之至多 50% (例如至多 40%、至多 30%、或至多 25%) 時，熱波可被稱為較陡的。另外地或作為選擇地，可以最大貝克勒數 (Peclet number)， Pe (其被定義以比較加熱/冷卻流體之軸向速率 (axial velocity) 與大約垂直於該流體流方向之擴散性熱運送 (diffusive thermal transport)) 來表達較陡的熱波。 Pe 可被定義為 $(U \cdot L) / \alpha$ ，其中 U 代表該加熱/冷卻流體之速率 (公尺/秒 (m/s))， L 代表一特徵性距離

(characteristic distance)，於其中熱被以大約垂直於該流體流之方向運送（以加溫/冷卻該吸附劑），且 a 代表該接觸器於該距離 L 中之有效熱擴散性（effective thermal diffusivity）（ m^2/s ）。此外或作為選擇地對於長度上之熱差（thermal differential），當 Pe 為低於 10，例如低於 1 或低於 0.1 時，熱波可被稱為較陡的。為了最小化接觸器之加熱/冷卻時間而對流道有很少或無損害， U 之範圍較佳可為約 0.01 m/s 至約 100 m/s，例如約 0.1 m/s 至約 50 m/s 或約 1 m/s 至約 40 m/s。另外地或作為選擇地，為了最小化尺寸及能量之需求，較佳可使 L 為低於 0.1 公尺，例如，低於 0.01 公尺或低於 0.001 公尺。

[0079] 當加熱及冷卻流體以與吸附步驟中進料流方向同向或反向流動時，於此種接觸器中可產生熱波。於許多情況中，較佳可在吸附步驟期間不具有加熱或冷卻流體之顯著流。熱波吸附（TWA）及其他適宜接觸器之結構之更明確敘述可見於例如於美國專利案號 7,938,886 中，其在此併入作為參考資料。此參考資料示出如何設計及操作接觸器以控制熱波之陡度（sharpness）及性質。一重要操作參數可包括接觸器中之流體速率。重要設計參數可包括接觸器之質量，及用以形成接觸器及熱傳遞流體之材料之熱容量及熱傳導性。對於接觸器之另一重要設計目標可為找出一或多種方式以降低/最小化熱必須被傳遞之距離，此即為較陡的熱波可為如此被需要的原因。

[0080] 另外地或作為選擇地，在加熱步驟期間，流

體於比產生該流體之接觸器末端高不超過 10°C 之溫度時之體積，可代表導入接觸器用於加熱之流體之體積的至少 25%（例如至少 50%或至少 75%）。相似地，當操作本發明以達到熱波，較佳可在冷卻步驟期間，使冷流體（例如加壓水）流入接觸器，及使接近回收步驟終止時接觸器溫度之熱流體可流出接觸器。大多數之回收步驟一般可發生於接觸器已被加熱之後。因此另外地或作為選擇地，在冷卻步驟期間，流體於比產生該流體之接觸器末端低不超過 10°C 之溫度時之體積，可代表導入接觸器用於冷卻之流體之體積的至少 25%（例如至少 50%或至少 75%）。

[0081] 依照本發明，有效率地使用熱波於裝置中之方式可被用於熱回收。回收之能量可被用於降低用於加熱及冷卻接觸器、用於連續方法所需許多接觸器之不同接觸器、及/或用於任何其他目的之能量需求。更特定地，在冷卻步驟期間離開接觸器之熱流所包含能量，可被用以降低在加熱步驟期間必須被供應之能量。相似地，在加熱步驟期間離開接觸器之冷流，可被用以降低在冷卻步驟期間必須被供應至供入接觸器之冷卻流體之能量。有許多收回該能量之方式。例如，流出接觸器之熱流體可被送至另一者，而在二者間有微調加熱，及/或流出接觸器之冷流體可被送至另一者，而在二者間有微調冷卻。在接觸器間之熱流路徑可被閥門決定，其於整體擺盪吸附循環中於適宜點定時依路線發送接觸器間之熱流體。於有熱流體在接觸器間流動之實施態樣中，其亦可穿過一熱交換器，其由流

動之熱流體添加或移除熱，及/或穿過一裝置例如壓縮機、泵及/或送風機，該裝置對其加壓使其以想要的速率流經接觸器。可配置熱貯存介質（heat storage medium），因此使來自移動經過一接觸器之熱波之能量可被貯存。一非限制性實例為槽系統，其分別貯存熱及冷流體，其每一者可被送回進入產生其之接觸器及/或另一接觸器。於許多實施態樣中，經過接觸器之熱流體之流可被安排以使於經過接觸器之流體之一般流動（general flow）的方向之流體的混合最小化，及使流體之熱傳導性對溫度波之陡度之效應最小化。

[0082] 當能量被回收，所回收能量可被用於降低必須被供應以加熱及冷卻接觸器之顯熱的量。該顯熱係藉由接觸器之熱容量及溫度上升（或下降）而測定。於一些實施態樣中，至少 60%（例如至少 80%或至少 95%）之需用於加熱接觸器之顯熱被收回，及/或至少 60%（例如至少 80%或至少 95%）之需用於冷卻接觸器之顯熱被收回。

[0083] 此部分密封之吸附床之外部加熱將導致至少一部分之標的種類由吸附床解吸附。其亦可導致所得標的種類組份流之壓力的增高。至少一部分之解吸附標的種類組份於比加熱步驟起始時還高之壓力被回收。亦即，標的氣體之回收將向加熱步驟終點進行，而吸附床之減壓為最小或無。較佳該壓力為比加熱步驟起始時之壓力高至少 2 巴，特別是高至少 5 巴（bar）。

[0084] 接著降低吸附床中之壓力（特別是於一系列

同向或反向的排氣步驟（blow-down step）中，且可於有或無沖洗用氣流中進行）至最終標的氣體回收壓力。壓力降低可於少於 8 個步驟，特別是少於 4 個步驟中進行，而標的種類於每一步驟中被回收。於一實施態樣中，壓力於每一步驟中以大約三倍之幅度降低。亦較佳為其以反向進行減壓，且在減壓步驟期間有沖洗用氣體以反向（由產物端至進料端）通過吸附床。亦較佳為沖洗用氣體為如先前所述之所謂之乾淨氣體。

[0085] 另一實施態樣中，於任何步驟中，除了吸附步驟，該乾淨氣體進行反向通過吸附床以確保床之終端實質上不含標的種類。於另一實施態樣中，於解吸附步驟之至少一部分中乾淨氣體進行反向通過吸附床。在這些步驟期間較佳為有效速率之反向流動之乾淨氣體，以克服質量擴散以確保床之產物端保持實質上不含標的種類。

[0086] 於標的氣體已被回收之後，吸附床可被冷卻及再加壓。可在再加壓之前冷卻該床。吸附床可被冷卻，特別是至比進料氣體混合物溫度高不多於 40°C 之溫度，例如，高不多於 20°C 或高不多於 10°C 。另外地或作為選擇地，吸附床可藉外部冷卻（以同向或反向方式）而冷卻，以使熱波可通過該床。於一些此種實施態樣中，吸附床之第一部分可被冷卻接著再加壓。於該些實施態樣之一一些中，少於 90% 之吸附床長度可被冷卻，例如少於 50%。在冷卻期間吸附床可另外地或作為選擇地被以乾淨氣體沖洗。

[0087] 在冷卻步驟期間及/或之後，吸附床可接著被再加壓，例如使用乾淨產物氣體，或反向地使用第一階段再加壓之後來自另一床之排放氣體（blow-down gas）。再加壓步驟之最終壓力可實質上等於進來之進料氣體混合物的壓力。

[0001] 另外地或作為選擇地，CO₂可在擺盪吸附方法中由進料氣體混合物中移除。因此，於一實施態樣中提供由進料氣體混合物選擇性分離 CO₂之方法。該方法包含：
a) 於吸附條件下使進料氣體混合物與本文所述之吸附材料接觸；b) 使 CO₂ 吸附入/至吸附劑；c) 使吸附劑處於解吸附條件，從而使至少一部分所吸附之 CO₂ 被解吸附；以及 d) 收回富含 CO₂ 之產物流，其具有比進料氣體混合物還高之 CO₂ 莫耳%。該氣體混合物可包含 CH₄，例如，但不限於，天然氣或與油之製造有關之氣體。包含 CH₄ 之氣體混合物可含有顯著量之污染物例如 H₂O、H₂S、CO₂、N₂、硫醇（mercaptan）及/或重烴（heavy hydrocarbon）。

[0088] 吸附材料之塗層之動力學選擇率及擴散性（kinetic selectivity and diffusivity）可使 CO₂ 被快速傳送進入核心，但阻礙 CH₄ 之運送，因此可由 CO₂ 與 CH₄ 之混合物選擇性分離 CO₂。再者，與塗層比較下，核心之較高的吸附容量可使 CO₂ 之吸附增加。

[0089] 另外地或作為選擇地，氮可理想地由天然氣或與油之製造有關之氣體中移除，以由含氮氣體獲得高回

收率之純化甲烷產物。

[0090] 另外地或作為選擇地， H_2S 可理想地由天然氣或與油之製造有關之氣體中移除，以由含氮氣體獲得高回收率之純化甲烷產物。

[0091] 另外地或作為選擇地，烯烴氣體（olefinic gas）可理想地由包含烯烴氣體及石蠟族氣體（paraffinic gas）之烴氣體流（hydrocarbon gas stream）中優先地移除。

[0092] 另外地或作為選擇地，該氣體混合物可包含為污染物之 NO_x 及/或 SO_x 種類，例如廢氣體流、煙道氣體流（flue gas stream）及溼氣體流（wet gas stream）。如本文所用的術語“ NO_x ”及“ NO_x 種類”係指氮之各種氧化物，其可存在於廢氣體中，例如來自燃燒方法之廢氣體。該術語係指所有的氮之各種氧化物，包括，但不限於，一氧化氮（NO）、二氧化氮（ NO_2 ）、過氧化氮（ N_2O ）、五氧化二氮（ N_2O_5 ）、及其之混合物。如在本文所用的術語“ SO_x ”及“ SO_x 種類”係指硫之各種氧化物，其可存在於廢氣體中，例如來自燃燒方法之廢氣體。該術語係指所有的硫之各種氧化物，包括，但不限於，SO、 SO_2 、 SO_3 、 SO_4 、 S_7O_2 及 S_6O_2 。因此，理想的是可移除 NO_x 及/或 SO_x 種類。

[0093] 因此，污染物之實例包括，但不限於， H_2O 、 H_2S 、 CO_2 、 N_2 、硫醇、重烴、烯烴、 NO_x 及/或 SO_x 種類。

[0094] 另外地或作為選擇地，提供用於本文所述之擺盪吸附氣體分離方法之吸附接觸器。該吸附接觸器包含 a) 氣體入口端；及 b) 氣體出口端；其中該氣體入口端及該氣體出口端係藉由多個開放流道（open flow channel）而流體連接（fluid connection），其中該開放流道之表面由本文所述之吸附材料構成。

[0095] 吸附接觸器可為開放流道之形式，例如，平行通道連接器（parallel channel connector），其中大部分之開孔體積（open pore volume）係致微孔直徑（microporous pore diameter），例如，其中少於 40%、特別是少於 20%，例如少於 15%、或少於 10%，之其開孔體積可來自大於 20 埃（angstrom）之孔直徑（且小於約 1 微米（micron）；亦即，中孔洞至大孔洞直徑）。

[0096] 此處所述之流道（flow channel）為接觸器之部分，其中有氣體流動（若穩定態之壓力差被施加在進料流進入接觸器之點/處與產物流離開接觸器之點/處之間）。此處之“開孔體積（open pore volume）”意指吸附材料涵括之體積中，未被占據之所有開孔空間。開孔體積包括吸附材料涵括之體積中所有之開放空間，包括但不限於吸附材料本身內的所有體積，包括結構化或非晶質材料之孔體積，以及包含該吸附材料之床部分的結構內之任何空隙的開放體積（interstitial open volume）。在此處所用的開孔體積不包括不伴隨吸附材料之空間，例如容器中用於氣體之進入、離開或分佈之開放體積（例如噴嘴或分佈

器區)、開放流道、及/或填料材料及/或固體熱吸附材料占據之體積。“平行通道接觸器 (parallel channel contactor)”在此定義為包含結構化 (經設計 (engineered)) 之吸附劑之一亞組吸附接觸器，其中實質上平行之流道被併入該吸附結構 (通常吸附劑可被併至/入此種流道之壁)。平行通道接觸器之幾何形狀之非限制性實例可包括各種形狀之獨塊體 (monolith)，具有多個實質上平行之通道由該獨塊體之一端延伸至另一端；多個管狀部件，吸附片之堆疊層，在每一片之間有及無間隔物；多層螺旋捲；螺旋捲繞之吸附片；數捆中空纖維；以及數捆實質上平行之固體纖維；及其組合。平行流道 (parallel flow channel) 被詳細敘述於例如美國專利申請公開案號 2008/0282892 及 2008/0282886 中，此二者在此被併入作為參考資料。可藉許多方式形成這些流道，且除了吸附材料，吸附接觸器結構可包含一些項目例如但不限於支撐材料、散熱材料 (heat sink material)、減少空隙之組份、及加熱/冷卻通道。

[0097] 理想的是可以多個接觸器單元操作，有一些結合於加熱/冷卻操作，其他者則參與吸附 (及/或解吸附)。於此種操作中，接觸器可藉由循環熱傳介質 (circulating heat transfer medium) 而實質上冷卻 (在其被轉成用於吸附之前)。此種操作之一優點可為，用以擺盪該床之熱能被保持於該熱傳介質中。若吸附與冷卻同時進行，則床中之熱之實質部分可能會流失至無被吸附物之

進料中，且可能需要較高之熱負載以恢復熱傳介質之高溫。

[0098] 如上述之吸附性動力學分離方法、裝置、及系統可用於烴類之發展及製造，例如氣體及油之處理。特別是，所提供之方法、裝置及系統可用於由氣體混合物中快速、大規模、有效率分離出各種標的氣體。

[0099] 所提供之方法、裝置及系統可用於藉由移除污染物而製備天然氣體產物。所提供之方法、裝置及系統可用於製備氣體進料流以用於一些用途包括分離應用例如露點控制（dew point control）、脫臭（sweetening）/去毒化（detoxification）、腐蝕之防護/控制、脫水、熱值（heating value）、調節（conditioning）、及純化。使用一或多個分離應用之用途之實例可包括產生燃料氣體、密封氣體（seal gas）、非飲用水、圍包氣體（blanket gas）、儀器及控制氣體、冷凍劑、惰性氣體、及烴之回收。例示之“不超過”產物（或“標的”）酸氣體移除規範可包括：（a）2 體積% CO_2 ，4 ppm H_2S ；（b）50 ppm CO_2 ，4 ppm H_2S ；或（c）1.5 體積% CO_2 ，2 ppm H_2S 。

[0100] 所提供之方法、裝置及系統可被用於移除來自烴流之酸氣體。當所餘氣體留存物顯出較高濃度之酸（酸的）氣體源時，酸氣體移除技術變成更加重要。烴進料流可於酸氣體之量方面廣泛變動，例如由每百萬有數份至 90 體積%。來自例示之氣體留存物之酸氣體濃度之非限制性實例可包括至少下述之濃度：（a）1 體積%

H₂S， 5 體積 % CO₂； (b) 1 體積 % H₂S， 15 體積 % CO₂； (c) 1 體積 % H₂S， 60 體積 % CO₂； (d) 15 體積 % H₂S， 15 體積 % CO₂； 或 (e) 15 體積 % H₂S， 30 體積 % CO₂。

[0101] 以下之一或多者可與在此提供之方法、裝置及系統一同使用，以製備理想的產物流，同時保持較高之烴回收率：

(a) 使用一或多個動力學擺盪吸附方法 (kinetic swing adsorption process)，例如壓力擺盪吸附 (PSA)、熱擺盪吸附 (thermal swing adsorption) (TSA)、及分壓擺盪或置換沖洗吸附 (PPSA)，包括這些方法之組合；各擺盪吸附方法可以快速循環使用，例如使用一或多個快速循環壓力擺盪吸附 (RC-PDS) 單元、使用一或多個快速循環溫度擺盪吸附 (RC-TSA) 單元或使用一或多個快速循環分壓擺盪吸附 (RC-PPSA) 單元；例示之動力學擺盪吸附方法敘述於美國專利申請公開案號 2008/0282892、2008/0282887、2008/0282886、2008/0282885、及 2008/0282884 中，其每一者之全部在此被併入作為參考資料；

(b) 以 RC-TSA 使用在前之循環及沖洗移除酸氣體，如述於 2011 年 3 月 1 日提出申請之美國臨時申請案號 61/447,858 中者，以及主張其之優先權之美國專利申請案，具有文件編號 2011EM060-US2，其之整體一起在此被併入作為參考資料；

(c) 使用中孔隙填料 (mesopore filler) 以降低吸附劑中截留的甲烷量及提高整體烴回收率，如述於美國專利申請公開案號 2008/0282892、2008/0282885 及 2008/028286 中者，其每一者之全部在此被併入作為參考資料；

(d) 於多個步驟中減壓一或多個 RC-TSA 單元至中度壓力 (intermediate pressure)，使得酸氣體排出物可被以較高平均壓力捕獲，從而減低酸氣體注入所需的壓縮 (compression)；用於中度減壓步驟之壓力值可與酸氣體壓縮機之級間壓力 (interstage pressure) 相配合，以使整體壓縮系統最佳化；

(e) 使用排出物 (exhaust) 或再循環流 (recycle stream) 以最小化處理及烴損失，例如使用來自一或多個 RC-TSA 單元之排出流作為燃料氣體，取代再注入 (re-injecting) 或排氣 (venting)；

(f) 在移除第二污染物例如 CO_2 之前，於單一床中使用多個吸附材料以移除微量之第一污染物例如 H_2S ；此種分段之床 (segmented bed) 可提供嚴密之酸氣體移除，低至 ppm 程度，而 RC-TSA 單元有最小之沖洗流速 (purge flow rate)；

(g) 在一或多個 RC-TSA 單元之前使用進料壓縮以達成想要的產物純度；

(h) 同時移除非酸氣體污染物例如硫醇、COS、及 BTEX；選擇性方法及材料以達成彼；

(i) 使用結構化之吸附劑 (structured adsorbent) 於氣體-固體接觸器，以最小化壓力降 (pressure drop) (與傳統填充床 (packed bed) 相比)；

(j) 基於吸附材料動力學 (adsorbent material kinetics) 選擇循環時間及循環步驟；以及

(k) 使用除了其他設備以外用了兩個串聯之 RC-TSA 單元的方法及裝置，其中第一 RC-TSA 單元清淨進料流至想要的產物純度而第二 RC-TSA 單元清淨來自第一單元之排出物以捕獲甲烷及保持高的烴回收率 (hydrocarbon recovery)；使用此系列設計可降低對於中孔隙填料 (mesopore filler) 之需要。

[0102] 本文提供之方法、裝置及系統可用於大型之氣體處理設備，例如處理高於每天 5 百萬標準立方呎 (MSCFD) 天然氣體之設備，例如高於 15 MSCFD、高於 25 MSCFD、高於 50 MSCFD、高於 100 MSCFD、高於 500 MSCFD、高於每天十億 (one billion) 標準立方呎 (BSCFD)、或高於 2 BSCFD。明確揭示之範圍包括以上列舉速率之任何組合，例如 15 至 500 MSCFD，50 至 100 MSCFD，或 25 至 50 MSCFD 等。

IV. 其他實施態樣

[0103] 本發明可另外地或作為選擇地包括一或多個以下實施態樣。

[0104] 實施態樣 1。吸附材料，包括多孔、固體核心

(其中該核心之體積吸附容量為小於該吸附材料體積之35%)，以及在核心上之至少一塗層，其中該至少一塗層具有高於100之相對於 CH_4 之對 CO_2 的動力學選擇率(kinetic selectivity)。

[0105] 實施態樣2。實施態樣1之吸附材料，其中核心及/或至少一塗層包含沸石。

[0106] 實施態樣3。實施態樣2之吸附材料，其中該沸石包含菱沸石(CHA)(例如Si-CHA、SAPO-34、AlPO-34、SSZ-13及其組合)。

[0107] 實施態樣4。實施態樣2之吸附材料，其中該沸石包含DDR(例如Sigma-1、ZSM-58及其組合)。

[0108] 實施態樣5。先前實施態樣中任一者之吸附材料，其中該核心包含Si-CHA，且該至少一塗層包含Sigma-1。

[0109] 實施態樣6。先前實施態樣中任一者之吸附材料，其中該至少一塗層及核心以塗層對核心之重量比例為約6:1至約30:1及/或約1:1而存在。

[0110] 實施態樣7。先前實施態樣中任一者之吸附材料，其中該吸附材料係平均粒徑為約2微米至約20微米之顆粒形式。

[0111] 實施態樣8。先前實施態樣中任一者之吸附材料，其中該核心/塗層組合係選自(CHA/Sigma-1)、(CHA/SiO₂ 氧化矽)、(ZSM-58/Sigma-1)、(CHA/ZSM-58)、(ZSM-5/UZM-19)、(CHA/AEI)、

及 (DDR/DOH) 所組成之群組。

[0112] 實施態樣 9。吸附材料，包括核心（其包含 CHA（例如 Si-CHA）），以及在該核心上之至少一塗層，其中該塗層包含 DDR（例如 Sigma-1）。

[0113] 實施態樣 10。實施態樣 9 之吸附材料，其中該核心之體積吸附容量為小於該吸附材料體積之 35%，及/或該至少一塗層具有高於 100 之相對於 CH₄ 之對 CO₂ 的動力學選擇率。

[0114] 實施態樣 11。用於擺盪吸附氣體分離方法單元之吸附接觸器，包括：a) 氣體入口端；以及 b) 氣體出口端；其中該氣體入口端及該氣體出口端藉由多個開放流道 (open flow channel) 而流體連接，其中該開放流道之表面由先前實施態樣中任一者之吸附材料構成。

[0115] 實施態樣 12。氣體分離方法，包括使包含至少一污染物之氣體混合物與實施態樣 1-9 中任一者之吸附材料接觸。

[0116] 實施態樣 13。實施態樣 12 之方法，其中該氣體混合物包含 CH₄ 且該至少一污染物為 CO₂、H₂O、H₂S、N₂、NO_x 及 SO_x。

[0117] 實施態樣 14。實施態樣 12 之方法，其中該氣體混合物包含烯烴及石蠟族氣體，且該至少一污染物為烯烴氣體 (olefinic gas)。

[0118] 實施態樣 15。實施態樣 12-13 中任一者之方法，其中該方法包括 PSA、TSA、PPSA、PTSA、

RCPSA、RCTSA、RC-PPSA 或 RC-PTSA。

[0119] 實施態樣 16。由進料氣體混合物選擇性分離 CO₂ 之方法，該方法包括：a) 使進料氣體混合物於吸附條件下與實施態樣 1-9 中任一者之吸附材料接觸；b) 使 CO₂ 被吸附入/至該吸附劑；c) 使吸附劑處於解吸附條件，從而使至少一部分所吸附之 CO₂ 被解吸附；以及 d) 收回富含 CO₂ 之產物流，其具有比該進料氣體混合物還高之 CO₂ 莫耳%。

[0120] 實施態樣 17。實施態樣 15 之方法，其中該進料氣體混合物包含 CH₄。

[0121] 實施態樣 18。實施態樣 1-10 中任一者之吸附材料，其中至少一塗層具有對於 CO₂ 之擴散係數 (diffusion coefficient) 為高於 1.0 e-13 或高於 1.0 e-11 (於周圍條件 (ambient condition) 下)。

實施例

[0122] 以下實施例僅用於說明，而絕非用以限制本揭示內容。

合成實施例

實施例 1-Si-CHA/Sigma-1 (CHA/DDR)

實施例 1A

[0123] 使用以下莫耳比例之 Ludox (HS-40)、氫氧化鈉、鋁酸鈉及 1-胺基金剛烷 (1-aminoadamantane) 作為結構導向劑 (structure directing agent) (SDA) 以製

備 Sigma-1 合成膠體： $\sim 58-60 \text{ SiO}_2$: Al_2O_3 : $\sim 3.3 \text{ Na}_2\text{O}$: $\sim 20 \text{ AN}$: $\sim 1457-2360 \text{ H}_2\text{O}$ 。特定而言，238.83 克之蒸餾水被加入燒杯，接著加入 1.7895 克之 NaOH 顆粒、2.0913 克之鋁酸鈉（ Al_2O_3 : 50-56%， Na_2O : 40-45%）、35.04 克之 1-胺基金剛烷及 102.27 克之 Ludox（HS-40）。於每次添加試劑後攪拌該混合物以產生膠體。

[0124] 使用 Si-CHA 晶體作為核心材料。於形成 Si-CHA 晶體時， $\sim 0.1 \text{ HCl}$: $\sim 0.5 \text{ HF}$: $\sim 0.5 \text{ SDAOH}$: SiO_2 : $\sim 3 \text{ H}_2\text{O}$ ，其中 SDA 為 N,N,N-三甲基-1-金剛烷銨（N,N,N-trimethyl-1-adamantammonium），係藉由添加 ~ 163.3 克之 25 重量% SDAOH 及 ~ 25 克之經沈澱氧化矽（Evonik - Sipernat 340）至乾淨塑料燒杯及攪拌 ~ 90 分鐘而製備。 ~ 13.8 克之 $\sim 10\%$ HCl 溶液被緩慢加入該塑料燒杯及多攪拌 ~ 10 分鐘。所得混合物被置於乾淨及經秤重（tared）不銹鋼盤（stainless steel tray），接著冷凍乾燥至 ~ 68.3 克之重量。以研鉢及杵將該乾燥膠體研磨成粉，接著添加 ~ 14 克之去離子水及以抹刀（spatula）混合。以 4 相等部分小心添加總量 ~ 7.9 克之 ~ 49 重量% HF，同時於每一次添加後以抹刀混合數分鐘。該混合物接著於 FlackTek SpeedMixer 中徹底均質化，移至 125 毫升有 TEFLON 襯裡之高壓釜，接著於靜態條件中於 $\sim 150^\circ\text{C}$ 下結晶 ~ 3 天。產物被回收及藉由真空過濾以去離子水洗滌，接著於 $\sim 115^\circ\text{C}$ 烘箱中乾燥，獲致約 6-22 微米尺寸之 Si-CHA 晶體。將膠體分入四個 125 毫升高壓釜杯中，且

以如下之量添加 Si-CHA 核心晶體：

杯 1:	90.00 克膠體		3.4027 克 Si-CHA
杯 2:	90.03 克膠體		3.4056 克 Si-CHA
杯 3:	90.04 克膠體		3.4082 克 Si-CHA
杯 4:	90.23 克膠體		3.4032 克 Si-CHA

[0125] 該高壓釜被密封及被放入滾筒烘箱 (tumbling oven) 中，於 180°C 為時 28 小時、40 RPM (於自生條件 (autogenous condition)) 。於反應器冷卻之後，固體被過濾及以蒸餾水洗滌，直到洗滌水 pH 等於蒸餾水之 pH 。該固體接著於 105–120°C 乾燥以形成材料 1A 。

[0126] 或者，一些此等材料 (材料 1A (i)) 係於攪拌之高壓釜 (圖 1) 而非滾筒烘箱中生長。

[0127] 對材料 1A 進行粉末 X 射線繞射 (XRD) (圖 2) ，顯示存在有 Si-CHA 與 Sigma-1 二相。在 Bruker D4 Endeavor 上取得 PXRD 圖形，及使用 Jade 程式鑑定晶相。取得材料 1A 之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像 (圖 3) ，其顯示塗覆有多個扁球體之菱面體晶體 (rhombohedral crystal) ，以及 Sigma-1 之獨立球狀晶體。在 Hitachi S-4500 及 Hitachi S-4700 上取得 SEM 影像。

[0128] 材料 1A 於 ~115°C 煅燒為時 ~1 小時，接著為 ~4 小時陡升至 ~540°C 。材料 1A 保持於 ~540°C 為時 ~4 小時，接著於 ~2 小時內冷卻至室溫 (~20–25°C) 。

實施例 1B

[0129] 以與實施例 1A 相同方式製備合成膠體，使用以下莫耳比例： ~ 60.35 SiO_2 : ~ 1 Al_2O_3 : ~ 3.33 Na_2O : ~ 20.54 AN: ~ 1478.71 H_2O 且 ~ 3.78 重量%之核心晶體被加入該膠體。該核心晶體為 ~ 15 微米尺寸。反應於自生條件中於 $\sim 180^\circ\text{C}$ 及 ~ 40 RPM 在滾筒烘箱中進行 ~ 28 小時，而獲得材料 1B。如圖 5 所示，材料 1B 之粉末 XRD 圖形顯示存在有 Si-CHA 與 Sigma-1 二相。該處理、煅燒及樣本之鑑別與實施例 1A 中者相同。

實施例 1C

[0130] 以與實施例 1A 相同方式製備合成膠體，使用以下莫耳比例： ~ 59.88 SiO_2 : ~ 1 Al_2O_3 : ~ 3.31 Na_2O : ~ 20.38 AN: ~ 1466.25 H_2O 及 ~ 9.73 重量%之核心晶體被加入該膠體。該核心晶體為 ~ 7 微米尺寸。反應於自生條件中於 $\sim 180^\circ\text{C}$ 及 ~ 40 RPM 在滾筒烘箱中進行 ~ 28 小時，而獲得材料 1C。如圖 6 所示，所製備材料 1C 之 SEM 影像顯示出塗覆有多個扁球體 (oblate spheroid) 之立方晶體 (cubic crystal)，此顯示有在該核心晶體上之新生長。該處理、煅燒及樣本之鑑別與實施例 1A 中者相同。

實施例 1D

[0131] 以與實施例 1A 相同方式製備合成膠體，使用以下莫耳比例： ~ 59.54 SiO_2 : ~ 1 Al_2O_3 : ~ 3.35 Na_2O :

~20.25 AN: ~1457.24 H₂O，及~4.20 重量%之核心晶體被加入該膠體。該核心晶體為~18 微米尺寸。反應於自生條件中於~180°C 及~40 RPM 在滾筒烘箱中進行~28 小時，而獲得材料 1D。如圖 7 所示，材料 1D 之 FIB-SEM 影像顯示該 Sigma-1 塗層/外殼建構該 Si-CHA 晶體核心。如圖 8 所示，對材料 1D 進行 EDS 之後，於 Si-CHA 核心處取得之光譜 2 不包含鋁，而於塗層處取得之光譜 3 顯示有鋁存在；因此，顯示於一晶體中存在有二不同之晶相。該處理、煅燒、及樣本之鑑別與實施例 1A 中者相同。

實施例 2: Si-CHA/非晶質 SiO₂

[0132] Si-CHA 被如下述塗覆非晶質 SiO₂：289.1 毫克之 Ludox (AS-40) 被加入燒杯中。蒸餾水 (779.5 毫克) 被加入該 Ludox 並混合。Si-CHA (1.0007 克) 被加入該 Ludox/水混合物及徹底攪拌。此混合物於室溫中置於空氣中整夜以乾燥。該混合物以 1 小時陡升至 115°C 而煅燒，接著保持於 115°C 1 小時。接著以 4 小時升溫至 540°C 及保持於 540°C 為時 4 小時。該樣本接著於 2 小時內冷卻至 25°C 而獲得材料 2。圖 9 顯示材料 2 之 SEM 影像。

實施例 3: ZSM-58/Sigma-1 (DDR/DDR)

[0133] Sigma-1 合成膠體係藉由添加 120.37 克之蒸餾水、510 毫克之 NaOH、600 毫克之 NaAlO₂、9.93 克之

1-胺基金剛烷、28.58 克之 Ludox (HS-40)、及 10.0 克之 ZSM-58 至 300 毫升攪拌中之高壓釜中而製備。ZSM-58 晶體具有平滑表面且以相似於美國專利公開案號 2015/0182947 中揭示之配方製造，其之教示在此被併入作為參考資料。反應於自生條件中於 180°C 及 500 RPM 進行 28 小時而獲得材料 3。洗滌、過濾及乾燥步驟與以上實施例 1A 中者相同。圖 10 中材料 3 之 PXRD 圖形顯示 ZSM-58/Sigma-1 圖形於底部、ZSM-58 圖形於中部，及 Sigma-1 圖形於頂部。所有圖形為一致的，因為其代表 DDR 架構結構。

[0134] 於此情況中，SEM 影像對於鑑別該二相為重要的。於圖 11 (下圖) 中材料 3 之 SEM 影像顯示大曲棍球圓盤 (hockey puck) 狀晶體，具有粗糙表面塗層及具小扁球體 (small oblate spheroid) 之區域。該小扁球體為於使用 1-胺基金剛烷作為其 SDA 之合成中所產生之過量 Sigma-1 晶體。

實施例 4: ZSM-5/UZM-19 (MFI/CDO)

[0135] 試劑依以下順序被加入燒杯中：1.13 份去離子水；1.0 份氧化矽 (Ludox™ AS-40)；0.360 份溴化四丙銨 (tetrapropylammonium Br)，(50 重量%溶液)；0.0021 份 MFI 晶種；0.0300 份氫氧化鈉 (~50 重量%溶液)；0.00472 份鋁酸鈉 (得自 Southern Ionics，43 重量%)。反應物膠體在經攪拌之高壓釜中於 150°C 結晶為時

24 小時而產生 ZSM-5 晶體。

[0136] 當 ZSM-5 被加入具有 1 SiO₂: 0.15 NaCl: 0.26 丁基雙(三甲基)二銨(OH)₂ (butamethonium (OH)₂): 126.81 H₂O 之莫耳比例之 UZM-19 膠體，所得晶體顯示具有核心外殼結構之證據。反應於靜態條件中於 165°C 進行 10 天而獲得材料 4。材料 4 以 PXRD 圖形(圖 12)及 SEM 影像(圖 13)顯示。該 PXRD 圖形及 SEM 影像皆顯示 MFI 及 CDO 相之存在。在核心 ZSM-5 晶體上可見到塗層。

實施例 5: Si-CHA/SSZ-39 (CHA/AEI)

[0137] SSZ-39 膠係藉由添加 4.3714 克之 N,N-二乙基-順-2,6-二甲基哌啶鎘氫氧化物 (N,N-diethyl-cis-2,6-dimethylpiperidium hydroxide) 至 TEFLON 杯而製備。蒸餾水 (5.213 克)、247 毫克之 NaOH、5.2627 克之矽酸鈉溶液 (28.2% SiO₂, 9.26% Na₂O, 62.54% H₂O)、160.5 毫克之 EZ-190 (FAU, Ultra Stable Y: 60.2% SiO₂, 17.2% Al₂O₃, 0.06% Na, 22.54% H₂O)、及 1.0559 克之 Si-CHA 核心固體被加入該 TEFLON 杯。該杯及其內容物被置於高壓釜中及於 135°C 滾筒烘箱中以 40 RPM 反應為時 5 天。所得固體以如前述之以上實施例 1A 中方式洗滌及過濾而獲得材料 5。材料 5 之 PXRD 圖形(圖 14)及 SEM 影像(圖 15)皆顯示存在有 CHA 及 AEI 相。SEM 影像顯示具有表面 SSZ-39 塗層之 CHA 之菱面體形態。

實施例 6: ZSM-58/ Dodecasil 1H (DDR/DOH)

[0138] 5 個 DOH 膠體係藉由添加 81.82 克之蒸餾水、850 毫克之 50% NaOH、2.34 克之氯甲基托品 (methyltropinium chloride)、及 11.50 克之 Ludox (HS-40) 而製備。該膠體被攪拌整夜。未煨燒之 ZSM-58 (10 克) 被加入於 5 個 TEFLON 杯之每一者中之經分解膠體 (digested gel)。各杯接著被裝載入 125 毫升高壓釜及於 160°C 反應分別為時 14、28、42、56、及 70 小時而分別獲得材料 6A、6B、6C、6D 及 6E。所有 5 個反應之 PXRD 顯示 ZSM-58 及 DOH 二相。材料 6A 之 PXRD 圖形示於圖 16 中。SEM 影像皆顯示塗覆有 Sigma-1 之 ZSM-58 晶體，如圖 17 中所見。未塗覆之 ZSM-58 可見於圖 11 (上圖) 中。

實施例 7-CO₂ 容量

[0139] 純 CHA 及核心-外殼 Si-CHA/DDR 材料 1A、1B、1C 及 1D 之 CO₂ 容量係使用體積吸附裝置 (volumetric adsorption apparatus) 測量。CO₂ 之高壓吸附等溫線 (high pressure adsorption isotherm) 係於 ~30°C 及 ~50°C 測量。等溫線係使用以下公式由過量 N_{ex} 校正至絕對 N_{abs} 吸附：

$$N_{abs} = N_{ex} + \rho * V_{mi} \quad (1)$$

其中 ρ 為氣體密度， V_{mi} 為材料之微孔體積

(micropore volume)。純 Si-CHA 及純 DDR 之孔體積係由 N_2 吸附測量 (N_2 adsorption measurement) 分別測定為 $0.3 \text{ cm}^3/\text{克}$ 及 $0.17 \text{ cm}^3/\text{克}$ 。該核心-外殼材料 (core-shell material) 之微孔體積係基於由 SEM 影像法獲得之外殼及核心厚度計算。擺盪容量 (swing capacity) 被評估為在 ~ 10 巴與 ~ 1 巴之間吸附量之差。材料 1D 及純 Si-CHA 晶體於 $\sim 30^\circ\text{C}$ 之 CO_2 等溫線係示於圖 18。材料 1D 及純 Si-CHA 晶體於 $\sim 50^\circ\text{C}$ 之 CO_2 等溫線係示於圖 19。亦示出預測之氧化矽 CHA 等溫線。

[0140] 使用 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 模擬法預測純氧化矽 CHA 及 DDR 之吸附等溫線。 CO_2 分子之分子模式 (molecular model) 取自 J.J. Potoff, J.I. Siepmann, *AIChE Journal*, 47 (2001), 1676。使用與沸石架構之交互作用，如敘述於 O. Talu, A.L. Myers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 187–88 (2001) 83 中者，使用 Lorentz-Berthelot 結合法則。沸石架構上之電荷為 Si (+2) 及 O (-1)。所預測氧化矽 CHA 等溫線與優異者極為符合。如圖 18 及 19 所示，材料 1D 比純 Si-CHA 具有較低吸附容量，這是由於與氧化矽 CHA 相較下，DDR 外殼之吸附容量較低，但比純氧化矽 DDR 有顯著較高之吸附容量。此證實與純氧化矽 DDR 相比，所合成之核心-外殼材料具有顯著增進之吸附容量。

實施例 8: 擴散性 (Diffusivity)

[0141] 進行擴散性測量以測定於母質 (parent) 及核心-外殼材料中 CH_4 及 CO_2 之運送擴散係數 (transport diffusion coefficient) 。藉由零長層析法 (Zero Length Chromatography) (ZLC) 、頻率響應 (Frequency Response) (FR) 、以及藉由使用小管柱之突破點測量 (breakthrough measurement) ，獲得 CH_4 擴散性。測量擴散性之技術敘述於 (例如) J. Karger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, "Diffusion in Nanoporous Materials", Wiley-WCH, 2012 中。ZLC 測量值在約 7 至 30 毫克之樣本被裝載入樣本小室及參考小室。樣本於流速~10 毫升/分鐘之~100%氦氣流中於~200°C 脫氣~2 小時，以由該樣本移除物理吸附之水。隨後，該樣本於~30°C 被曝露至~10%甲烷於氦氣中之流 (~10 毫升/分鐘) ~1-2 小時。在此期間吸附物甲烷被該樣本吸附。樣本列 (sample line) 中總壓力被穩定於~1.70 巴 (~10 psig) ，且樣本與參考列 (reference line) 間之壓力差被降低至~1 毫巴。在 ZLC 實驗期間之甲烷濃度係藉由質譜法 ($m/e \approx 16$) 偵測。當轉換至樣本列中之氦氣流，甲烷係從樣本列及樣本小室沖洗，導致由質譜儀偵測之甲烷訊號衰退 (decline) 。甲烷訊號於第一閥轉換 (first valve switch) 之後約 5 分鐘內達到基線 (baseline) 。方程式 1 敘述作為參數 L 、 β 、 D 及 R 之函數之 $c(t) / c(0)$ 間的關係：

$$\ln\left(\frac{c(t)}{c_0}\right) = \ln\left(2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_n^2 Dt / R^2)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]}\right) \quad (2)$$

其中 $c(t)$ 代表於時間 t 之吸附物濃度； $c(0)$ 代表吸附物之初始濃度； D 代表吸附物之擴散性； R 代表晶體半徑；及 β_n 由以下基礎 (root) 得出

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (3)$$

及參數 L 被定義為：

$$L = \frac{FR^2}{3KVD} \quad (4)$$

其中 F 代表吸附物氣體之流速； K 代表 Henry's 常數； V 代表樣本體積；且 D 與 R 為與方程式 2 中者相同。方程式 2 及 3 係使用 MATLAB 而數字性解出，且 L 與 D/R^2 之值由實驗曲線之最小二乘擬合 (least square fit) 獲得。

[0142] 在 ZLC 技術之變化體 (variation) (其中使樣本飽和之時間比擴散時間短或與其相當) 中，必須使用不同之數學模式。延伸之方程式敘述於 (例如) S. Brandani and D.M. Ruthven, "Analysis of ZLC Desorption Curves for Gaseous Systems", *Adsorption* 2, 133-43 (1996) 中。

[0143] ZLC 技術之另一變化體中，吸收曲線 (uptake curve)，而非解吸附曲線 (desorption curve)，可被分析。於此情況中，使用以下之質量平衡方程式 (mass-balance equation)，吸收 c/c_0 曲線被轉成被樣本吸附之量 q/q_0 ：

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\int_0^t (1 - c/c_0) dt}{\int_0^{\infty} (1 - c/c_0) dt} \quad (5)$$

該吸收曲線可使用已知用於分析吸附量 (adsorption uptake) 之方法分析，例如敘述於 J. Karger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, “Diffusion in Nanoporous Materials”, Wiley-WCH, 2012 中者。尤其，對於微孔擴散方法 (micropore diffusion process)，該量 (uptake) 為與 \sqrt{t} 成比例。

[0144] 對於快速 CO₂ 擴散性測量 (fast CO₂ diffusivity measurement)，吾人使用色層分析法突破點技術 (chromatographic breakthrough technique) 之變化體。此測量於周圍條件中進行，亦即在 25-40°C 及低濃度中——亦即低於 25%飽和容量或低於 50% 飽和容量 (saturation capacity)。於這些測量中，少量樣本被置於約~1 cm 長度之吸附床中。使用能快速取得數據之質譜儀以收集流出物濃度。突破曲線 (breakthrough profile) 顯示以毫秒時間規模之快速平衡。可使用動差法 (method of moment) (參見例如) J. Karger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, “Diffusion in Nanoporous Materials”, Wiley-WCH, 2012.) 以由此色層分析測量取得質傳阻力 (mass transfer resistance)。該分析顯示微孔阻力 (micropore resistance) 為主要之機制，於此等實驗條件中其軸向分散 (axial dispersion) 為可忽略的。於此等條件中取得擴散性之一方法為所謂之“長柱”逼近法 (“long-column” approximation)。

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\xi - \tau}{2\sqrt{\xi}} \right) \quad (6)$$

$$\text{其參數 } \xi = \frac{15D}{R^2} \frac{Kz}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right), \quad \tau = \frac{15D}{R^2} (t - z/v) \quad (7)$$

其中 v 為氣體速率 (gas velocity)， ε 為床孔隙度 (bed porosity)，及 z 為沿該床之距離。

[0145] 測量動力學擴散係數 (kinetic diffusion coefficient) 之頻率響應技術 (Frequency Response technique) 已被 Reyes 等人敘述於 "Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids", *J. Phys. Chem. B.* 101, pages 614–22, 1997 中。於此技術中，樣本小室 (sample cell) 受到體積上之小週期性調節 (small periodic modulation)，其改變壓力及導致於樣本中之吸附/解吸附程序。掃瞄一範圍之頻率，及根據響應函數 (response function) 監測系統之響應。CH₄ 吸附之動力學已假設微孔擴散阻力模式 (micropore diffusional resistance model) 而導出。

[0146] 以下之表 1 示出純 DDR 及 CHA 及該核心/外殼材料之擴散性及選擇率數據。

表 1. DDR 及 CHA 核心/外殼材料之擴散性及選擇率

材料 (核心/外殼)	材料	晶體尺寸	CO ₂ 吸附, 於 10 bar、30°C (mmol/g)	CO ₂ 擴散 D CO ₂ (m ² /s)	CH ₄ 擴散 D CH ₄ (m ² /s)	D CO ₂ + D CH ₄
Si-DDR	母質	17	2.5	4.8e-10	8.9e-13	540
Si-DDR/sigma-1	核心/外殼	17		2.3e-10	1.5e-13	1530
Si/CHA	母質	20	4.85	8.2e-10	1.7e-11	50
Sigma-1	純	8		>1.0e-10	1.0e-13	>1000
Sigma-1	純	4		>1.0e-11	1.8e-13	>200
Si-CHA/ sigma-1 (材料 1C)	核心/外殼	9	3	1.9e-10	7.4e-13	270
Si-CHA/ sigma-1 (材料 1C)	核心/外殼	9	3.6	1.4e-10	6.0e-13	230
Si-CHA/ sigma-1 (材料 1D)	核心/外殼	20	4.0	6.9e-10	1.9e-12	360
Si-CHA/ sigma-1 (材料 1D)	核心/外殼	20	3.3	3.1e-10	2.0e-12	160

[0147] 如表 1 所示，Si-DDR/sigma-1 核心-外殼材料比純 Si-DDR 具有較高之 CO₂/CH₄ 動力學選擇率。Si-CHA/sigma-1 核心/外殼材料亦比純 Si-CHA 具有較高之 CO₂/CH₄ 動力學選擇率。尤其，與母質 Si-DDR 材料相比，Si-DDR/sigma-1 材料之動力學選擇率增高大約三倍。與母質 Si-CHA 相比，核心-外殼 Si-CHA/sigma-1 材料之動力學選擇率增高大約 3-7 倍。

[0148] 係提供例示實施態樣使本揭示內容為完全的，且充分將其範疇傳達予熟習此技術之人士。提出許多具體細節例如具體組份、裝置及方法之實例，以供對本揭示內容之實施態樣的充分了解。對於熟習此技術之人士而言顯然具體細節可不需採、例示實施態樣得以許多不同形式實現、及其不應被認為用以限制本揭示內容之範疇。於一些例示實施態樣中，已知之方法、已知之裝置結構、及已知之技術並未詳細敘述。

I670115

發明摘要

※申請案號：104142512

※申請日：104年12月17日

※IPC分類：

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01D 53/047 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

吸附材料及使用方法

Adsorbent materials and methods of use

【中文】

在此提供吸附材料，其包括核心例如 CHA，以及至少一塗層例如 DDR。在此亦提供使用該吸附材料之吸附接觸器及氣體分離方法。

【英文】

Adsorbent materials comprising a core, for example CHA, and at least one coating, for example DDR, are provided herein. Adsorbent contactors and gas separation processes using the adsorbent materials are also provided herein.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(2)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

申請專利範圍

1. 一種吸附材料，包括
多孔、固體核心，其中，該核心之體積吸附容量為小於該吸附材料的體積之 35%，以及
在該核心上之至少一塗層，其中，該至少一塗層具有高於 10 之相對於 CH₄ 之對 CO₂ 的動力學選擇率（kinetic selectivity）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心包含沸石。
3. 如申請專利範圍第 2 項之吸附材料，其中，該沸石包含菱沸石（CHA）。
4. 如申請專利範圍第 3 項之吸附材料，其中，CHA 係選自 Si-CHA、SAPO-34、AlPO-34、SSZ-13 及其組合所組成之群組。
5. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該至少一塗層包含沸石。
6. 如申請專利範圍第 5 項之吸附材料，其中，該沸石包含 DDR。
7. 如申請專利範圍第 6 項之吸附材料，其中，DDR 係選自 Sigma-1、ZSM-58 及其組合所組成之群組。
8. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心包含 Si-CHA 且該至少一塗層包含 Sigma-1。
9. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該至少一塗層及該核心係以約 6:1 至約 30:1 之塗層對核心之重

量比例存在。

10. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該至少一塗層及該核心係以約 1:1 之塗層對核心之重量比例存在。

11. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該吸附材料為具有約 2 微米至約 20 微米之平均粒徑的顆粒之形式。

12. 一種吸附材料，包括
包含 CHA 之核心，以及在該核心上之至少一塗層，
其中，該塗層包含 DDR。

13. 如申請專利範圍第 12 項之吸附材料，其中，該核心之體積吸附容量為小於該吸附材料的體積之 35%。

14. 如申請專利範圍第 12 項之吸附材料，其中，該至少一塗層具有高於 50 之相對於 CH₄ 之對 CO₂ 的動力學選擇率。

15. 如申請專利範圍第 12 項之吸附材料，其中，
CHA 為 Si-CHA，且 DDR 為 Sigma-1。

16. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心為 CHA，且該塗層為 Sigma-1。

17. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心為 CHA，且該塗層為 SiO₂ 氧化矽。

18. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心為 ZSM-58，且該塗層為 Sigma-1。

19. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核

心為 CHA，且該塗層為 ZSM-58。

20. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心為 ZSM-5，且該塗層為 UZM-19。

21. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心為 CHA，且該塗層為 AEI。

22. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該核心為 DDR，且該塗層為 DOH。

23. 一種用於擺盪吸附氣體分離方法單元 (swing adsorption gas separation process unit) 之吸附接觸器 (adsorbent contactor)，包括：a) 氣體入口端；以及 b) 氣體出口端；其中，該氣體入口端及該氣體出口端藉由多個開放流道 (open flow channel) 而流體連接，其中，該開放流道之表面由申請專利範圍第 1 項之吸附材料構成。

24. 一種氣體分離方法，包括使包含至少一污染物之氣體混合物與申請專利範圍第 1 項之吸附材料接觸。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中，該氣體混合物包含 CH_4 ，且該至少一污染物為 CO_2 、 N_2 、 H_2O 、 H_2S 、 NO_x 及 SO_x 。

26. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中，該氣體混合物包含烯烴及石蠟族氣體，且該至少一污染物為烯烴氣體 (olefinic gas)。

27. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中，該方法包括 PSA、TSA、PPSA、PTSA、RCPSA、RCTSA、RC-

PPSA 或 RC-PTSA。

28. 一種用於由進料氣體混合物選擇性分離 CO₂ 之方法，該方法包括：

a) 使該進料氣體混合物於吸附條件下與申請專利範圍第 1 項之吸附材料接觸；

b) 使 CO₂ 吸附入/至吸附劑；

c) 使吸附劑處於解吸附條件，從而使至少一部分所吸附之 CO₂ 被解吸附；以及

d) 收回富含 CO₂ 之產物流，其具有比該進料氣體混合物還高之 CO₂ 莫耳%。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中，該進料氣體混合物包含 CH₄。

30. 如申請專利範圍第 1 項之吸附材料，其中，該至少一塗層具有於周圍條件中之對 CO₂ 的擴散係數為高於 1.0 e-13。

31. 如申請專利範圍第 30 項之吸附材料，其中，該至少一塗層具有於周圍條件中之對 CO₂ 的擴散係數為高於 1.0 e-11。