

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 615**

51 Int. Cl.:
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 71/00 (2006.01)
B01J 20/00 (2006.01)
C01B 39/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09713512 .3**
96 Fecha de presentación: **20.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2249947**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **SEPARACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO DE NITRÓGENO USANDO MATERIALES CON ESTRUCTURA DE IMIDAZOLATO ZEOLÍTICA.**

30 Prioridad:
21.02.2008 US 66551
23.01.2009 US 321751

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.03.2012

73 Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East P.O. Box 900
Annandale NJ 08801-0900, US

72 Inventor/es:
REYES, Sebastian, C.;
NI, Zheng;
PAUR, Charanjit, S.;
KORTUNOV, Pavel;
ZENGEL, John y
DECKMAN, Harry, W.

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 376 615 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Separación de dióxido de carbono de nitrógeno usando materiales con estructura de imidazolato zeolítica.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a la separación selectiva de dióxido de carbono ("CO₂") de nitrógeno ("N₂") en corrientes que contienen tanto dióxido de carbono como nitrógeno utilizando un material de estructura de imidazolato zeolítica ("ZIF"). Preferiblemente, la corriente a separar se alimenta al presente procedimiento en una fase sustancialmente gaseosa. En realizaciones preferidas, la actual invención se utiliza en un procedimiento para separar dióxido de carbono de corrientes de gas de combustión (por ejemplo, gas de escape) preferiblemente para el secuestro de al menos una porción del dióxido de carbono producido en procedimientos de combustión.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La separación de gases es un procedimiento importante utilizado en diversas industrias, particularmente en la producción de combustibles, productos químicos, productos petroquímicos y productos de especialidad. Una separación de gases se puede lograr mediante una variedad de métodos que, ayudados por calor, sólidos, u otros medios, explotan generalmente las diferencias en las propiedades físicas y/o químicas de los componentes a separar. Por ejemplo, la separación de gases se puede lograr mediante licuefacción parcial o utilizando un material adsorbente sólido que retiene o adsorbe preferentemente un componente más fácilmente adsorbido con relación a un componente menos fácilmente adsorbido de la mezcla gaseosa, o mediante otras varias técnicas de separación de gases conocidas en la industria. Uno de tales procedimientos de separación de gases comercialmente puesto en práctica es la adsorción por variación de presión ("PSA"). Los procedimientos de PSA, cuando funcionan en ciertas condiciones, permiten que se adsorba preferentemente un componente o componentes selectivos en una mezcla gaseosa dentro de la estructura de poros de los materiales adsorbentes porosos con relación a un segundo componente o componentes en la mezcla gaseosa. La cantidad total adsorbida de cada componente en el material (es decir, la capacidad de adsorción) y la selectividad de la adsorción para un componente específico con respecto a otro componente se pueden mejorar a menudo haciendo funcionar el procedimiento en condiciones específicas de presión y temperatura, puesto que tanto la presión como la temperatura influyen en la carga de adsorción de los componentes en un grado diferente. La eficiencia del procedimiento de PSA se puede mejorar adicionalmente mediante la implementación de etapas de procesamiento, tal como el uso de una corriente o corrientes de purga que tienen una composición óptimamente escogida, presiones y temperaturas. Sin embargo, relativamente pocos materiales adsorbentes tienen selectividades de separación, capacidades de adsorción y otras propiedades beneficiosas (tales como inercia química y física, y durabilidad) para que sean capaces de funcionar como adsorbentes comercialmente viables y costosamente eficientes en un procedimiento de PSA.

Algunos materiales adsorbentes son capaces de adsorber una mayor cantidad de un componente que de otro componente en ciertas condiciones. Ciertos componentes no se pueden adsorber selectivamente, o no se pueden adsorber en un nivel aceptable que condujese a un procedimiento económicamente viable. Sin embargo, si existen diferencias considerables en las propiedades de adsorción para componentes selectivos en un material adsorbente, los procedimientos de PSA se pueden usar para separar efectivamente ciertos gases componentes de una mezcla. Por ejemplo, si una mezcla gaseosa, tal como aire, se hace pasar a cierta presión y temperatura a través de una vasija que contiene un material adsorbente que adsorbe selectivamente más oxígeno que nitrógeno, al menos una porción del oxígeno contenido en la corriente de alimentación permanecerá en el adsorbente, y el gas que sale de la vasija estará enriquecido en nitrógeno. Cuando el lecho alcanza una fracción seleccionada de su capacidad total para adsorber oxígeno, se puede regenerar mediante diversas técnicas de variación de presión, liberando de ese modo el oxígeno adsorbido (y cualesquiera otros componentes gaseosos asociados), que entonces puede ser capturado y aislado como una corriente de producto separada. El material adsorbente que ahora se ha "desorbido" del oxígeno se puede reusar entonces, y las diversas etapas del ciclo del procedimiento de PSA se repiten para permitir un funcionamiento continuo.

Sin embargo, los materiales adecuados que discriminan específicamente entre gases difíciles de separar de una manera tanto eficiente como efectiva (esto es, los materiales que tienen tanto una elevada selectividad de separación como una elevada capacidad de adsorción) no se encuentran fácilmente. Adicionalmente, muchos materiales adsorbentes conocidos en la técnica no se abrazan bien a los componentes adicionales en las corrientes, o son incapaces de soportar las rigurosas condiciones de presión y/o temperatura, incluyendo condiciones cíclicas, requeridas por los procedimientos. Por lo tanto, los materiales adsorbentes comercialmente adecuados, y de forma más importante comercialmente valiosos, no están muy fácilmente disponibles. Los investigadores en la industria buscan continuamente materiales adsorbentes, configuraciones del procedimiento, condiciones de funcionamiento mejorados para hacer estos procedimientos de separación económicamente viables.

55 En la patente U.S. n° 3.430.418 se encuentra una enseñanza anterior de un procedimiento de PSA que tiene un sistema de múltiples lechos, en la que se describe un sistema que tiene al menos 4 lechos. Esta patente '418 describe una secuencia de procesamiento de PSA cíclica que incluye, en cada lecho: (1) una adsorción a mayor

presión, con liberación de efluente de producto desde el extremo de producto el lecho; (2) la despresurización en cocorriente hasta una presión intermedia, con liberación de gas de espacio libre desde su extremo de producto; (3) la despresurización en contracorriente hasta una menor presión; (4) la purga; y (5) la represurización. El gas de espacio libre, liberado durante la etapa de despresurización en cocorriente, se emplea habitualmente con fines de
5 igualación de la presión, y para proporcionar gas de purga a un lecho a su presión de desorción más baja. En la patente U.S. nº 3.738.087 se describen otros procedimientos de PSA convencionales usando tres lechos sorbentes.

Otro procedimiento de separación de gases industrialmente importante es la adsorción por variación de temperatura (“TSA”). Los procedimientos de TSA, cuando se hacen funcionar a ciertas condiciones de presión y temperatura, permiten que se adsorban selectivamente algunos componentes con relación a otros en la estructura de poros de un
10 material adsorbente. En este procedimiento, una corriente que contiene los componentes a separar fluye a través de un material adsorbente, en el que uno o más de los componentes se adsorben selectivamente con respecto a otro componente o componentes. Durante este “paso” o “etapa” de adsorción del procedimiento de TSA, se obtiene una corriente de efluente, reducida en concentración del componente o componentes adsorbidos selectivamente. En este procedimiento, después de que el material adsorbente ha adsorbido una cierta cantidad del componente o
15 componentes deseados, se incrementa la temperatura del adsorbente, y se libera el componente o componentes adsorbidos selectivamente o se desorben de los materiales adsorbentes y se pueden recoger, separados de la corriente de efluente, en esta etapa del ciclo global del procedimiento de TSA. Variando cíclicamente la temperatura de los lechos adsorbentes, se pueden usar procedimientos de TSA para separar componentes en una mezcla cuando se usa con un adsorbente que adsorbe selectivamente uno o más de los componentes de la corriente en la
20 mezcla de alimentación con relación a uno o más componentes diferentes de la corriente comprendidos en la mezcla de alimentación.

Los procedimientos de PSA y TSA no necesitan ser mutuamente excluyentes. Se puede utilizar un procedimiento combinado de PSA/TSA, por ejemplo incrementando la temperatura de los materiales adsorbentes durante la etapa de purga de menor presión de un procedimiento de PSA convencional, para mejorar la desorción del componente o
25 componentes adsorbidos selectivamente en el procedimiento. La temperatura del lecho se puede reducir entonces (o se puede dejar que se reduzca) durante la porción de adsorción del ciclo de PSA, para mejorar las características de adsorción y/o la capacidad de adsorción del material.

Además de usar presión y temperatura para regenerar el lecho de adsorción, el adsorbente se puede regenerar con una purga que se hace fluir a través del lecho adsorbente de manera que desplaza las moléculas adsorbidas desde
30 el adsorbente. Los procedimientos que se llevan a cabo con este tipo de técnica de regeneración del adsorbente se denominan a menudo procedimientos de desplazamiento mediante purga con presión parcial (“PPSA”). Los procedimientos tales como PSA, TSA, desplazamiento mediante purga, y sus combinaciones, se denominan como procedimientos de adsorción por variación. Estos procedimientos de adsorción por variación se pueden llevar a cabo con ciclos rápidos (es decir, ciclos de corta duración), en cuyo caso se denominan como tecnologías de adsorción
35 por variación térmica de ciclo rápido (RCTSA), adsorción por variación de presión de ciclo rápido (RCPSA), y adsorción mediante desplazamiento por purga o mediante variación de presión parcial de ciclo rápido (RCPPSA).

Adicionalmente, se pueden usar procedimientos de separación por membranas, para la separación de componentes gaseosos en una mezcla. En un procedimiento de separación por membranas, uno o más componentes de la corriente mixta entra en contacto con un lado de un material de membrana, y una porción de la corriente mixta permea a través de la membrana y se recupera desde el otro lado del material de membrana como una corriente de
40 “permeado”. En este procedimiento, la corriente de permeado tiene una mayor concentración (en % en moles, % en peso, o % en volumen, como redefine mediante el procedimiento) de un componente seleccionado que la corriente mixta que entra inicialmente en contacto con la membrana. También se obtiene una corriente de “retenido” a partir del primer lado de la membrana, que tiene una concentración (en % en moles, % en peso o % en volumen, como se define mediante el procedimiento) de un componente seleccionado menor que la corriente mixta que inicialmente
45 entra en contacto con la membrana. De esta manera, se obtiene una separación de los componentes, dando como resultado un valor para las dos corrientes separadas (es decir, las corrientes de retenido y de permeado) mayor que la corriente mixta original que se alimenta al procedimiento de separación por membranas. Las condiciones físicas en el lado del permeado de la membrana (por ejemplo, condiciones de presión, temperatura y purga) se escogen de
50 manera que exista un gradiente de potencial químico a través de la membrana que sea favorable para dirigir el componente seleccionado desde el lado de la alimentación al lado del permeado de la membrana.

Existe una necesidad en la técnica de procedimientos mejorados de adsorción por variación y de membrana que utilicen materiales adsorbentes para la separación selectiva de componentes de una corriente gaseosa. En particular, existe la necesidad en la técnica de procedimientos mejorados de adsorción por variación y de membrana
55 que utilicen materiales adsorbentes para la separación selectiva y la eliminación de dióxido de carbono de nitrógeno en corrientes que contengan tanto dióxido de carbono como nitrógeno.

La Publicación de Patente de los Estados Unidos de América nº US2007/0202038A1 describe una familia de materiales que se denominarán aquí como materiales de estructuras de imidazolato zeolíticas (o “ZIF”s). Esta publicación describe con detalle la síntesis y la caracterización estructural y de volumen de poros de diversos

materiales ZIP. Incluye la caracterización de fisorción a baja temperatura N₂ y H₂ a 77K y Ar a 87K de estructuras ZIF seleccionadas, pero no describe propiedades de adsorción de estos materiales en condiciones de presión y temperatura que serían relevantes para procedimientos de separación de gases de hidrocarburos de interés en aplicaciones industriales.

5 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención es un procedimiento de separación que utiliza materiales que contienen ZIF para separar de forma efectiva dióxido de carbono, CO₂, de nitrógeno, N₂, en corrientes de alimentación del procedimiento que comprenden ambos componentes.

10 Según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para separar CO₂ de una corriente de alimentación del procedimiento, que comprende:

a) poner en contacto un lecho adsorbente, compuesto de un material de estructura de imidazolato zeolítica, con una corriente de alimentación del procedimiento que comprende CO₂ y N₂ a una primera presión y una primera temperatura;

b) adsorber al menos una porción del CO₂ en el lecho adsorbente;

15 c) producir una corriente de producto baja en CO₂, en el que la corriente de producto baja en CO₂ tiene una menor concentración de CO₂ en % en volumen que la corriente de alimentación del procedimiento; y

d) producir una corriente de producto rica en CO₂ a una segunda presión y una segunda temperatura, en el que la corriente de producto rica en CO₂ tiene una concentración de CO₂ en % en volumen mayor que la corriente de alimentación del procedimiento;

20 en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica tiene una estructura de armazón en la que cada vértice de la estructura de armazón comprende unión metálico individual, y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón está enlazado mediante átomos de nitrógeno de un anión de imidazolato o su derivado.

25 Según otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para separar CO₂ de una corriente de alimentación del procedimiento que comprende:

a) poner en contacto un primer lado de una membrana compuesta de un material de estructura de imidazolato zeolítica con una corriente de alimentación del procedimiento que comprende CO₂ y N₂ a una primera presión y una primera temperatura;

30 b) recuperar una primera corriente de permeado desde un segundo lado de la membrana a una segunda presión y una segunda temperatura, en el que la primera corriente de permeado consiste en componentes que permean selectivamente a través de la membrana, y la primera corriente de permeado tiene una concentración de CO₂ en % en volumen mayor que la corriente de alimentación del procedimiento; y

c) recuperar una primera corriente de retenido;

35 en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica tiene una estructura de armazón en la que cada vértice de la estructura de armazón comprende un único ión metálico, y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón está enlazado mediante átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado.

En otras realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento comprende un gas de combustión, un gas residual del regenerador de FCC, o un gas producido sintéticamente.

40 El material de estructura de imidazolato zeolítica selecciona ZIF-9, ZIF-1, ZIF-7, ZIF-11, y ZIF-8.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

45 La FIGURA 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-7, sintetizada como tal, e intercambiada con acetonitrilo, del Ejemplo 1 aquí. También se muestra en la figura el patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de varillas verticales en la figura) para ZIF-7 basado en la estructura de cristal único de ZIF-7 dado a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí.

La FIGURA 2 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA"s) para las muestras de ZIF-7, una sintetizada como tal y la otra intercambiada con acetonitrilo, del Ejemplo 1 aquí.

La FIGURA 3 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-9, sintetizada como tal, e intercambiada con acetonitrilo, del Ejemplo 2 aquí. También se muestra en la figura el

patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de varillas verticales en la figura) para ZIF-9 basado en la estructura de cristal único de ZIF-9 dada a conocer en la “Referencia de Park” como se cita aquí.

La FIGURA 4 muestra los análisis termogravimétricos (“TGA”s) para las muestras de ZIF-9, una sintetizada como tal y la otra intercambiada con acetonitrilo, del Ejemplo 2 aquí.

5 La FIGURA 5 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (“PXRD”) experimentales de las muestras de ZIF-1, sintetizada como tal, intercambiada con acetonitrilo, e intercambiada con tolueno, del Ejemplo 3 aquí. También se muestra en la figura el patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de varillas verticales en la figura) para ZIF-1 basado en la estructura de cristal único de ZIF-1 dada a conocer en la “Referencia de Park” como se cita aquí.

10 La FIGURA 6 muestra los análisis termogravimétricos (“TGA”s) para las muestras de ZIF-1 sintetizada como tal, intercambiada con acetonitrilo e intercambiada con tolueno del Ejemplo 3 aquí.

La FIGURA 7 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (“PXRD”) experimentales de las muestras de ZIF-11 purificada e intercambiada con metanol del Ejemplo 4 aquí. También se muestra en la figura el patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de varillas verticales en la figura) para ZIF-11 basado en la estructura de cristal único de ZIF-11 dada a conocer en la “Referencia de Park” como se cita aquí.

15 La FIGURA 8 muestra los análisis termogravimétricos (“TGA”s) para las muestras de ZIF-11 purificada e intercambiada con metanol del Ejemplo 4 aquí.

La FIGURA 9 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo (“PXRD”) experimentales de las muestras de ZIF-8 purificada e intercambiada con metanol del Ejemplo 5 aquí. También se muestra en la figura el patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de varillas verticales en la figura) para ZIF-8 basado en la estructura de cristal único de ZIF-8 dada a conocer en la “Referencia de Park” como se cita aquí.

20 La FIGURA 10 muestra los análisis termogravimétricos (“TGA”s) para las muestras de ZIF-8 purificada e intercambiada con metanol del Ejemplo 5 aquí.

La FIGURA 11 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.

25 La FIGURA 12 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ a 301 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.

La FIGURA 13 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ y la isoterma de adsorción de N₂ a 301 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.

30 La FIGURA 14 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 5 para CO₂ y N₂ a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 15 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ a 301 K, 308 K, y 323 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.

La FIGURA 16 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.

35 La FIGURA 17 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ a 301 K para una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.

La FIGURA 18 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ y la isoterma de adsorción de N₂ a 301 K para una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.

La FIGURA 19 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7 para CO₂ y N₂ a 301 K y 106,6 kPa.

40 La FIGURA 20 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8.

La FIGURA 21 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con tolueno) del Ejemplo 8.

45 La FIGURA 22 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ y la isoterma de adsorción de N₂ a 301 K para una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8.

La FIGURA 23 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8 para CO₂ y N₂ a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 24 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9.

La FIGURA 25 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ y la isoterma de adsorción de N₂ a 301 K para una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9.

- 5 La FIGURA 26 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9 para CO₂ y N₂ a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 27 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10.

- 10 La FIGURA 28 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ y la isoterma de adsorción de N₂ a 301 K para una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10.

La FIGURA 29 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10 para CO₂ y N₂ a 301 K y 106,6 kPa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 15 La presente invención se refiere a procedimientos para la separación de dióxido de carbono (“CO₂”) de nitrógeno (“N₂”) en corrientes que contienen tanto dióxido de carbono como nitrógeno utilizando adsorbentes compuestos de materiales de estructura de imidazolato zeolítica (“ZIF”). Preferiblemente, las estructuras de imidazolato zeolíticas se utilizan en un procedimiento de adsorción por variación. La expresión general “procedimiento de adsorción por variación”, como se usa aquí, se debe aceptar para incluir procedimientos de adsorción por variación de presión (“PSA”), procedimientos de adsorción por variación de temperatura (“TSA”), procedimientos por desplazamiento mediante purga con presión (“PPSA”), procedimientos de adsorción por variación de presión de ciclo rápido (“RCPSA”), procedimientos de adsorción por variación de temperatura de ciclo rápido (“RCTSA”), procedimientos de desplazamiento mediante purga con presión de ciclo rápido (“RCPPSA”), así como combinaciones de estos procedimientos de adsorción por variación. En otras realizaciones preferidas de la presente invención, un material adsorbente de estructura de imidazolato zeolítica (“ZIF”) se incorpora en un material de membrana para la separación selectiva de dióxido de carbono (“CO₂”) de nitrógeno (“N₂”) en corrientes que contienen tanto dióxido de carbono como nitrógeno. Los materiales de ZIF se utilizarán preferiblemente en un material de membrana de matriz, para facilitar la separación de CO₂ del N₂. En una realización preferida, la corriente de alimentación a separar entrará en contacto con la membrana, en la que el CO₂ y el N₂ en la corriente de alimentación estará sustancialmente en una fase gaseosa.

- 30 Los materiales de “estructura de imidazolato zeolítica” (o “ZIF”) se definen aquí como estructuras microporosas cristalinas que tienen topologías estructurales encontradas habitualmente en zeolitas y/o en otros materiales cristalinos, en las que cada vértice de la estructura del armazón comprende un único ión metálico, y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón está enlazado mediante átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado. Los términos “microporo” o “microporoso”, como se usan aquí, se definen como un diámetro de poros o un material que contiene diámetros de poros menores que o iguales a 2,0 nm (20Å), respectivamente. En la Publicación de Patente de los Estados Unidos de América n° US2007/0202038A1 de Yaghi et al., se describen descripciones y la síntesis de algunos de los materiales de ZIF que se pueden utilizar en la presente invención.

- 40 Se ha descubierto que los materiales de ZIF pueden separar selectivamente CO₂ de N₂ en corrientes que contienen estos dos componentes. Además, esto se puede lograr en condiciones de presión, temperatura y composiciones que son relevantes para procedimientos industriales. A fin de separar dos componentes de una mezcla, la carga de adsorción (por ejemplo, en mmoles/g) para el primer componente debe ser mayor que la carga de adsorción (por ejemplo, en mmoles/g) para el segundo componente. Incluso aunque se pueden diseñar esquemas de procedimiento para funcionar a bajas relaciones de carga de adsorción (en mmoles/g) para el primer componente frente a la carga de adsorción (en mmoles/g) para el segundo componente, se prefiere que esta “relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂”, para el material de ZIF utilizado, sea al menos 5. Puesto que el tamaño del equipo requerido, el coste y los gastos de funcionamiento tienden a reducirse significativamente a mayores relaciones de carga adsorbente, los procedimientos de separación se hacen muchos más atractivos utilizando materiales y condiciones que conduzcan a mayores relaciones de carga adsorbentes. En realizaciones más preferidas de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 10, incluso más preferiblemente al menos alrededor de 25, y muy preferiblemente al menos alrededor de 50.

- 55 La relación descrita anteriormente es una propiedad para un par específico de adsorbato-adsorbente, en condiciones dadas de presión y temperatura. Esta relación se denomina aquí como la “relación de carga adsorbente”, o más particularmente como la “relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂”. Esta relación se define aquí como una cantidad sin unidades, que es igual a la carga de adsorción (en mmoles/g) para el

5 primer componente dividida entre la carga de adsorbió (en mmoles/g) para el segundo componente para un material adsorbente específico a una presión y temperatura específicas. Como se usa aquí, la expresión “primer componente” es sinónima del componente dióxido de carbono, CO₂, y la expresión “segundo componente” es sinónima del componente nitrógeno, N₂. Como se usa aquí, aunque se prefiere que la carga de adsorción para cada
10 componente en un material de ZIF particular se mida en las condiciones de funcionamiento de temperatura y presión parcial de los componentes para el sistema, a menudo es más ventajoso medir la carga de adsorción para una ZIF particular para cada material componente en condiciones más “estándar” de presión y temperatura. Por lo tanto, para los fines de esta invención y la interpretación del alcance de la invención, la relación de carga adsorbente para dos componentes (por ejemplo, CO₂ y N₂) se puede medir a la presión parcial de funcionamiento para los
15 componentes específicos y las condiciones de temperatura de funcionamiento para la corriente de alimentación que entra en contacto con el adsorbente que contiene ZIF, o en condiciones de ensayo de un solo componente elegidas aquí como 301 K (28°C) y 106,6 kPa (800 torr). Excepto que se establezca de otro modo, estas últimas condiciones se usaron en el ensayo de las muestras en los ejemplos aquí, que se pueden duplicar fácilmente en una instalación de ensayo de laboratorio.

20 Los materiales que muestran relaciones de carga adsorbente significativamente grandes se pueden usar en los procedimientos de adsorción por variación de la presente invención para separar efectiva y económicamente CO₂ de N₂ en corrientes que contienen a ambos componentes. Cada uno de estos procedimientos de adsorción por variación comprende un número de “etapas” que incluyen una variedad de etapas de adsorción y desorción que, en combinación, conducen a un “ciclo” completo de adsorción por variación que se repite periódicamente. Puesto que se usan típicamente múltiples lechos adsorbentes, su sincronización apropiada de tiempos conduce a la producción
25 continua de productos. Por lo tanto, un ciclo completo de adsorción por variación en un lecho adsorbente particular comprende todas las etapas de adsorción y desorción que se llevan a cabo, comenzando en primer lugar poniendo en contacto la mezcla de gas de alimentación con el adsorbente libre de adsorbato, o sustancialmente libre de adsorbato, y continuando a través de la última etapa de desorción que regenera el adsorbente en su estado libre de adsorbato o sustancialmente libre de adsorbato, y que incluye además cualesquiera etapas adicionales de
30 resaturación y/o purgado que se puedan producir después para devolver al “ciclo” a la primera puesta en contacto de la mezcla de gas de alimentación con el adsorbente libre de adsorbato, o sustancialmente libre de adsorbato, que ha comenzado el “ciclo”. En este punto, se inicia el siguiente “ciclo” de adsorción por variación, y el ciclo se repite subsiguientemente.

35 Típicamente, al menos hay una etapa de adsorción en la que se pone en contacto una corriente de alimentación del procedimiento en un procedimiento de adsorción por variación con el material adsorbente. Las expresiones equivalentes “corriente de alimentación del procedimiento” o “corriente de entrada”, como se usan aquí en realización de adsorción por variación de la presente invención, son la corriente de componentes mixta que comprende al menos dos componentes a separar, que se pone en contacto con el material adsorbente durante el
40 ciclo de adsorción. Durante esta etapa del procedimiento, la corriente de alimentación del procedimiento entra en contacto con el material adsorbente en ciertas condiciones de temperatura y presión del procedimiento, y, a medida que la corriente de alimentación del procedimiento fluye a través del material adsorbente, al menos una porción del “primer componente” (o “componente fuertemente adsorbido”) de la corriente de alimentación del procedimiento es adsorbida preferentemente por el material adsorbente con respecto a un “segundo componente” (o “componente débilmente adsorbido”). Durante esta etapa, se extrae una “corriente de efluente” (o “corriente de producto baja en CO₂” aquí) del procedimiento de adsorción por variación, en la que el número total de moles del primer componente en el procedimiento de adsorción por variación es mayor que el número total de moles del primer componente fuera del procedimiento de adsorción por variación durante esta etapa de adsorción. Aunque no es necesario, se prefiere que la concentración molar del primer componente en la corriente de entrada sea mayor que la concentración molar del primer componente en la corriente de efluente.
45

El procedimiento de adsorción por variación comprende también al menos una etapa de desorción, en la que al menos una porción del primer componente que ha sido adsorbida preferentemente por el material adsorbente se recupera en lo que se denomina aquí como una “corriente desorbida” (o “corriente de producto rica en CO₂” aquí). Durante esta etapa, las condiciones del procedimiento en el procedimiento de adsorción por variación se cambian para permitir que al menos una porción del primer componente se desorba del material adsorbente y sea recogida como una “corriente desorbida”. Esta desorción puede ser inducida por una variación de presión, una variación de temperatura, la introducción de una corriente de desplazamiento por purga de presión parcial, o una combinación de las mismas. En una realización preferida, la concentración molar del primer componente en la corriente desorbida es mayor que la concentración molar del primer componente en la corriente de alimentación del procedimiento. En otra
50 realización preferida, la concentración molar del primer componente en la corriente desorbida es mayor que la concentración molar del primer componente en la corriente de efluente.
55

Aunque al menos se necesitan estas dos etapas (es decir, adsorción y desorción) en los procedimientos de adsorción por variación de la actual invención, se pueden utilizar etapas adicionales en los procedimientos de adsorción por variación. Estas etapas incluyen, pero no se limitan a, etapas de purga en cocorriente, etapas de purga en contracorriente, y/o múltiples etapas de resaturación o desresaturación parcial. Estas etapas adicionales se pueden utilizar para mejorar la recuperación del primer y/o segundo componente, mejorar la pureza del primer o
60

segundo componente y/o obtener múltiples corrientes de producto, además de la corriente de fluente y la corriente desorbida descritas anteriormente.

Una realización del procedimiento de adsorción por variación de la presente invención utiliza un procedimiento de adsorción por variación de presión ("PSA"), en el que el material adsorbente comprende un material de ZIF, y el "primer componente", como se describe anteriormente, es CO₂, y el "segundo componente", como se describe anteriormente, es N₂. En este procedimiento de PSA, la presión parcial del primer componente en la etapa de adsorción es mayor que la presión parcial del primer componente en la etapa de desorción, lo que permite que se recupere al menos una porción del primer componente adsorbido en la etapa de desorción, el material adsorbente a regenerar mediante agotamiento de los componentes adsorbidos para el uso nuevamente en una etapa de adsorción subsiguiente. Esto se logra en parte exponiendo el material adsorbente a condiciones de presión parcial más bajas en la etapa de desorción que las condiciones de presión parcial en la etapa de adsorción. Esta desorción puede ser ayudada además utilizando un gas de purga para reducir la presión parcial del primer componente durante la etapa de desorción, una etapa de purga, una etapa de presurización parcial, o una etapa de despresurización parcial como se describe anteriormente.

Otro tipo de procedimiento de adsorción por variación de la presente invención es un procedimiento de adsorción por variación de temperatura ("TSA"), en el que el material adsorbente comprende un material de ZIF, y el "primer componente" como se describe anteriormente es CO₂, y el "segundo componente" como se describe anteriormente es N₂. Los procedimientos de TSA funcionan de forma similar a los procedimientos de PSA anteriores, en los que la presión parcial del primer componente en la etapa de adsorción es mayor que la presión parcial del primer componente en la etapa de desorción, lo que permite que se recupere en la etapa de desorción al menos una porción del primer componente adsorbido y se regenere el material adsorbente mediante agotamiento de los componentes adsorbidos para reuso en una etapa de adsorción subsiguiente. Sin embargo, en los procedimientos de TSA, esto se logra en parte exponiendo el material adsorbente a condiciones de mayor temperatura en la etapa de desorción que las condiciones de temperatura en la etapa de adsorción. Esta desorción puede ser auxiliada además utilizando un gas de purga para reducir la presión parcial del primer componente y/o proporcionar calentamiento al material adsorbente durante la etapa de desorción, una etapa de purga, una etapa de presurización parcial, o una etapa de despresurización parcial como se describe anteriormente.

Se debería observar que las etapas de los procedimientos de PSA y TSA se pueden combinar en un procedimiento de PSA/TSA de la presente invención. En estos procedimientos combinados, se realizan cambios o "variaciones" tanto de presión como de temperatura entre las etapas de adsorción y las etapas de desorción del procedimiento, dando como resultado una separación deseada de al menos una porción del primer componente del segundo componente de la corriente de alimentación del procedimiento de los componentes mixtos alimentada en la entrada del procedimiento de PSA/TSA.

En realizaciones de los procedimientos de adsorción por variación de la presente invención, los materiales de ZIF se pueden incorporar en el procedimiento de adsorción por variación en muchas formas estructurales y/o en combinación con componentes adicionales. Los materiales de ZIF se pueden incorporar como cristalitas de tamaño y forma preferidos de dimensiones sustancialmente uniformes o con dimensiones distribuidas adecuadamente según una distribución preferida. Los cristalitas se pueden usar directamente según se producen en las etapas de síntesis, o se pueden formular más preferiblemente en agregados más grandes o se pueden incorporar en un material estructurado o matriz para proporcionar forma, estabilidad, y/o en combinación con otros materiales coadsorbentes complementarios que pueden satisfacer una variedad de otras funciones beneficiosas para el procedimiento global. Los ejemplos no limitantes incluyen incorporar el material de ZIF con un material aglutinante para formar una matriz que comprende un material aglutinante seleccionado de un polímero cristalino, un polímero no cristalino, un epoxi, un termoplástico, una arcilla, un material que contiene sílice, un material que contiene alúmina, y un material que contiene titanía. El material aglutinante también puede mostrar una estructura microporosa o mesoporosa. Adicionalmente, puede ser ventajoso añadir aditivos adecuadamente escogidos a esta material aglutinante. Estos aditivos se pueden usar para mejorar la adsorción/desorción y las propiedades de transporte de los componentes seleccionados en los materiales de ZIF. Los ejemplos no limitantes de estos aditivos adicionales incluyen zeolitas y materiales cristalinos microporosos tales como silicatos puros, silicoaluminofosfatos ("SAPO"s), aluminofosfatos ("AIPO"s). En una realización preferida, el aditivo adicional es una zeolita. También se pueden incorporar en la matriz otros aditivos, tales como metales u otros materiales de elevada capacidad de adsorción calorífica y elevada conductividad calorífica, para ayudar en la captura y transferencia de al menos una porción del calor que se genera durante la etapa o etapas de adsorción exotérmicas del procedimiento de adsorción por variación, acortando de ese modo la duración del procedimiento cíclico, incrementando el rendimiento, y mejorando además la eficiencia global del material de ZIF para adsorber el componente o componentes selectos.

Cuando los materiales de ZIF se incorporan con un aglutinante, el material adsorbente se puede formular en formas geométricas óptimas, o se puede aplicar sobre sustratos soporte que mejoran adicionalmente la durabilidad del adsorbente y la velocidad a la que los componentes que se adsorben seleccionados se ponen en contacto con los sitios de adsorción del material de ZIF. Los ejemplos no limitantes incluyen perlas, extrusados, peletes formados, lechos estructurados, monolitos y fibras huecas, así como revestimientos aplicados a placas o fibras de estructura

monolítica o fibras huecas. Dependiendo de la situación específica, la composición de la corriente de entrada, así como las composiciones de la corriente de producto, las condiciones del procedimiento y el diseño del equipo para el procedimiento de la presente invención, ciertas estructuras y/o composiciones de matriz pueden proporcionar eficiencias de separación y/o selectividades mejoradas para el procedimiento global.

5 Cualquiera de las etapas descritas anteriormente (es decir, estructurado, aditivos, coadsorbentes, etc.) que permitan una reducción en la duración de un ciclo de adsorción por variación completo, o simplemente "ciclo", son de máxima importancia práctica puesto que tiempos de ciclo más cortos dan como resultado mayores rendimientos. Mientras que los procedimientos de adsorción por variación convencionales funcionan típicamente con ciclos con duraciones del orden de minutos, con los materiales de la presente invención y las modificaciones del procedimiento
10 mencionadas anteriormente es posible reducir significativamente la duración del ciclo completo en más del 50%. Estos procedimientos de adsorción por variación de ciclo rápido, que son posibles por lo materiales y condiciones del procedimiento de la presente invención, son particularmente ventajosos desde un punto de vista económico. En realizaciones preferidas de la presente invención, el material de ZIF se utiliza en un procedimiento de adsorción por variación en el que el tiempo del ciclo es menor que alrededor de 1 minuto, y más preferiblemente, el material de ZIF
15 se utiliza en un procedimiento de adsorción por variación en el que el tiempo del ciclo es menor que alrededor de 30 segundos. En una realización incluso más preferida de la presente invención, estos tiempos de ciclo cortos se incorporan en una realización de procedimiento de adsorción por variación de presión de ciclo rápido ("RCPSA") de la presente invención.

20 En otra realización de la presente invención, el material de ZIF se puede incorporar en un procedimiento de membrana para la separación selectiva de dióxido de carbono, CO₂ de nitrógeno, N₂, en corrientes que comprenden una mezcla de estos componentes. En esta realización, un material de ZIF se incorpora en o se reviste sobre un sustrato inorgánico o un material polimérico y se utiliza en un procedimiento de separación con membrana, produciendo de ese modo una "membrana que contiene ZIF". El material de ZIF de la membrana tiene una afinidad de permeación neta para CO₂ con respecto a N₂. La velocidad de permeación se puede describir típicamente
25 en términos de dos factores multiplicativos, uno relacionado con la velocidad de difusión, y el otro relacionado con las cargas de adsorción de los componentes de la mezcla en el material de ZIF. Con respecto a este último factor, un material de ZIF incorporado en la membrana que tiene una mayor relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ mejora el gradiente de concentración para CO₂ en la superficie de la membrana (si se reviste sobre la superficie de la membrana) y/o en la membrana (si se incorpora en la matriz de la membrana). Este gradiente de
30 concentración mejorado potencia la permeación selectiva de CO₂ con respecto a N₂ a través de la membrana, dando como resultado una recuperación mejorada de CO₂ en la corriente del permeado de la membrana.

35 En esta realización de la presente invención, una corriente de alimentación del procedimiento, que comprende CO₂ y N₂, entra en contacto con un primer lado de una membrana que contiene ZIF, y al menos una porción de la corriente de alimentación del procedimiento permea a través de la membrana y es recuperada de un segundo lado del material de membrana como una corriente de permeado. La corriente de permeado se obtiene del segundo lado de la membrana, y la corriente de permeado así obtenida tiene un mayor porcentaje en volumen de CO₂ que la corriente de alimentación del procedimiento. Las expresiones equivalentes "corriente de alimentación del procedimiento" o "corriente de entrada", como se usan aquí en realizaciones del procedimiento de membrana de la presente invención, es la corriente de componentes mixtos que comprende al menos dos componentes a separar,
40 que se pone en contacto con el primer lado de la membrana que contiene ZIF. Se debería observar que, en algunas realizaciones, se puede utilizar una "corriente de barrido" en el lado del permeado de la membrana que contiene ZIF en el procedimiento de separación de membrana de la presente invención. También se debería observar que la expresión "corriente de permeado", como se usa aquí, y sus propiedades de composición, se miden basándose únicamente en la composición de la corriente que permea a través de la membrana que contiene ZIF. Para los fines
45 de esta invención, si se añade cualquier corriente adicional, tal como una corriente de barrido, en el lado del permeado del procedimiento de membrana, la composición de esta corriente de barrido se debe excluir del análisis composicional de la corriente del permeado.

50 Continuando con las realizaciones del procedimiento de separación de membrana de la presente invención, también se obtiene al menos una corriente de retenido del primer lado de la membrana, que tiene un porcentaje en volumen de CO₂ menor que la corriente de alimentación del procedimiento que entra en contacto inicialmente con la membrana. De esta manera, se obtiene una separación de componentes que da como resultado un valor de las dos corrientes separadas (es decir, las corrientes de retenido y de permeado) mayor que la corriente mixta original que se alimenta al procedimiento de separación de membrana. En realizaciones preferidas, el material de ZIF utilizado en el procedimiento de membrana de la presente invención tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 5, más preferiblemente al menos alrededor de 10, incluso más preferiblemente al menos alrededor de 25, y muy preferiblemente al menos alrededor de 50.

60 Las membranas utilizadas en realizaciones de la presente invención pueden ser asimétricas, y pueden comprender varias capas de materiales diferentes. Para mejorar las características de transferencia de masa de estas estructuras de membranas asimétricas, una o más de estas capas puede ser un material poroso. Una capa selectiva delgada proporciona la mayor parte de la selectividad molecular en la estructura de membrana asimétrica, y, en una

realización preferida, esta capa selectiva contiene el material de ZIF. En el lado de la alimentación, las moléculas son adsorbidas selectivamente en la capa selectiva, y en el lado del permeado las moléculas son desorbidas. La capa selectiva que contiene ZIF puede incluir opcionalmente otros materiales. Uno de los materiales que puede estar presente en la capa que contiene ZIF es un polímero. Cuando la capa que contiene ZIF contiene más de 10% en volumen de otro material, la capa selectiva se denomina una matriz mixta. Para mitigar el efecto de cualesquiera defectos u orificios en la capa selectiva, se puede incorporar en la estructura de membrana un revestimiento de reparación o capa de reparación.

La membrana que contiene ZIF será típicamente parte de un módulo de membrana que incluye un alojamiento de presión. Los ejemplos no limitantes de estructuras de membrana que contienen ZIF, que se pueden incorporar en el módulo de membrana, son estructuras de membrana de fibra hueca, estructuras de membrana de láminas planas y estructuras de membrana monolíticas. El módulo de membrana contendrá típicamente cierres herméticos para aislar las zonas de retenido y de permeado del módulo, y para evitar la derivación del flujo o la contaminación cruzada de la corriente o corrientes de retenido a la corriente o corrientes de permeado. Los cierres también pueden servir como un dispositivo para mantener la membrana en el sitio dentro del módulo de membrana.

Hay muchas aplicaciones en la industria que se pueden beneficiar de un procedimiento que permite tal separación eficiente de CO₂ y N₂ en una corriente de fase gaseosa. Cantidades muy grandes de CO₂ y N₂ se emiten actualmente y de forma continua de la quema de combustibles fósiles, para apoyar la infraestructura energética existente. De hecho, el CO₂ emitido por sistemas de suministro y de energía industrial da cuenta de una fracción muy grande de las emisiones globales de CO₂. El CO₂ y el N₂ son típicamente los componentes mayoritarios en estas corrientes de gas de combustión (o gas de escape) que son liberadas al medioambiente a una presión ligeramente por encima de la atmosférica, y la composición del gas de combustión producido puede variar significativamente con la fuente carbonosa que se utilice por estas tecnologías de quema de combustibles fósiles. Por ejemplo, una corriente de gas de combustión típica producida en una central térmica, contiene alrededor de 14% en volumen de CO₂, 5% en volumen de O₂ y 81% en volumen de N₂, con menores cantidades de contaminantes que incluyen SOx (<3000 ppm), NOx (<1000 ppm) y partículas (<10 g/m³). De forma similar, una corriente de gas de combustión producida en un procedimiento de turbina de gas natural contiene alrededor de 4% en volumen de CO₂, 15% en volumen de O₂ y 81% en volumen de N₂, con cantidades en trazas de contaminantes tales como SOx (<1 ppm), NOx (<500 ppm) y partículas (<0,01 g/m³). Excepto que se señale de otro modo, todas las concentraciones de los componentes expresadas aquí están en una base libre de agua.

Aunque existen varios procedimientos industriales para la separación y captura de CO₂ a partir de corrientes de gas de combustión (por ejemplo, destilación criogénica, así como absorción física y química), tanto el bajo contenido de CO₂ (es decir, debido al N₂ en exceso) como la baja presión absoluta de las corrientes de gas de combustión, limitan gravemente su efectividad, e incrementan su coste. De este modo, por ejemplo, la necesidad de concentrar y comprimir el CO₂ hasta presiones significativas, y las temperaturas muy bajas que se necesitan en la destilación criogénica (en el intervalo de alrededor de -40°C (233K)), hacen a estos procedimientos de separación criogénica muy costosos. De forma similar, la necesidad de concentrar y comprimir las corrientes que contienen CO₂ hasta presiones significativas, hace el uso de tecnologías de absorción a base de aminas muy costosas para la recuperación de CO₂ a partir de corrientes de gas de combustión. Como se describe adicionalmente más abajo, el uso de adsorbentes sólidos porosos, tales como los materiales de ZIF de la presente invención, puede obviar algunas de las presentes dificultades, permitiendo la separación selectiva de CO₂ a partir de corrientes de gas de combustión sin la necesidad de precondicionar estas corrientes de manera costosa. Los materiales de la presente invención muestran propiedades de adsorción únicas para adsorber selectivamente CO₂ a partir de una corriente de gas de combustión a presiones relativamente bajas y temperaturas moderadas.

Como ejemplo, la Figura 13 muestra las isotermas de adsorción para ZIF-7 para dióxido de carbono, CO₂ y para nitrógeno, N₂. Como se puede observar en esta figura, ZIF-7 (así como ZIF-9 en la Figura 18) tiene una relación de carga adsorbente muy grande para CO₂ con respecto a N₂. La carga de adsorción global de estos componentes en las condiciones de ensayo estándar de 301K y 106,6 kPa para ZIF-7 se muestra en la gráfica de barras de la Figura 14. Como se puede ver en la Figura 14, en estas condiciones de ensayo estándar, ZIF-7 tiene una carga de adsorción para CO₂ de alrededor de 2,29 mmoles/g, mientras que el ZIF-7 tiene una carga de adsorción para N₂ de sólo alrededor de 0,02 mmoles/g. Por lo tanto, la relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a CH₄ para ZIF-7 en estas condiciones es mayor que alrededor de 100. Tales relaciones de carga adsorbente elevadas hacen a estos materiales de ZIF materiales adsorbentes muy efectivos en los procedimientos de la presente invención.

También se señala que ZIF-7 (así como ZIF-9) muestra una forma de isoterma única no encontrada típicamente en materiales cristalinos microporosos tales como zeolitas. Como se describe aquí, esta forma de isoterma única para CO₂ en ZIF-7 y ZIF-9 tiene implicaciones importantes, y permite de forma distinta realizaciones de la presente invención. La Figura 13 muestra que la isoterma para CO₂ a 301 K presente un comportamiento histerético caracterizado por ramas de adsorción (diamantes negros) y desorción (diamantes blancos). La transición de la carga baja a carga elevada en la rama de adsorción a alrededor de 60 kPa señala una acomodación más favorable del CO₂ en la estructura de ZIF-7 que en la región similar a la ley de Henry por debajo de alrededor de 60 kPa. De forma similar, la transición de la carga elevada a la carga baja en la rama de desorción a alrededor de 50 kPa señala la

acomodación menos favorable del CO₂ en la estructura de ZIF-7. Este comportamiento es el resultado de interacciones energéticas únicas entre el CO₂ adsorbido y la estructura de ZIF-7 que, como se describe aquí, permite ventajosamente realizaciones de los procedimientos de adsorción por variación de presión de la presente invención. Con esta forma de isoterma particular, es posible desarrollar un ciclo efectivo de adsorción por variación de presión que requiera una variación estrecha de presión que sea sólo del orden del salto de presión que existe entre la rama de adsorción ascendente y la rama de desorción descendente (es decir, una variación de presión de aproximadamente 20 a 30 kPa en este ejemplo). También merece la pena observar que tal ciclo estaría asociado con una "capacidad de trabajo" bastante grande (y de este modo ayuda a la economía del procedimiento), como se puede observar de la gran diferencia entre las cargas a las presiones baja y alta en las que funcionaría el ciclo. La "capacidad de trabajo" de un material adsorbato se define aquí como la diferencia entre la carga de adsorbato en la carga de adsorción y la carga de adsorbato en la etapa de desorción del "componente fuertemente adsorbido" (que aquí es CO₂). Son deseables valores más grande de la capacidad de trabajo. Con materiales adsorbentes más estándar que no muestran el tipo de comportamiento de histéresis mostrado en la Figura 13 (es decir, muestran un incremento gradual más convencional en la carga con la presión a una temperatura constante), la variación de presión se ha de ampliar significativamente para lograr un nivel equivalente de capacidad de trabajo, con implicaciones concomitantes de un funcionamiento a mayor coste.

Los rasgos de la isoterma de adsorción presentados en la Figura 13 para ZIF-7 tienen otras varias implicaciones ventajosas para los procedimientos de separación por adsorción por variación de la presente invención, así como para la captura de CO₂ presente en una corriente de gas de combustión. Como también se muestra en la Figura 12, la región de presión parcial de CO₂ absoluta a la que tiene lugar la transición de carga de adsorción de baja a alta es bastante pequeña. Cuando tal presión parcial (P) se expresa con relación a la presión de saturación de CO₂ a la temperatura del experimento de ensayo (P₀), la transición tiene lugar a un valor relativo P/P₀ menor que 0,01 a 301 K (véase la abscisa superior en la Figura 12). Tales valores bajos de P/P₀ hacen a ZIF-7 muy atractivo para adsorber CO₂ de corrientes que contienen niveles bajos de CO₂ que serían difíciles de adsorber con materiales más convencionales que requieren una mayor presión parcial para lograr una carga de adsorción aceptable a la misma temperatura. Incluso más importante desde un punto de vista de las separaciones de CO₂/N₂, se observa que a las mismas condiciones de presión y temperatura que para CO₂, las interacciones más débiles de N₂ con la estructura de ZIF-7 no provocan la transición a un estado de carga elevado. La Figura 13 muestra que cuando se pone en contacto N₂ con el material de ZIF-7 a presiones tal altas como 106,6 kPa y 301 K, la carga de adsorción sigue siendo baja, en un tipo de régimen de ley de Henry, dando lugar finalmente a una relación de carga adsorbente elevada para CO₂ con respecto a N₂ a esas condiciones. Aunque se espera que mayores presiones parciales de N₂ podrían eventualmente hacer que tuviera lugar la transición a un estado de carga más rodeado en un material como ZIF-7 a la misma temperatura de 301 K, el experto en la técnica de procedimientos de adsorción por variación de presión sabe que los fenómenos de adsorción son activados por la temperatura, y que la temperatura también se puede elevar proporcionalmente para evitar que se produzca tal transición y evitar de este modo que se carguen cantidades significativas de N₂ en el material adsorbente, lo que es un objetivo clave del procedimiento de separación en el que se desea maximizar el enriquecimiento del material adsorbente con el componente adsorbato preferido, CO₂. También se debería observar que características similares son mostradas por el material de ZIF-9 presentado en el Ejemplo 7.

A partir de la discusión previa sobre la singularidad de la forma de la isoterma, particularmente la transición desde una carga baja a una carga elevada, se sigue que, en realizaciones preferidas de la presente invención, el material de ZIF se utiliza en un procedimiento de adsorción por variación en el que la variación de presión aplicada es menor que alrededor de 300 kPa. En realizaciones preferidas de la presente invención, el material de ZIF se utiliza en un procedimiento de adsorción por variación en el que la variación de presión aplicada es menor que alrededor de 200 kPa, e incluso más preferiblemente el material de ZIF se utiliza en un procedimiento de adsorción por variación en el que la variación de presión aplicada es menor que alrededor de 100 kPa. En una realización incluso más preferida de la presente invención, estas variaciones de presión aplicadas estrechas se incorporan en una realización de procedimiento de adsorción por variación de presión ("PSA") de la presente invención. La expresión "variación de presión aplicada", como se utiliza aquí, se define como la diferencia en las presiones parciales máxima y mínima de CO₂ que se experimentan en el lecho adsorbente durante un ciclo de adsorción por variación.

En la Figura 15 se ilustra para CO₂ el uso de temperatura para evitar la transición de baja carga a alta carga en la isoterma. Esta figura contrasta con las isotermas de adsorción para CO₂ en ZIF-7 a tres temperaturas, a saber, 301 K, 308 K y 323 K. Puesto que la temperatura aumenta desde 301 K hasta 308 K, tanto la rama de adsorción como de desorción siguen apareciendo, pero están desplazadas hacia mayores presiones de CO₂. Cuando la temperatura se incrementa adicionalmente hasta 323 K, la transición no tiene lugar incluso a presiones de 106,6 kPa, confirmando así la naturaleza activada por la temperatura del procedimiento de adsorción sobre adsorbentes sólidos tales como los materiales de ZIF de la presente invención. Al igual que la temperatura se puede incrementar para desplazar o evitar la transición de carga de adsorción baja a alta para un adsorbato en un intervalo de presión dado (como se muestra anteriormente), la temperatura se puede disminuir como alternativa para hacer que tenga lugar tal transición de carga de adsorción baja a alta para un adsorbato en un intervalo dado de presión, o para desplazar tal transición desde una mayor presión hacia una menor presión. Tal interacción de presión y temperatura se puede usar para diseñar esquemas de adsorción por variación ventajosos de la presente invención a lo largo de un amplio

intervalo de presiones de los componentes en las corrientes de alimentación gaseosas.

En una realización particular de la presente invención, la temperatura de la corriente de alimentación del procedimiento se reduce antes de entrar en contacto con el material adsorbente que contiene ZIF. Esta realización es particularmente beneficiosa cuando se desea separar CO₂ de CH₄ en corrientes de alimentación del procedimiento a baja presión, especialmente cuando las temperaturas de la corriente de alimentación del procedimiento pueden ser suficientemente significativas para desplazar apreciablemente las ramas de adsorción y desorción a mayores presiones de CO₂ que las experimentadas a menores temperaturas. Como se puede observar a partir de la Figura 13 aquí, ZIF-7, por ejemplo, puede lograr una separación significativa de CO₂ de N₂ a temperaturas casi ambientales de alrededor de 28°C (301 K) en condiciones de presiones parciales de CO₂ bajas menores que alrededor de 80 kPa. Sin embargo, como se puede observar de la Figura 15, estas ramas de adsorción/desorción se desplazan a temperaturas elevadas hacia mayores presiones parciales de CO₂ requeridas. Por el contrario, reduciendo la temperatura de la corriente de alimentación del procedimiento antes de entrar en contacto con el material adsorbente que contiene ZIF, se puede lograr una separación significativa de CO₂ de N₂ a presiones muy bajas debido al desplazamiento correspondiente de las ramas de adsorción y desorción a menores presiones.

Las características, e implicaciones del procedimiento de variación de presión, de las isothermas de adsorción únicas mostradas para ZIF-7 en las Figuras 12 y 13 también son aplicables a otros materiales de ZIF que tienen diferentes composiciones de materia, que muestran interacciones energéticas similares con componentes tales como CO₂ y N₂. De este modo, aunque ZIF-7 contiene Zn como el ion metálico individual, ZIF-9 del Ejemplo 2, que contiene Co como el ion metálico individual, también muestra las ventajas descritas aquí para ZIF-7 en procedimientos de adsorción por variación de presión. Como se describe en los Ejemplos 1 y 2, tanto ZIF-7 como ZIF-9 tienen la misma estructura de armazón, SOD. Las Figuras 17 y 18 muestran los datos de caracterización de adsorción correspondientes para ZIF-9. Las Figuras 17 y 18 muestran que la transición desde una carga de adsorción baja a alta se produce a una presión de CO₂ ligeramente mayor en ZIF-9 (es decir, alrededor de 90 kPa) que en ZIF-7 (es decir, alrededor de 60 kPa) a la misma temperatura de 301 K. Esta diferencia entre ZIF-9 y ZIF-7 refleja simplemente algunas pequeñas diferencias de energética entre los pares adsorbato-adsorbente correspondientes, pero las características de adsorción globales son sustancialmente las mismas. De forma interesante, como se muestra en la Figura 19, la relación de carga adsorbente para ZIF-9 a 301 K y 106,6 kPa se aproxima al infinito (= 2,33/0,00), mientras que la relación de carga adsorbente correspondiente para ZIF-7 es igual a alrededor de 115 (= 2,29/0,02) (véase la Figura 14). De este modo, estos resultados ilustran adicionalmente las ventajas y la amplitud de las aplicaciones de los materiales de ZIF de la presente invención para separar mezclas gaseosas que contienen CO₂ y N₂ mediante procedimientos de adsorción por variación.

Una necesidad importante en industria actual son los procedimientos en fase gaseosa efectivos para la separación de CO₂ de N₂, para la recuperación de "gases de efecto invernadero" tales como CO₂ de corrientes de gas de combustión. Las corrientes de gas de combustión incluyen cualquier corriente efluente de reacción producida por la combustión de combustibles fósiles para la producción de calor y/o energía. Tales corrientes de gas de combustión son típicas en la industria, e incluyen procedimientos industriales tales como, pero sin limitarse a, centrales eléctricas alimentadas por carbón o por gas, así como instalaciones de calefacción alimentadas por carbón o por gas. Tras la extracción del calor y/o energía del procedimiento de combustión, estos gases de combustión son liberados a menudo a la atmósfera. Las composiciones de las corrientes de gas de combustión pueden variar significativamente dependiendo de la composición de la fuente de combustible, del procedimiento de combustión utilizado, así como de las condiciones del procedimiento utilizadas en el procedimiento. Sin embargo, los componentes principales de las corrientes de gas de combustión producidas mediante procedimientos industriales convencionales (expresados en una base libre de agua) generalmente oscilarán desde alrededor de 3 a alrededor de 25% en volumen de CO₂, desde alrededor de 65 hasta alrededor de 85% en volumen de N₂, y desde alrededor de 5 hasta alrededor de 20% en volumen de O₂. Incluso a estos porcentajes en volumen relativamente pequeños de CO₂, la cantidad total de CO₂ emitida a la atmósfera por la combustión de combustibles fósiles representa alrededor de 60% de las emisiones de CO₂ globales actualmente ("Advanced Technologies for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases", S. Chakravarti, A. Gupta, B. Hunek, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, 15-17 de mayo de 2001). Estas corrientes de gas de combustión también contienen normalmente cantidades variables de H₂O y contaminantes en trazas adicionales tales como, pero sin limitarse a, SOx, NOx, y partículas.

Aunque muchos de los contaminantes en estas corrientes de combustión están presentes en cantidades muy bajas, algunos de ellos están regulados por normas de emisión. Como respuesta a estos requisitos normativos, existen numerosos procedimientos convencionales para eliminar estos contaminantes en trazas hasta niveles muy bajos. Por el contrario, de los productos de combustión que comprenden una fracción significativa de la composición de las corrientes de gas de combustión, la liberación de H₂O y N₂ a la atmósfera no está regulada generalmente. Por otro lado, puesto que el CO₂ se ha identificado como un contribuyente importante a emisiones de "gas de efecto invernadero", se están implementando limitaciones cada vez más restrictivas a la cantidad de CO₂ que se puede generar y liberar por procedimientos industriales y comerciales basados en la combustión. La necesidad de minimizar estas emisiones de CO₂ a la atmósfera se ha convertido en una cuestión de importancia siempre creciente debido a los volúmenes muy grandes de CO₂ que son generados por los procedimientos de combustión de

combustibles fósiles más convencionales.

Las corrientes de gas se pueden tratar para eliminar CO₂ en ciertos procedimientos convencionales, tales como tecnologías de tratamiento a base de aminas. Adicionalmente, el CO₂ se puede secuestrar en formaciones subterráneas, pero esto requiere habitualmente que se compriman las corrientes gaseosas que contienen el CO₂ a presiones muy elevadas de alrededor de 500 a alrededor de 3.500 psig (3.447 a 24.132 kPa), para ser inyectadas en formaciones subterráneas a alta presión. Sin embargo, estos dos procedimientos para la separación y secuestro del CO₂ tienen problemas para funcionar eficientemente con la composición de la mayoría de las corrientes de gas de combustión. Uno de los problemas principales que restringen a los procedimientos de separación y/o secuestro de CO₂ comercialmente viables es el contenido elevado de nitrógeno presente en la mayoría de las corrientes de gas de combustión.

Los procedimientos de separación y secuestro de CO₂ convencionales están impedidos adicionalmente por el hecho de que, a fin de ser económicamente efectivos, el N₂ se debe separar del CO₂ en la corriente de gas de combustión que se produce a velocidades volumétricas muy elevadas en estas corrientes de gas de combustión. Los procedimientos de separación y/o secuestro más convencionales no son sólo extremadamente costosos desde un punto de vista de la necesidad energética, sino muchos de estos procedimientos requerirían un equipo extremadamente grande y requisitos de suelo o espacio para lograr la capacidad deseada requerida para estas separaciones. Este hecho hace el uso de procedimientos convencionales para separar el CO₂ de N₂ o secuestrar la corriente de gas de combustión antes de la eliminación significativa del contenido de N₂ incluso más económicamente refutables cuando se usan en tales aplicaciones de "coste superficial elevado" tal como el uso para tratar o secuestrar corrientes de gas de combustión asociadas con plataformas petrolíferas y de gas lejos de la costa. Por lo tanto, existe una gran necesidad en la industria de nuevos procedimientos mejorados que puedan separar eficientemente CO₂ del N₂ en gases de combustión comerciales, así como la necesidad de que estos procedimientos tengan un menor coste de capital y requisitos de superficie que los procedimientos comercialmente disponibles.

En los procedimientos de eliminación de CO₂ convencionales, tales como los procedimientos de tratamiento con aminas, así como en procedimientos de secuestro de CO₂, es importante separar al menos una porción de la gran cantidad de N₂ del CO₂ presente en la corriente de gas de combustión antes del tratamiento con la amina o del secuestro. Si el N₂ no se elimina antes del tratamiento con la amina o del secuestro, los tamaños del equipo y la energía del procedimiento requerida se hacen varios órdenes de magnitud mayores a fin de procesar la cantidad adicional de N₂, el cual, puesto que es tanto una emisión inerte como una emisión no regulada, no necesita ser sometida a tratamiento con aminas o al secuestro. Adicionalmente, en algunos procedimientos de tratamiento, tal como extracción o eliminación reactiva de CO₂, la gran cantidad adicional de N₂ en las corrientes de gas de combustión reduciría significativamente la presión parcial de CO₂, impidiendo de ese modo la efectividad de estos procedimientos. Por lo tanto, encontrar una solución de procedimiento comercialmente viable requiere un procedimiento de separación en el que el CO₂ se capture selectivamente de las corrientes de gas de combustión a fin de producir una corriente de producto de CO₂ de concentración elevada para el secuestro subsiguiente, eliminando de ese modo efectivamente la cantidad indeseablemente grande de nitrógeno que está presente habitualmente en las corrientes de gas de combustión.

Puesto que la mayoría de los procedimientos de combustión se diseñan para extraer el máximo calor y/o energía mecánica de los gases de combustión, los productos de combustión finales a tratar están habitualmente a temperaturas y presiones relativamente bajas. Las presiones de trabajo finales de la mayoría de estas corrientes de gas de combustión están en el intervalo de alrededor de 0,1 a alrededor de 50 psig (0,7 a 345 kPa), puesto que estos productos se liberan típicamente a la atmósfera o están o se transfieren a un sistema de tratamiento de gas de combustión cerrado de baja presión. Muy típicamente, la mayoría de los grandes productores de gas de combustión liberan estas corrientes de gas de combustión a la atmósfera a presiones de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 psig (0,7 a 69 kPa).

Estas bajas presiones de trabajo de muchas corrientes de gas de combustión plantean problemas adicionales a los procedimientos de eliminación de CO₂ más convencionales, que requieren presiones significativamente mayores para tratar tales corrientes. A fin de funcionar de forma efectiva, muchos de estos procedimientos de eliminación de CO₂ convencionales requieren el uso de sistemas de compresión para elevar las presiones del gas de combustión hasta sus presiones de trabajo del procedimiento requeridas. Aunque esto se puede lograr físicamente, cuanto mayor es la presión del procedimiento requerida para el procedimiento de separación, más grande es el tamaño y el coste del equipo de compresión que se requiere para llevar estas corrientes a las condiciones de presión requeridas. También hay un incremento correspondiente en la energía requerida para llevar la corriente de gas de combustión a las condiciones de presión del procedimiento requeridas. Por lo tanto, también es ventajoso si un proceso usado para separar el CO₂ del N₂ en una corriente de gas de combustión se puede llevar a cabo a presiones relativamente bajas. Nuevamente se subraya que, además del nivel de presión, las condiciones de temperatura del procedimiento de adsorción por variación de presión activado por temperatura se pueden elegir adecuadamente para optimizar la eficacia del ciclo de PSA. De este modo, por ejemplo, si a una temperatura dada, la presión parcial de CO₂ es insuficiente para inducir la transición de carga baja a carga alta en el material de ZIF descrito anteriormente, la

temperatura se puede reducir adecuadamente para asegurarse que el ciclo opera selectivamente y en una elevada capacidad de trabajo, y asegurarse así el funcionamiento de un procedimiento de adsorción por variación efectivo.

Los resultados presentados en las Figuras 12 y 13 para ZIF-7 y las Figuras 17 y 18 para ZIF-9, que ejemplifican los materiales de ZIF de la presente invención, muestran claramente su adecuación para el funcionamiento a baja presión. Como se puede observar de la Figura 15, además del nivel de presión de la corriente, el nivel de temperatura es también crítico para el diseño de un procedimiento de adsorción por variación para una separación óptima. Puesto que disminuye el nivel de presión, la temperatura también se puede disminuir opcionalmente a fin de asegurar una carga significativa del adsorbato sobre el material adsorbente. Como se explica previamente, esta característica de los materiales adsorbentes que contienen ZIF puede ser significativa en aplicaciones de baja presión de la presente invención, tal como la separación de CO₂ de N₂ en corrientes de gas de combustión, en las que las presiones pueden ser relativamente bajas como se señala anteriormente. Sin embargo, las temperaturas a las que se producen estas corrientes pueden ser suficientemente altas de forma significativa para desplazar las ramas de adsorción/desorción a presiones parciales de CO₂ por encima de las requeridas para separaciones óptimas a bajas presiones. Por lo tanto, en una realización de la presente invención, la temperatura de la corriente de gas de combustión, o una corriente de procedimiento compuesta de una corriente de gas de combustión, se reduce antes de entrar en contacto con el material adsorbente que contiene ZIF. De esta manera, se puede minimizar la compresión requerida para llevar el gas de combustión a las condiciones de separación óptimas para la presente invención, y, en ciertas realizaciones, se puede eliminar completamente la necesidad de un equipo de compresión para elevar la presión de la corriente de alimentación a los procedimientos de la presente invención.

Se puede observar que en realizaciones del procedimiento de la actual invención, aunque puede ser ventajoso funcionar a mayores presiones de entrada, los procedimientos de PSA y TSA de la presente invención se pueden hacer funcionar a presiones de corriente de entrada menores que alrededor de 50 psig (345 kPa), o incluso menores que alrededor de 25 psig (172 kPa), debido a las características de carga de adsorción a baja presión significativas para CO₂ de los materiales de ZIF. En algunas realizaciones, los procedimientos de PSA y TSA de la presente invención se pueden hacer funcionar a presiones de corriente de entrada muy bajas menores que alrededor de 10 psig (69 kPa), o incluso menores que alrededor de 5 psig (34 kPa). A estas presiones de funcionamiento muy bajas, los procedimientos de PSA y TSA de la presente invención se pueden incorporar en un procedimiento de gas de combustión existente, y/o se pueden utilizar con equipo de gas de combustión convencional sin la necesidad de compresión adicional. Esto puede ahorrar potencialmente los costes significativos del sistema, haciendo de este modo a las realizaciones de la presente invención muy efectivas desde el punto de vista del coste y capaces de ser reacondicionadas en sistemas de gas de combustión existentes sin la necesidad de sistemas de compresión de gas de combustión adicionales.

Una realización de la presente invención es proporcionar una corriente de alimentación del procedimiento que comprende una corriente de gas de combustión a un procedimiento de adsorción por variación en el que el material adsorbente en el procedimiento de adsorción por variación comprende un material de ZIF que tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 5 para eliminar al menos una porción del CO₂ de la corriente de alimentación del procedimiento. En una realización más preferida de la presente invención, se proporciona una corriente de alimentación del procedimiento, que comprende una corriente de gas de combustión, a un procedimiento de adsorción por variación en el que el material adsorbente en el procedimiento de adsorción por variación comprende un material de ZIF que tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 10. En realizaciones incluso más preferidas de la presente invención, el material de ZIF utilizado en este procedimiento tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 25, y en una realización más preferible de la presente invención, el material de ZIF utilizado en este procedimiento tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos 50.

En una realización del procedimiento de adsorción por variación de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento comprende una corriente de gas de combustión que entra en contacto con un material adsorbente compuesto de un material de ZIF con una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 5. Se obtiene una corriente de producto pobre en CO₂ a partir de la corriente efluente procedente de la etapa de adsorción del procedimiento de adsorción por variación. Se obtiene una corriente de producto rica en CO₂ a partir de la corriente desorbida de la etapa de desorción del procedimiento de adsorción por variación. Como se explica anteriormente, el contenido de CO₂ de una corriente de gas de combustión puede oscilar típicamente de alrededor de 3 a alrededor de 25% en volumen de CO₂. En realizaciones preferidas de la presente invención, se obtiene una corriente de producto pobre en CO₂ como la corriente efluente procedente del procedimiento de separación en la que el contenido de CO₂ es menor que 10% en volumen, e incluso más preferiblemente se obtiene una corriente de producto pobre en CO₂ con un contenido de CO₂ menor que alrededor de 5% en volumen. Se desea que, cuando se separa el CO₂ presente en el gas de combustión, los procedimientos de la presente invención recuperen una gran porción del CO₂ en la corriente de producto rica en CO₂, dejando pasar de ese modo la corriente de producto pobre en CO₂ (ahora rica en N₂ y muy baja en CO₂) como una corriente efluente y dejándola escapar a la atmósfera o enviándola a un tratamiento posterior con una reducción significativa en el componente de gas de invernadero CO₂.

5 Cuando se acopla con la necesidad de secuestrar el CO₂ obtenido de la corriente de gas de combustión, es muy deseable que la corriente de producto rica en CO₂ tenga un contenido elevado de CO₂. Esto es para minimizar tanto la energía requerida para presurizar el gas hasta las presiones elevadas requeridas para el secuestro, así como para minimizar la capacidad de almacenamiento requerida para contener el CO₂. Por lo tanto, en realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente de producto rica en CO₂ tiene un contenido de CO₂ de al menos alrededor de 50% en volumen, más preferiblemente al menos alrededor de 60% en volumen, y muy preferiblemente al menos alrededor de 70% en volumen. Como se puede ver, por ejemplo, produciendo una corriente de producto rica en 10
10 50% en volumen de CO₂ mediante los procedimientos de separación de la presente invención a partir de un gas de combustión con una composición de entrada de alrededor de 10% en volumen de CO₂, los tamaños del equipo de secuestro y la capacidad de almacenamiento se pueden reducir en un factor de alrededor de 5 veces. Debido al volumen muy elevado de CO₂ producido en estos procedimientos de combustión, esto puede ser relevante para una reducción significativa de costes con respecto a tecnologías actualmente disponibles. Adicionalmente, puesto que también se reduce en un factor de alrededor de 5 el trabajo requerido para comprimir los gases de producto ricos en CO₂, también se logran ahorros significativos de energía mediante la presente invención con respecto a otros
15 métodos convencionalmente disponibles.

Los términos “secuestro” o “secuestro de CO₂”, como se utilizan aquí, se definen como el confinamiento de una corriente de desecho que contiene al menos 50% en volumen de CO₂ en una estructura subterránea, o depósito, o en el océano profundo a presiones de al menos 500 psig (3.447 kPa). En otras realizaciones preferidas, al menos una porción de la corriente de producto rica en CO₂, obtenida de la separación de CO₂ a partir de N₂ mediante la presente invención, es secuestrada adicionalmente a una presión de al menos 500 psig (3.447 kPa), e incluso más preferiblemente al menos 1000 psig (6.895 kPa).
20

25 Cuando se secuestra el CO₂ recuperado separado de las corrientes de gas de combustión, además de tener un contenido elevado de CO₂, es deseable que el contenido de N₂ de la corriente de producto rica en CO₂ sea menor que alrededor de 20% en volumen. En realizaciones más preferidas de la presente invención, se obtiene una corriente de producto rica en CO₂ en la que el contenido de N₂ de la corriente de producto rica en CO₂ es menor que 10% en volumen, o incluso más preferiblemente menor que alrededor de 5% en volumen. En otras realizaciones preferidas, el contenido de N₂ en % en volumen de la corriente de producto pobre en CO₂ es menor que 25% del contenido de N₂ en % en volumen de la corriente de gas de combustión. En otras realizaciones preferidas, el contenido de N₂ en % en volumen de la corriente de producto pobre en CO₂ es menor que 20%, y más preferiblemente menor que 15%, del contenido de N₂ en % en volumen de la corriente de gas de combustión. De esta manera, la eliminación eficiente de una gran cantidad de N₂ de la corriente de gas de combustión conduce a costes significativamente reducidos de capital y de energía para tratar y/o secuestrar la corriente de producto rica en CO₂ producida mediante la presente invención.
30

35 La corriente de producto rica en CO₂ producida mediante la presente invención también tiene una composición mejorada para el tratamiento con aminas de los gases de CO₂. El mayor contenido de CO₂ y el menor contenido de N₂ de la corriente de producto rica en CO₂ mejoran significativamente la capacidad de la amina para adsorber CO₂, debido a la mayor presión parcial de CO₂ disponible en condiciones comparables de tratamiento con aminas. Adicionalmente, el volumen total de la corriente global de gas de combustión a tratar se reduce significativamente mediante la separación de la mayoría del nitrógeno, que puede ser del orden de alrededor de 65 a alrededor de 85%
40 en volumen de N₂ en una corriente de gas de combustión típica. Por lo tanto, el volumen total que se necesitaría tratar en una unidad de aminas se puede reducir fácilmente en un factor de alrededor de 3 a alrededor de 5, dando como resultado ahorros significativos de capital, de productos químicos y de energía. De este modo, en una realización preferida de la presente invención, al menos una porción de la corriente de producto rica en CO₂ producida a partir de la eliminación de CO₂ de una corriente de gas de combustión se procesa adicionalmente en una unidad de tratamiento con aminas.
45

En otra realización de la presente invención, se utiliza un procedimiento de adsorción por variación, que utiliza un material adsorbente que contiene ZIF, para separar CO₂ de N₂ presente en el gas de escape de regeneradores de una unidad de craqueo catalítico fluido (“FCC”). Los FCC son bien conocidos en la industria, y el gas de escape de los regeneradores puede contener una cantidad significativa de CO₂ y N₂. De forma similar a los procedimientos de gas de combustión descritos anteriormente, la mayoría del gas de escape de regeneradores se emite a la atmósfera después de cierto tratamiento de los contaminantes. Sin embargo, los tratamientos convencionales no buscan típicamente eliminar el CO₂ del gas de escape del regenerador, y por lo tanto tienen poco efecto sobre las emisiones globales de CO₂. De forma similar a las corrientes de gas de combustión producidas en la industria, los regeneradores de FCC en refinerías y plantas químicas producen cantidades considerables de corrientes de gas de escape que pueden contribuir significativamente a las emisiones de CO₂ y a su efecto invernadero asociado. Estas corrientes de gas de escape de regeneradores de FCC también pueden ser difíciles de tratar debido a otros compuestos contaminantes y finos catalíticos generados a partir del procedimiento de FCC.
50
55

Las corrientes de gas de escape de regeneradores de FCC pueden tener propiedades similares a las corrientes de gas de combustión descritas anteriormente, particularmente con respecto a sus presiones totales así como también su contenido de CO₂ y N₂. Estas corrientes de gas de escape de regeneradores de FCC se pueden tratar por lo
60

- tanto mediante los procedimientos de la presente invención para eliminar al menos una porción del CO₂ del N₂, produciendo de ese modo una corriente de producto rica en CO₂ y una corriente de producto pobre en CO₂ de manera similar y concentraciones de componente como se describen anteriormente para corrientes de gas de combustión. En realizaciones preferidas de la presente invención, al menos una porción de una corriente de gas de escape de regeneradores de FCC se somete a un procedimiento de adsorción por variación de la presente invención, produciendo de ese modo una corriente de producto pobre en CO₂, en el que la corriente de producto pobre en CO₂, o una porción de la misma, con un contenido reducido de CO₂ es emitida a la atmósfera, y la corriente de producto rica en CO₂, o una porción de la misma, es secuestrada o procesada posteriormente en una unidad de tratamiento con aminas.
- Otra realización del procedimiento comercial deseable de los procedimientos de separación de la presente invención es para uso en la separación de corrientes de gas producido sintéticamente que se obtienen a través de una variedad de procedimientos reactivos que utilizan una fuente carbonosa y un oxidante y/o calor. Estas corrientes de gas producido sintéticamente encuentran uso, por ejemplo, como gas de síntesis para la producción de otros productos químicos e intermedios (por ejemplo, metanol), así como en la síntesis de hidrocarburos de mayor peso molecular (por ejemplo, combustibles querosénicos, combustibles de grado de aleación, combustibles de grado diésel o productos de mezcla de lubricantes obtenidos, por ejemplo, vía síntesis de Fischer-Tropsch), que encuentran uso como productos finales o como intermedios para la funcionalización posterior o para la síntesis de otros productos. De forma similar, estas corrientes de gas producido sintéticamente también pueden buscar la generación de corrientes de hidrógeno enriquecidas para uso como combustibles (por ejemplo, células de combustible) o para uso en el procesamiento químico de hidrocarburos (por ejemplo, hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación). Dependiendo de la disponibilidad de la alimentación, de las opciones y economía del procedimiento, se puede usar una variedad de fuentes carbonosas, que oscilan desde gaseosas (por ejemplo, gas natural) a líquidas (por ejemplo, naftas, aceites y residuos pesados, alquitranes, o aceites de pizarra) hasta sólidos (por ejemplo, carbón). Con respecto a la fuente de oxígeno, típicamente se usan oxígeno puro, aire, o vapor (más calor). En algunos casos, sólo se aplica calor a la fuente carbonosa para producir una mezcla de gas de "gasificación" que contenga menores cantidades de productos de combustión completa, que se pueden usar como combustible o como productos químicos. La composición específica del gas producido sintéticamente depende fuertemente de la naturaleza de la fuente carbonosa, del oxidante y del uso de calor (si lo hay). El gas producido contiene típicamente cantidades variables de H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ y N₂ como componentes mayoritarios, y menores cantidades de especies que contienen azufre y nitrógeno (por ejemplo, H₂S y NH₃), así como otros contaminantes (por ejemplo, COS). En particular, cuando se usa aire como oxidante, las corrientes de gas producido sintéticamente contienen cantidades significativas de N₂, que no se incorpora en ningún producto de reacción principal, con la excepción de las menores cantidades de NH₃ formado. Dependiendo del uso pretendido del gas producido sintéticamente, se requieren diversos niveles de purificación y preacondicionamiento. Una etapa particularmente importante en la preparación de un gas producido sintéticamente es la eliminación de CO₂ de la corriente de producto. El CO₂ en el gas producido sintéticamente generalmente no es beneficioso puesto que no se incorpora en ningún producto de reacción subsiguiente y no añade valor calefactor. Adicionalmente, el CO₂ presente en el gas producido sintéticamente puede existir en concentraciones suficientemente altas que pueden contribuir a la corrosión del equipo de procesamiento, así como contribuir a la producción de emisiones de gas invernadero.
- Una realización de la presente invención es proporcionar una corriente de alimentación del procedimiento que comprende un gas producido sintéticamente a un procedimiento de adsorción por variación en el que el material adsorbente en el procedimiento de adsorción por variación comprende un material de ZIF que tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 5, para eliminar al menos una porción del CO₂ de la corriente de alimentación del procedimiento. En una realización más preferida de la presente invención, se proporciona una corriente de alimentación del procedimiento que comprende un gas producido sintéticamente a un procedimiento de adsorción por variación en el que el material adsorbente en el procedimiento de adsorción por variación comprende un material de ZIF que tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 10, para eliminar al menos una porción del CO₂ de la corriente de alimentación del procedimiento. En realizaciones incluso más preferidas de la presente invención, el material de ZIF utilizado en este procedimiento tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos alrededor de 25, y muy preferiblemente una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos 50.
- En la realización del procedimiento de la presente invención anterior para la eliminación de CO₂ a partir de corrientes de gas producido sintéticamente, la mayoría del N₂ en la corriente de entrada del gas producido sintéticamente al procedimiento pasará a través del material adsorbente y se recuperará en la corriente efluente del procedimiento. Como se describe previamente, en estos procedimientos, la temperatura de funcionamiento se escoge preferiblemente para que se produzca la transición de carga baja a carga alta mostrada en la isoterma para CO₂ en las condiciones seleccionadas del procedimiento, a la vez que se evita que se produzca esta transición de carga baja a carga alta para N₂ en las condiciones seleccionadas del procedimiento. Adicionalmente, la mayoría del H₂ en la corriente de entrada del gas producido sintéticamente al procedimiento pasará a través del material adsorbente y se recuperará en la corriente efluente del procedimiento. El N₂ en la corriente efluente obtenida se puede separar entonces del H₂ por métodos convencionales, dando como resultado una corriente de H₂ de mayor pureza. La corriente de H₂ así obtenida se puede utilizar directamente como producto final, o se puede mezclar con una

corriente de monóxido de carbono para uso en etapas de síntesis posteriores para la producción catalítica, por ejemplo, de metanol y otros productos hidrocarbonados líquidos.

5 En una realización preferida de la presente invención, la corriente efluente (o "corriente de producto pobre en CO₂") producida en el procedimiento anterior para la eliminación de CO₂ a partir de un gas producido sintéticamente contiene menos de alrededor de 5% en volumen de CO₂, e incluso más preferiblemente menos de 3% en volumen de CO₂. Se debería observar también que, como se describe anteriormente, puede haber cantidades significativas de agua y contaminantes, tales como, pero sin limitarse a, H₂S y NH₃, que pueden dañar físicamente o impedir operativamente cualquiera de las realizaciones de los procedimientos de separación que contienen ZIF de la presente invención. Por lo tanto, en realizaciones preferidas de la presente invención, una porción de los contaminantes se elimina antes de poner en contacto la corriente diana con el procedimiento que contiene ZIF. Hay muchos procedimientos convencionales que son conocidos por aquellos de pericia en la técnica para la eliminación de tales contaminantes que se pueden utilizar conjuntamente con los procedimientos de la presente invención para reducir la concentración de estos contaminantes hasta niveles aceptables antes de entrar en contacto con la ZIF o con los materiales adsorbentes que contienen ZIF descritos aquí.

15 Se debería observar que aunque los procedimientos de la presente invención para la separación de corrientes de gas de combustión, corrientes de gas de escape de generadores de FCC, y corrientes de gas producido sintéticamente se han explicado anteriormente en términos de una configuración de adsorción por variación, las membranas que contienen ZIF descritas anteriormente también se pueden utilizar en condiciones similares de entrada del procedimiento para separar selectivamente CO₂ de N₂, y producir corrientes de producto de composición similar como se describe en las realizaciones del procedimiento de adsorción por variación descritas anteriormente. En los procedimientos que utilizan membranas que contienen ZIF para separar CO₂ de N₂ en una corriente de alimentación del procedimiento que contiene ambos componentes, es deseable que el CO₂ permee selectivamente a través del procedimiento de membrana que contiene ZIF produciendo al menos una corriente de permeado rica en CO₂, en el que la corriente de permeado rica en CO₂ tiene un mayor % en volumen de CO₂ que la corriente de alimentación del procedimiento que entra en contacto con la membrana que contiene ZIF. Adicionalmente, también se produce mediante el procedimiento al menos una corriente de retenido pobre en CO₂, en el que una corriente de retenido pobre en CO₂ tiene un menor % en volumen de CO₂ que la corriente de alimentación del procedimiento. Las composiciones de las corrientes, las selectividades de la separación y las propiedades de los productos finales producidos mediante las realizaciones del procedimiento de membrana que contiene ZIF de la presente invención son similares a aquellas identificadas en realizaciones del procedimiento de adsorción por variación descritas anteriormente.

Otro procedimiento importante en la industria que implica gases de invernadero, tales como CO₂, es el secuestro de al menos una porción del CO₂ eliminado de una corriente del procedimiento. Los términos "secuestro" o "secuestro de CO₂", como se utilizan aquí, se definen como el confinamiento de una corriente de desecho que contiene al menos 50% en volumen de CO₂ en una estructura subterránea, o depósito, o en el océano profundo a presiones de al menos 500 psig (3.447 kPa). Dependiendo del procedimiento de secuestro utilizado, puede ser deseable que el procedimiento de separación de la presente invención se haga funcionar para producir una concentración elevada de CO₂ en la corriente rica en CO₂. Esto es especialmente deseable cuando se producen en un procedimiento grandes volúmenes de CO₂, por ejemplo, pero sin limitarse a, corrientes de gas de combustión y corrientes de gas de escape de regeneradores de FCC producidas mediante procedimientos industriales. Aquí, es importante que la corriente de gas a secuestrar contenga una gran concentración de CO₂ a fin de reducir el tamaño del equipo de manipulación y compresión requerido, así como para reducir los costes energéticos asociados con el secuestro del CO₂. La reducción del volumen global de la corriente de gas a secuestrar también tiene el beneficio de minimizar los requisitos de almacenamiento necesarios para este secuestro.

45 Sin embargo, la necesidad de separar y secuestrar una porción del CO₂ que está presente en una corriente del procedimiento se puede aplicar a cualquier procedimiento en el que se produce CO₂ como un subproducto indeseado. En algunos de estos procedimientos, es más importante que se separe y se secuestre un porcentaje elevado del CO₂ producido mediante el procedimiento, de manera que se minimice el CO₂ liberado a la atmósfera y/o el CO₂ residual que queda en el gas de procedimiento. En este caso, los procedimientos de separación de la presente invención se pueden diseñar para minimizar la cantidad de CO₂ que queda en la corriente de producto pobre en CO₂ producida. Como tal, la corriente de producto rica en CO₂ producida por cualquiera de las realizaciones del procedimiento de separación de la presente invención se puede secuestrar posteriormente.

55 En realizaciones preferidas de la presente invención, se secuestra al menos una porción de la corriente rica en CO₂ producida mediante el procedimiento de separación de la actual invención. En realizaciones preferidas, la corriente rica en CO₂ que se produce tiene un contenido de CO₂ de al menos 75% en volumen, en la que se secuestra al menos una porción de la corriente rica en CO₂. En una realización más preferida, la corriente rica en CO₂ tiene un contenido de CO₂ de al menos 85% en volumen, en la que se secuestra al menos una porción de la corriente rica en CO₂. En otras realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente de producto pobre en CO₂ obtenida tiene un contenido de CO₂ de menos de alrededor de 5% en volumen, y más preferiblemente menos de alrededor de 60 2% en volumen. La utilización de esta realización del procedimiento es particularmente beneficiosa, en la que la

corriente pobre en CO₂ se libera a la atmósfera como un gas de escape.

Aunque la presente invención se ha descrito en términos de realizaciones específicas, no está limitada así. Las alteraciones y modificaciones adecuadas para el funcionamiento en condiciones específicas serán manifiestas para aquellos expertos en la técnica. Por lo tanto, se pretende que las siguientes reivindicaciones se interpreten como que cubren tales alteraciones y modificaciones como caen dentro del espíritu y alcance verdaderos de la invención.

Los Ejemplos más abajo se proporcionan para ilustrar la síntesis y las propiedades de adsorción de unos pocos materiales selectos de estructura de imidazolato zeolítica para ilustrar los beneficios de la presente invención. Estos Ejemplos sólo ilustran realizaciones específicas de la presente invención, y de ningún modo limitan el alcance de la actual invención.

10 EJEMPLOS

En los siguientes Ejemplos 1 a 5, se sintetizaron pequeñas cantidades de muestras de estructuras de imidazolato zeolíticas (o "ZIFs") para uso en el ensayo de procedimientos de adsorción y separación que se describen con detalle en los Ejemplos 6 a 10. Las ZIF son un tipo único de estructuras cristalinas microporosas que tienen topologías de armazón encontradas habitualmente en zeolitas y/o en otros materiales cristalinos en los que el vértice comprende un único ion metálico, y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón están enlazados mediante los átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado. Cada material de ZIF con un tipo específico de disolvente ocluido se caracteriza por un patrón único de difracción de rayos X. Sin embargo, debido a la naturaleza porosa y flexible de las estructuras de redes cristalinas de ZIF, el patrón de difracción de rayos X se puede alterar con el intercambio con disolventes o con la desolvatación. Los materiales de ZIF usados en estudios de identificación de adsorción de gases se prepararon según los procedimientos publicados, con ligeras modificaciones en la escala de reacción y/o activación de las muestras; véase la referencia Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006, 103, 10186-10191, denominada aquí como la "Referencia de Park".

Los ejemplos de materiales de ZIF proporcionados aquí no pretenden limitar la presente invención de ninguna manera. La síntesis general y la caracterización estructural de algunos de los materiales de ZIF aplicables a la presente invención se presentan en la Publicación de Patente de los Estados Unidos de América nº US2007/0202038A1.

Los procedimientos detallados de síntesis se describen más abajo en los Ejemplos 1 a 5 para materiales de ZIF seleccionados.

30 Ejemplo 1

En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-7. El armazón de ZIF-7 tiene una composición química de ZnL₂ (en la que L = bencimidazolato, es decir, el anión de bencimidazol) y una topología definida por los cationes de Zn que es idéntica al tipo de armazón zeolítico SOD. SOD es un código de tipo de armazón de tres letras como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en el "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Ámsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-7, se disolvieron 9,00 g de nitrato de cinc tetrahidratado (Zn(NO₃)₂·4H₂O, 34,4 mmoles) y 3,00 g de bencimidazol (25,4 mmoles) en 900 ml de DMF (*N,N*-dimetilformamida) en un tarro de vidrio de 1 litro. El tarro se cerró fuertemente y la mezcla de reacción se calentó en un horno isotérmico a 373 K durante 48 horas. Después de la reacción, el licor madre se decantó. El sólido cristalizado en la pared lateral y en la parte inferior del tarro se recogió, se lavó con y se almacenó en DMF, y se etiquetó "ZIF-7 sintetizado como tal".

A fin de activar el ZIF-7, el sólido sintetizado como tal se calentó a vacío a 473 K durante 24 horas, se transfirió a un vial de 120 ml, se sumergió en acetonitrilo (c.a. 100 ml) y se empapó a 348 K durante 48 horas. El ZIF-7 intercambiado con acetonitrilo se cargó en un tubo de vidrio y se evacuó en un aparato de línea de vacío a temperatura ambiente durante 16 horas para eliminar las moléculas de disolvente que quedan en sus poros. Se obtuvieron 2,10 g de ZIF-7 activado, que corresponde a un rendimiento de 55% (basado en bencimidazol).

Para los experimentos de adsorción de gas, el ZIF-7 intercambiado con acetonitrilo se cargó directamente en el soporte de muestras de la unidad de adsorción de gases gravimétrica, y se activó in situ usando las condiciones descritas en el Ejemplo 6.

La Figura 1 muestra una comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") de las muestras de ZIF-7 sintetizada como tal y de la intercambiada con acetonitrilo, y el patrón calculado de PXRD (mostrado como el patrón de varillas) basado en la estructura de cristal único de ZIF-7 dada a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 1 se representan gráficamente como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en

grados).

La elevada pureza de la muestra de ZIF-7 sintetizada como tal se evidencia por la coincidencia de los patrones experimental y calculado de PXRD. Merece la pena señalar las ligeras diferencias entre los dos patrones experimentales de PXRD de ZIF-7. El patrón de ZIF-7 sintetizado como tal se indexa al grupo espacial romboédrico

5 $R\bar{3}$ $a = b = 22,927 \text{ \AA}$, $c = 15,603 \text{ \AA}$, mientras que el patrón de ZIF-7 intercambiado con acetonitrilo está indexado al mismo grupo espacial con $a = b = 22,522 \text{ \AA}$ y $c = 15,760 \text{ \AA}$. Los datos sugieren una ligera distorsión de la celda unidad de ZIF-7 al intercambiarlo con el disolvente.

La Figura 2 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-7 sintetizada como tal e intercambiada con acetonitrilo, en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente se escogieron basándose en los datos de TGA.

La Figura 11 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-7 producida.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-9. La estructura de ZIF-9 tiene una composición química de CoL_2 (en la que L = bencimidazolato, es decir, el anión de bencimidazol) y una topología definida por los cationes de Co que es idéntica al tipo de estructura zeolítica SOD. SOD es un código de tipo de estructura de tres letras como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en el "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. Mc-Cusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Ámsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-9, se disolvieron 1,26 g de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,33 mmoles) y 0,360 g de bencimidazol (3,05 mmoles) en 108 ml de DMF (*N,N*-dimetilformamida) en un vial de 120 ml. El vial se cerró fuertemente, y la mezcla de reacción se calentó en un horno isotérmico a 373 K durante 96 horas. Después de la reacción, el licor madre se decantó. El sólido cristalizado en la pared lateral y en la parte inferior del tarro se recogió, se lavó con y se almacenó en DMF, y se etiquetó "ZIF-9 sintetizado como tal".

A fin de activar el ZIF-9, el sólido sintetizado como tal se calentó a vacío a 473 K durante 24 horas, se transfirió a un vial de 20 ml, se sumergió en acetonitrilo (c.a. 15 ml) y se empapó a 348 K durante 48 horas. El ZIF-9 intercambiado con acetonitrilo se cargó en un tubo de vidrio y se evacuó en un aparato de línea de vacío a temperatura ambiente durante 16 horas para eliminar las moléculas de disolvente que quedan en sus poros. Se obtuvieron 0,07 g de ZIF-9 activado, que corresponde a un rendimiento de 15% (basado en bencimidazol).

Para los experimentos de adsorción de gas, el ZIF-9 intercambiado con acetonitrilo se cargó directamente en el soporte de muestras de la unidad de adsorción de gases gravimétrica, y se activó in situ usando las condiciones descritas en el Ejemplo 7.

La Figura 3 muestra una comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") de las muestras de ZIF-9 sintetizada como tal y de la intercambiada con acetonitrilo, y el patrón calculado de PXRD (mostrado como el patrón de varillas) basado en la estructura de cristal único de ZIF-9 dada a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 3 se representan gráficamente como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en grados).

La elevada pureza de ZIF-9 sintetizado como tal se evidencia por la coincidencia de los patrones experimental y calculado de PXRD. El fondo relativamente grande en el patrón de PXRD de la muestra de ZIF-9 sintetizado como tal no se puede atribuir a la existencia de impurezas amorfas, debido a que sólo se observan en la muestra mediante microscopía óptica cristales cúbicos de color violeta. Los datos de PXRD sugieren que ZIF-9 que contiene Co es intrínsecamente de menor cristalinidad cuando se compara con su material isomorfo que contiene Zn ZIF-7 (compárense las Figuras 1 y 3).

La Figura 4 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-9 sintetizada como tal e intercambiada con acetonitrilo, en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente se escogieron basándose en los datos de TGA.

La Figura 16 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-9 producida.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-1. La estructura de ZIF-1 tiene una composición química de ZnL_2 (en la que L = imidazolato, es decir, el anión de imidazol) y una topología definida por los cationes de Zn que es idéntica al tipo de estructura zeolítica BCT. BCT es un código de tipo de estructura de tres letras como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en el "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. Mc-Cusker,

D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Ámsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-1, se disolvieron 1,25 g de nitrato de cinc tetrahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4,77 mmoles) y 2,75 g de imidazol (40,4 mmoles) en 100 ml de DMAc (*N,N*-dimetilacetamida) en un vial de vidrio de 120 ml. El vial se cerró fuertemente, y la mezcla de reacción se calentó en un horno isotérmico a 358 K durante 72 horas. Después de la reacción, el licor madre se decantó. El sólido cristalizado en la pared lateral y en la parte inferior del vial se recogió y se lavó con DMF (*N,N*-dimetilformamida), para eliminar cualquier licor madre residual. El producto se transfirió entonces a un vial de 20 ml, se almacenó en DMF y se etiquetó "ZIF-1 sintetizado como tal".

A fin de activar el ZIF-1, el sólido sintetizado como tal se sumergió en acetonitrilo (c.a. 15 ml) durante un total de 72 horas. El volumen del disolvente se substituyó cada 24 horas. El ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo se cargó en un tubo de vidrio y se evacuó de línea de vacío a temperatura ambiente durante 16 horas para eliminar las moléculas de disolvente que quedan en sus poros. Se obtuvieron 0,13 g de ZIF-1 activado, que corresponde a un rendimiento de 14% (basado en nitrato de cinc tetrahidratado). Como alternativa, el ZIF-1 sintetizado como tal se activó intercambiándolo con tolueno, seguido de calentamiento a vacío a 443 K durante 2 horas.

Para los experimentos de adsorción de gas, el ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo o intercambiado con tolueno se cargó directamente en el soporte de muestras de la unidad de adsorción de gases gravimétrica, y se activó in situ usando las condiciones descritas en el Ejemplo 8.

La Figura 5 muestra una comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") de las muestras de ZIF-1 sintetizada como tal, la intercambiada con acetonitrilo y la intercambiada con tolueno, y el patrón calculado de PXRD (mostrado como el patrón de varillas) basado en la estructura de cristal único de ZIF-1 dada a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 5 se representan gráficamente como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en grados).

La elevada pureza de ZIF-1 sintetizado como tal se evidencia por la coincidencia de los patrones experimental y calculado de PXRD. Merece la pena señalar las diferencias entre los tres patrones experimentales de PXRD de ZIF-1. El patrón de ZIF-1 sintetizado como tal se indexa al grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, $a = 9,699 \text{ \AA}$, $b = 15,185 \text{ \AA}$, $c = 16,555 \text{ \AA}$, $\beta = 116,9^\circ$, mientras que el patrón de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo está indexado al mismo grupo espacial con $a = 10,098 \text{ \AA}$, $b = 14,649 \text{ \AA}$, $c = 17,300 \text{ \AA}$, $\beta = 119,5^\circ$, y el patrón de ZIF-1 intercambiado con tolueno está indexado a un grupo espacial de simetría ortorrómbica $Pnn2$, con $a = 15,708 \text{ \AA}$, $b = 9,455 \text{ \AA}$, $c = 16,969 \text{ \AA}$. Los datos sugieren distorsiones de la celda unidad de ZIF-1 al intercambiarlo con el disolvente. Se señala que existe un análogo de alta simetría de ZIF-1. La estructura de cristal único de tal componentes se dio a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí (teniendo ZIF-2 la misma topología de estructura que ZIF-1, ortorrómbica, $Pbca$, $a = 9,679 \text{ \AA}$, $b = 24,114 \text{ \AA}$, $c = 24,450 \text{ \AA}$).

La Figura 6 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-1 sintetizada como tal, intercambiada con acetonitrilo e intercambiada con tolueno, en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente se escogieron basándose en los datos de TGA.

La Figura 20 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) producida. La Figura 21 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con tolueno) producida.

Ejemplo 4

En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-11. La estructura de ZIF-11 tiene una composición química de ZnL_2 (en la que L = bencimidazolato, es decir, el anión de bencimidazol) y una topología definida por los cationes de Zn que es idéntica al tipo de estructura zeolítica RHO. RHO es un código de tipo de estructura de tres letras como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en el "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. Mc-Cusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Ámsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-11, se disolvieron 0,330 g de nitrato de cinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,11 mmoles) y 0,990 g de bencimidazol (8,38 mmoles) en 100 ml de DEF (*N,N*-dietilformamida) en un vial de vidrio de 120 ml. El vial se cerró fuertemente, y la mezcla de reacción se calentó en un horno isotérmico a 373 K durante 96 horas. Después de la reacción, el licor madre se decantó. El sólido cristalizado en la pared lateral y en la parte inferior del vial se recogió y se lavó con DMF (*N,N*-dimetilformamida) repetidamente para eliminar cualquier licor madre residual y un subproducto amorfo. El producto se transfirió entonces a un vial de 20 ml, y el disolvente DMF se decantó. Después de la adición de cloroformo (c.a. 15 ml), el vial se cerró, y la mezcla se sumergió en un baño ultrasónico durante 30 minutos para despegar mecánicamente una fase densa sin identificar de las superficies de los cristales de ZIF-11. Aparecieron dos capas de sólidos después de que el vial se dejó sin perturbar sobre una superficie nivelada durante 30 minutos. La capa de sólido que flota sobre la superficie de cloroformo se recogió con cuidado usando una pipeta, y se transfirió a otro vial de 20 ml. El sólido se lavó con y se almacenó en DMF, y se

etiquetó "ZIF-11 sintetizado como tal".

5 A fin de activar el ZIF-11, el sólido purificado se sumergió en metanol (c.a. 15 ml) durante un total de 72 horas. El volumen del disolvente se sustituyó cada 24 horas. El ZIF-11 intercambiado con metanol se cargó en un tubo de vidrio y se evacuó en un aparato de línea de vacío. Después de eliminar el disolvente metanólico externo a temperatura ambiente, el sólido se calentó a vacío a 423 K durante 16 horas para eliminar las moléculas de disolvente que quedan en los poros del ZIF-11. Se obtuvo así una muestra de 0,09 g de ZIF-11 activado, que corresponde a un rendimiento de 27% (basado en nitrato de cinc hexahidratado).

10 Para los experimentos de adsorción de gas, el ZIF-11 intercambiado con metanol se cargó directamente en el soporte de muestras de la unidad de adsorción de gases gravimétrica, y se activó in situ usando las condiciones descritas en el Ejemplo 9.

15 La Figura 7 muestra una comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") de las muestras de ZIF-11 purificada e intercambiada con metanol, y el patrón calculado de PXRD (mostrado como el patrón de varillas) basado en la estructura de cristal único de ZIF-11 dada a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 7 se representan gráficamente como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en grados).

La elevada pureza de la muestra se evidencia por la coincidencia de los patrones experimental y calculado de PXRD. Merece la pena señalar las ligeras diferencias entre los dos patrones experimentales de PXRD de ZIF-11. Después del intercambio con metanol, las intensidades de los picos de difracción se alteraron, y las posiciones de los picos se desplazaron sistemáticamente a un mayor ángulo theta (en grados).

20 La Figura 8 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-11 purificada e intercambiada con metanol, en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente se escogieron basándose en los datos de TGA.

La Figura 24 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-11 producida.

Ejemplo 5

25 En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-8. El armazón de ZIF-8 tiene una composición química de ZnL_2 (en la que L = 2-metilimidazolato, es decir, el anión de 2-metilimidazol) y una topología definida por los cationes de Zn que es idéntica al tipo de armazón zeolítico SOD. SOD es un código de tipo de armazón de tres letras como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en el "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. Mc-Cusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Ámsterdam, 2007).

30 En la síntesis del material de ZIF-8, se disolvieron 10,50 g de nitrato de cinc tetrahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 40,2 mmoles) y 3,00 g de 2-metilimidazol (36,5 mmoles) en 900 ml de DMF (*N,N*-dimetilformamida) en un tarro de vidrio de 1 litro. El tarro se cerró fuertemente, y la mezcla de reacción se calentó en un horno isotérmico a 413 K durante 24 horas. Después de la reacción, el licor madre se decantó. El sólido cristalizado en la pared lateral y en la parte inferior del tarro se recogió y se lavó con DMF repetidamente para eliminar cualquier licor madre residual y un subproducto amorfo. El producto se transfirió entonces a un vial de 120 ml, y el disolvente DMF se decantó. Después de la adición de cloroformo (c.a. 100 ml), el vial se cerró, y la mezcla se sumergió en un baño ultrasónico durante 30 minutos para despegar mecánicamente partículas de óxido de cinc de las superficies de los cristales de los cristales de ZIF-8. Aparecieron dos capas de sólidos después de que el vial se dejó sin perturbar sobre una superficie nivelada durante 30 minutos. La capa de sólido que flota sobre la superficie de cloroformo se recogió con cuidado usando una pipeta, y se transfirió a otro vial de 120 ml. El sólido se lavó con y se almacenó en DMF, y se etiquetó "ZIF-8 purificado".

45 A fin de activar el ZIF-8, el sólido purificado se sumergió en metanol (c.a. 100 ml) durante un total de 72 horas. El volumen del disolvente se sustituyó cada 24 horas. El ZIF-8 intercambiado con metanol se cargó en un tubo de vidrio y se evacuó en un aparato de línea de vacío. Después de eliminar el disolvente metanólico externo a temperatura ambiente, el sólido se calentó a vacío a 523 K durante 16 horas para eliminar las moléculas de disolvente que quedan en los poros del ZIF-8. Se obtuvieron 1,70 g de ZIF-8 activado, que corresponde a un rendimiento de 41% (basado en 2-metilimidazol).

50 Para los experimentos de adsorción de gas, el ZIF-8 intercambiado con metanol se cargó directamente en el soporte de muestras de la unidad de adsorción de gases gravimétrica, y se activó in situ usando las condiciones descritas en el Ejemplo 10.

La Figura 9 muestra una comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") de las muestras de ZIF-8 purificada e intercambiada con metanol, y el patrón calculado de PXRD (mostrado como el patrón de varillas) basado en la estructura de cristal único de ZIF-8 dada a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí. La elevada pureza de la muestra se evidencia por la coincidencia de los patrones experimental y

calculado de PXRD. Merece la pena señalar las ligeras diferencias entre los dos patrones experimentales de PXRD. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 9 se representan gráficamente como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en grados).

5 La Figura 10 muestra los análisis termogravimétricos (“TGA”) para las muestras de ZIF-8 purificada e intercambiada con metanol, en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente se escogieron basándose en los datos de TGA.

La Figura 27 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de una muestra de ZIF-8 producida.

Ejemplos 6-10

10 En los Ejemplos 6 a 10 aquí, se usó un aparato de microbáscula Cahn® (TG121, 0,1 µg) para caracterizar gravimétricamente las propiedades de adsorción/desorción de gases e hidrocarburos (es decir, adsorbatos) en diversas estructuras de imidazolato zeolíticas (es decir, adsorbentes). Los experimentos se llevaron a cabo en diversos pares de adsorbato-adsorbente, para determinar las isoterma de adsorción para los diversos materiales de ZIF sintetizados en los Ejemplos 1 a 5 anteriormente. A una temperatura constante, la carga de adsorbato en el equilibrio se midió a diversas presiones de adsorbato hasta 106,6 kPa. A fin de capturar cualquier comportamiento histerético potencial, para cada isoterma se midió la mitad de los puntos experimentales en el modo de adsorción (es decir, incrementando la presión desde vacío hasta la presión máxima de 106,6 kPa), y la otra mitad de los puntos experimentales se midió en el modo de desorción (es decir, disminuyendo la presión desde la presión máxima de 106,6 kPa hasta vacío). En todos los experimentos, se usó un software de ordenador LabVIEW® para ajustar, controlar y monitorizar automáticamente la secuencia de etapas seguida en cada experimento.

20 La alimentación de adsorbato se llevó al colector de alimentación desde botellas de lectura o desde tuberías de suministro domésticas que contienen gases e hidrocarburos de pureza elevada. El colector de la alimentación estaba en contacto con el adsorbente situado en el soporte de muestras de la microbáscula. La presión del adsorbato en el colector de la alimentación se controló entre vacío y 106,6 kPa mediante un sistema de medición y control de MKS® Tipo 146, que estaba conectado a las comunicaciones del ordenador vía RS232. El colector de la alimentación estaba equipado con tres transductores de presión de MKS® 120A (0-0,0133 kPa, 0-1,33 kPa y 0-133 kPa), que proporcionaron la información de presión del adsorbato al controlador. El controlador accionó dos válvulas electrónicas para ajustar la presión de adsorbato en el colector de alimentación. Una válvula (MKS 0248A, Tipo 00100RK) estaba conectada al suministro de alimentación de adsorbato, y la otra válvula (MKS 0248A, Tipo 10000RV) estaba conectada a la tubería de vacío. Para lograr las condiciones de vacío, se usó una bomba turbomolecular Pfeiffer® TSU 261.

35 Típicamente, antes de las medidas de la isoterma de adsorción, se cargaron alrededor de 15-90 mg de adsorbente en la microbáscula a 301 K. A fin de evitar que el adsorbente entre en contacto con el aire ambiente, el adsorbente se sumergió completamente en un exceso de un disolvente especificado (es decir, una cantidad muy en exceso de la necesaria para llenar su volumen de poros internos). El disolvente se eliminó mediante el uso de vacío dinámico. En algunos casos, cuando el disolvente se mantuvo más fuertemente en el interior del adsorbato, también se usó calefacción. Típicamente, se aplicaron las siguientes etapas (todas bajo vacío dinámico): (a) desgasificación a 301 K durante un tiempo prescrito, (b) calentamiento hasta una temperatura prescrita y mantenimiento así durante un tiempo prescrito, (c) enfriamiento hasta 301 K. Debido a que la microbáscula se paró justo antes de cargar la muestra, se obtuvo directamente el peso seco a partir de la microbáscula al terminar el procedimiento de limpieza. El tipo de disolvente, la temperatura de calentamiento, así como la duración de las etapas, dependió del material de ZIF particular bajo estudio. Para una muestra de ZIF dada, se repitieron las mismas etapas de limpieza cada vez que se llevó a cabo un nuevo experimento sucesivo. Antes de eliminar la muestra de la microbáscula, se repitió el primer y/o segundo experimento de adsorción. Estos experimentos repetidos revelaron una excelente reproducibilidad, confirmando la idoneidad de los procedimientos de isoterma de adsorción experimentales así como la estabilidad de las muestras durante los experimentos de adsorción. Las medidas de rayos X de las muestras retiradas confirmaron además su integridad.

Ejemplo 6

50 En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isoterma de adsorción en muestras de ZIF-7 obtenidas a partir de la síntesis detallada en el Ejemplo 1 anterior en cumplimiento con los procedimientos de ensayo generales para los Ejemplos 6-10 descritos anteriormente.

55 Para el ensayo de cada adsorbato en este experimento, se cargó una muestra de ZIF-7 con acetonitrilo como disolvente. Se desgasificó durante 6 horas a 301 K bajo vacío dinámico. No se aplicó calentamiento adicional. El peso seco fue 46,68 mg. Se aplicó el mismo procedimiento de limpieza a ZIF-7 antes de todos los experimentos subsiguientes con otros adsorbatos. En la Figura 11 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (“SEM”) de esta muestra. La Figura 12 muestra la isoterma de adsorción de CO₂ en ZIF-7 a 301 K. La ordenada presenta la carga de adsorción en el equilibrio, en unidades típicas de mmoles/g. La abscisa inferior presenta la presión absoluta de CO₂ en kPa. La abscisa superior presenta la presión relativa de CO₂, en la que la presión de

normalización P_0 corresponde a la presión de saturación de CO_2 a 301 K. A partir del dato de presión de vapor en equilibrio termodinámico, se estimó un valor de 6583,8 kPa para P_0 . Los símbolos en negrita y blancos identifican las ramas correspondientes de adsorción y desorción, respectivamente (la rama de adsorción se muestra con una leyenda de diamantes en negro, y la rama de desorción se muestra con una leyenda de diamantes en blanco).

5 Según los procedimientos de ensayo, también se generó una isoterma de adsorción para el nitrógeno, N_2 , y se muestra en la Figura 13 junto con la isoterma de adsorción/desorción de la Figura 12 anterior. En el régimen de ensayo de este ejemplo, el nitrógeno no mostró las ramas de adsorción y desorción separadas como se mostró para dióxido de carbono, y por lo tanto las curvas de adsorción y desorción para el nitrógeno en este régimen solapan para ZIF-7. Como se puede ver de la Figura 13, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa @ 301 K, la carga de adsorción del dióxido de carbono, CO_2 , fue significativamente mayor que la carga de adsorción para el nitrógeno, N_2 , en el material de ZIF-7. De hecho, sólo se detectaron 0,02 mmoles/g de nitrógeno adsorbido a 301 K y 106,6 kPa.

10 La Figura 14 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-7 para el dióxido de carbono, CO_2 y el nitrógeno, N_2 en las condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidas de los ensayos anteriores. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, la carga de adsorción del material de ZIF-7 para CO_2 a 106,6 kPa @ 301 K fue aproximadamente 2,29 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para N_2 fue aproximadamente 0,02 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CO_2 con respecto a N_2 es aproximadamente 114,5, ilustrando la selectividad muy elevada del material de ZIF-7 por CO_2 con respecto a N_2 , haciendo a ZIF-7 un material adecuado para uso en la presente invención.

15 Se llevaron a cabo isotermas adicionales para ZIF-7 a diferentes temperaturas para investigar las características de adsorción/desorción de ZIF-7 a mayores temperaturas. En la Figura 15 se muestran las isotermas de adsorción de ZIF-7 para CO_2 llevadas a cabo a 301 K, 308 K y 323 K. Como se puede observar en la Figura 15, consistente con los principios basados en la adsorción, a medida que se incrementó la temperatura desde 301 K hasta 308 K, la transición desde una carga baja hasta una carga alta de CO_2 se desplaza hacia mayores presiones. Esta figura muestra que se producen cargas de adsorción comparables de CO_2 en ZIF-7 a una presión parcial correspondientemente incrementada. La Figura 15 también muestra que, a 323 K, la transición de una carga baja a una carga alta de CO_2 no tiene lugar en las condiciones que se ensayaron hasta la presión de ensayo máxima de 106,6 kPa. Tal comportamiento es equivalente al de N_2 como se muestra en la Figura 13, que debido a las interacciones más débiles de N_2 con el adsorbente, N_2 es incapaz de sufrir la transición hacia un estado de carga alta. Es esta interacción de variables que implica al adsorbato, adsorbente, a la presión y a la temperatura, que se puede usar ventajosamente para diseñar procedimientos efectivos de adsorción por variación según la presente invención para separar efectivamente CO_2 de N_2 en mezclas gaseosas que contienen ambos componentes.

Ejemplo 7

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isotermas de adsorción en muestras de ZIF-9 obtenidas a partir de la síntesis detallada en el Ejemplo 2 anterior en cumplimiento con los procedimientos de ensayo generales para los Ejemplos 6-10 descritos anteriormente.

35 Para el ensayo de cada adsorbato en este experimento, se cargó una muestra de ZIF-9 con acetonitrilo como disolvente. Se desgasificó durante 6 horas a 301 K a vacío dinámico. No se aplicó calentamiento adicional. El peso seco fue 56,35 mg. Se aplicó el mismo procedimiento de limpieza a ZIF-9 antes de todos los experimentos subsiguientes con otros adsorbatos. En la Figura 16 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de esta muestra. La Figura 17 muestra la isoterma de adsorción de CO_2 en ZIF-9 a 301 K. La ordenada presenta la carga de adsorción en el equilibrio, en unidades típicas de mmoles/g. La abscisa inferior presenta la presión absoluta de CO_2 en kPa. La abscisa superior presenta la presión relativa de CO_2 , en la que la presión de normalización P_0 corresponde a la presión de saturación de CO_2 a 301 K. A partir del dato de presión de vapor en equilibrio termodinámico, se estimó un valor de 6583,8 kPa para P_0 . Los símbolos en negrita y blancos identifican las ramas correspondientes de adsorción y desorción, respectivamente (la rama de adsorción se muestra con una leyenda de diamantes en negro, y la rama de desorción se muestra con una leyenda de diamantes en blanco).

45 Según los procedimientos de ensayo, también se generó una isoterma de adsorción para el nitrógeno, N_2 , y se muestra en la Figura 18 junto con la isoterma de adsorción/desorción de la Figura 17 anterior. En el régimen de ensayo de este ejemplo, el nitrógeno no mostró las ramas de adsorción y desorción separadas, y de hecho, el nitrógeno no se cargó de forma medible en la ZIF-9 durante el ensayo. Como se puede ver de la Figura 18, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa @ 301 K, la carga de adsorción del dióxido de carbono, CO_2 , fue significativamente mayor que la carga de adsorción para el nitrógeno, N_2 , en el material de ZIF-9.

55 La Figura 19 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-9 para el dióxido de carbono, CO_2 y el nitrógeno, N_2 en las condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidas de los ensayos anteriores. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, la carga de adsorción del material de ZIF-9 para CO_2 a 106,6 kPa @ 301 K fue aproximadamente 2,33 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para N_2 no fue medible. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CO_2 con respecto a N_2 no es medible.

(se aproxima a infinito), ilustrando la selectividad extremadamente elevada del material de ZIF-9 por CO₂ con respecto a N₂, haciendo a ZIF-9 un material adecuado para uso en la presente invención.

Ejemplo 8

5 En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isotermas de adsorción en muestras de ZIF-1 obtenidas a partir de la síntesis detallada en el Ejemplo 3 anterior en cumplimiento con los procedimientos de ensayo generales para los Ejemplos 6-10 descritos anteriormente.

10 Para el ensayo de la muestra de ZIF-1 intercambiada con acetonitrilo, se cargó una porción de la muestra de ZIF-1, producida y activada como en el Ejemplo 3, con acetonitrilo como disolvente. Se desgasificó durante 6 horas a 301 K a vacío dinámico. No se aplicó calentamiento adicional. El peso seco fue 69,64 mg. Se aplicó el mismo procedimiento de limpieza a la ZIF-1 intercambiada con acetonitrilo antes de todos los experimentos subsiguientes con otros adsorbatos. En la Figura 20 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de la muestra de ZIF-1 intercambiada con acetonitrilo.

15 Para el ensayo de la muestra de ZIF-1 intercambiada con tolueno, se cargó una porción de la muestra de ZIF-1, producida y activada como en el Ejemplo 3, con tolueno como disolvente. Se desgasificó durante 6 horas a 301 K a vacío dinámico, se calentó hasta 443 K durante 2 horas, y después se enfrió hasta 301 K. El peso seco fue 46,21 mg. Se aplicó el mismo procedimiento de limpieza a la ZIF-1 intercambiada con tolueno antes de todos los experimentos subsiguientes con otros adsorbatos. En la Figura 21 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de la muestra de ZIF-1 intercambiada con tolueno.

20 La Figura 22 muestra las isotermas de adsorción de la en ZIF-1 intercambiada con acetonitrilo para dióxido de carbono, CO₂, y nitrógeno, N₂, a 301 K. La ordenada presenta la carga de adsorción en el equilibrio, en unidades típicas de mmoles/g. La abscisa presenta la presión absoluta del adsorbato en kPa. Como se puede ver de la Figura 22, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa @ 301 K, la carga de adsorción del dióxido de carbono, CO₂, fue mayor que la carga de adsorción para el nitrógeno, N₂, en el material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo.

25 La Figura 23 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para el dióxido de carbono, CO₂ y el nitrógeno, N₂, en las condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidas de los ensayos anteriores. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, la carga de adsorción del material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para CO₂ a 106,6 kPa @ 301 K fue aproximadamente 1,05 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para N₂ fue aproximadamente 0,004 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ es aproximadamente 262,5, ilustrando la selectividad muy elevada del material de ZIF-1 por CO₂ con respecto a N₂, haciendo a ZIF-1 un material adecuado para uso en la presente invención.

Se debería observar que, aunque no se muestra, el material de el material de ZIF-1 intercambiado con tolueno muestra características de carga de adsorción similares al material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo.

Ejemplo 9

35 En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isotermas de adsorción en muestras de ZIF-11 obtenidas a partir de la síntesis detallada en el Ejemplo 4 anterior en cumplimiento con los procedimientos de ensayo generales para los Ejemplos 6-10 descritos anteriormente.

40 Para el ensayo de cada adsorbato en este experimento, se cargó una muestra de ZIF-11 con metanol como disolvente. Se desgasificó durante 2 horas a 301 K a vacío dinámico, se calentó hasta 423 K durante 3 horas, y después se enfrió hasta 301 K. El peso seco fue 82,07 mg. Se aplicó el mismo procedimiento de limpieza a ZIF-11 antes de todos los experimentos subsiguientes con otros adsorbatos. En la Figura 24 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de esta muestra. La Figura 25 muestra las isotermas de adsorción de ZIF-11 para dióxido de carbono, CO₂, y nitrógeno, N₂, a 301 K. La ordenada presenta la carga de adsorción en el equilibrio, en unidades típicas de mmoles/g. La abscisa presenta la presión absoluta del adsorbato en kPa. Como se puede ver de la Figura 25, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa @ 301 K, la carga de adsorción del dióxido de carbono, CO₂, fue significativamente mayor que la carga de adsorción para el nitrógeno, N₂, en el material de ZIF-11.

50 La Figura 26 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-11 para el dióxido de carbono, CO₂ y el nitrógeno, N₂, en las condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidas de los ensayos anteriores. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, la carga de adsorción del material de ZIF-11 para CO₂ a 106,6 kPa @ 301 K fue aproximadamente 0,87 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para N₂ fue aproximadamente 0,11 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ es aproximadamente 7,9, ilustrando la selectividad elevada del material de ZIF-11 por CO₂ con respecto a N₂, haciendo a ZIF-11 un material adecuado para uso en la presente invención.

Ejemplo 10

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isothermas de adsorción en muestras de ZIF-8 obtenidas a partir de la síntesis detallada en el Ejemplo 5 anterior en cumplimiento con los procedimientos de ensayo generales para los Ejemplos 6-10 descritos anteriormente.

- 5 Para el ensayo de cada adsorbato en este experimento, se cargó una muestra de ZIF-8 con metanol como disolvente. Se desgasificó durante 2 horas a 301 K a vacío dinámico, se calentó hasta 523 K durante 3 horas, y después se enfrió hasta 301 K. El peso seco fue 16,37 mg. Se aplicó el mismo procedimiento de limpieza a ZIF-8 antes de todos los experimentos subsiguientes con otros adsorbatos. En la Figura 27 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de esta muestra. La Figura 28 muestra las isothermas de adsorción de ZIF-8 para dióxido de carbono, CO₂, y nitrógeno, N₂, a 301 K. La ordenada presenta la carga de adsorción en el equilibrio, en unidades típicas de mmoles/g. La abscisa presenta la presión absoluta del adsorbato en kPa. Como se puede ver de la Figura 28, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa @ 301 K, la carga de adsorción del dióxido de carbono, CO₂, fue significativamente mayor que la carga de adsorción para el nitrógeno, N₂, en el material de ZIF-8.
- 10
- 15 La Figura 29 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-8 para el dióxido de carbono, CO₂ y el nitrógeno, N₂, en las condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidas de los ensayos anteriores. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, la carga de adsorción del material de ZIF-8 para CO₂ a 106,6 kPa @ 301 K fue aproximadamente 0,70 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para N₂ fue aproximadamente 0,11 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ es aproximadamente 6,4, ilustrando la selectividad elevada del material de ZIF-8 por CO₂ con respecto a N₂, haciendo a ZIF-8 un material adecuado para uso en la presente invención.
- 20

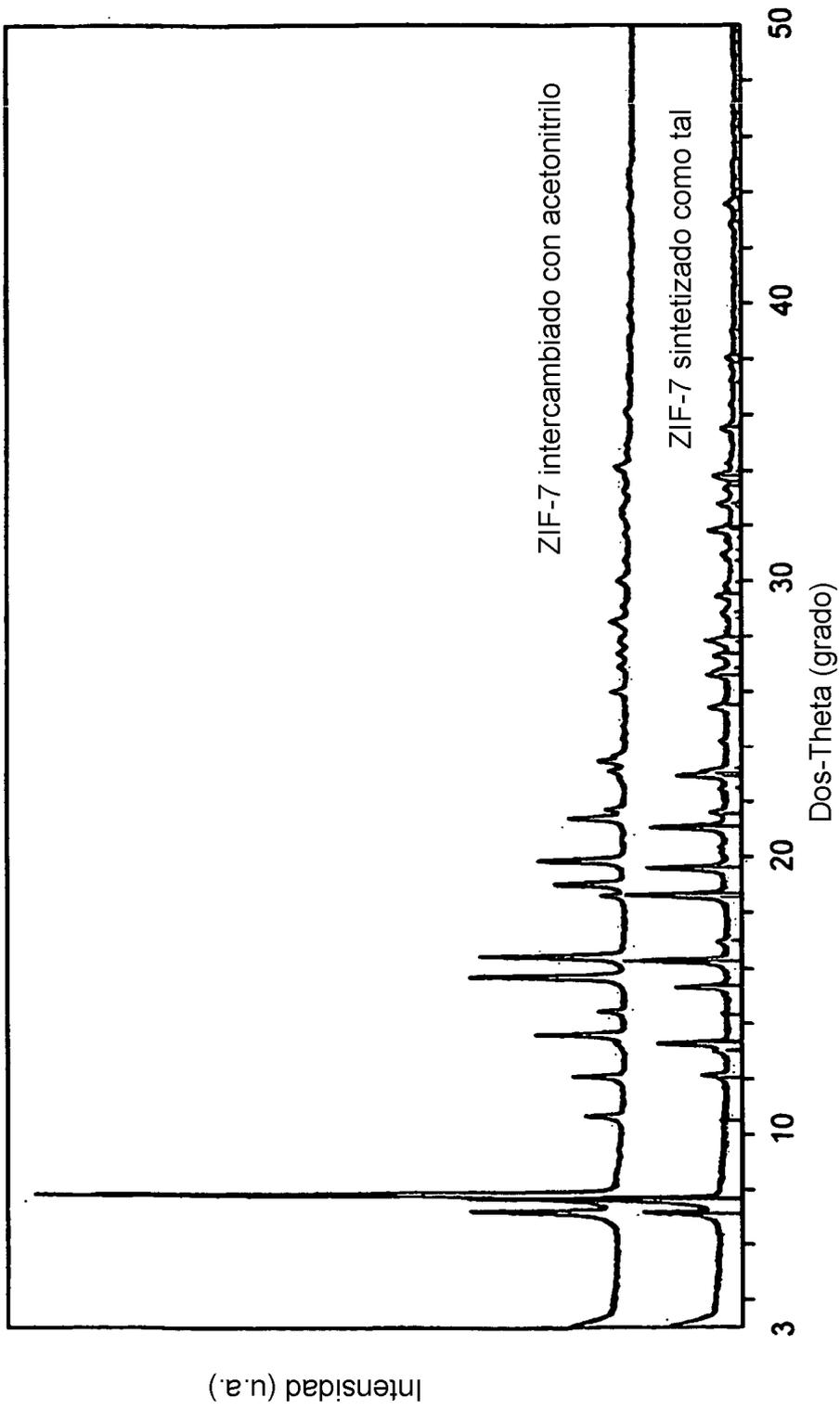
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar CO₂ de una corriente de alimentación de un procedimiento, que comprende:
 - a) poner en contacto un lecho adsorbente compuesto de material de estructura de imidazolato zeolítica con una corriente de alimentación de procedimiento que comprende CO₂ y N₂ a una primera presión y una primera temperatura;
 - b) adsorber al menos una porción del CO₂ en el lecho adsorbente;
 - c) producir una corriente de producto pobre en CO₂, en el que la corriente de producto pobre en CO₂ tiene una concentración de CO₂ en % en volumen menor que la corriente de alimentación de procedimiento; y
 - d) producir una corriente de producto rica en CO₂ a una segunda presión y segunda temperatura, en el que la corriente de producto rica en CO₂ tiene una concentración de CO₂ en % en volumen mayor que la corriente de alimentación de procedimiento;

en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica tiene una estructura de armazón compuesta de un único ion metálico y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón está enlazado mediante los átomos de hidrógeno de un anión imidazolato o su derivado, y en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica se selecciona de ZIF-9, ZIF-1, ZIF-7, ZIF-11, y ZIF-8.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el lecho adsorbente comprende un material aglutinante seleccionado de un polímero cristalino, un polímero no cristalino, un epoxi, un termoplástico, una arcilla, un material que contiene sílice, un material que contiene alúmina, y un material que contiene titanía.
3. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ se mide a 301 K y 106,6 kPa.
4. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la presión parcial de CO₂ en la etapa a) es mayor que la presión parcial de CO₂ en la etapa d).
5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica se selecciona de ZIF-9, ZIF-1 y ZIF-7.
6. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la primera presión es mayor que la segunda presión.
7. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la segunda temperatura es mayor que la primera temperatura.
8. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el tiempo del ciclo es menor que alrededor de 1 minuto.
9. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el procedimiento es un procedimiento de adsorción por variación, y la diferencia entre las presiones parciales de CO₂ máxima y mínima logradas en el lecho adsorbente durante un ciclo es menor que 300 kPa.
10. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la presión parcial de CO₂ de la corriente de alimentación de procedimiento en la etapa a) es menor que alrededor de 200 kPa.
11. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de gas de combustión.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de gas de escape de un regenerador de FCC.
13. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente de alimentación de procedimiento tiene un contenido de N₂ de alrededor de 65 a alrededor de 85% en volumen, y la corriente de producto rica en CO₂ tiene un contenido de N₂ menor que alrededor de 20% en volumen.
14. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente de alimentación de procedimiento tiene un contenido de CO₂ de alrededor de 3 a alrededor de 25% en volumen, y la corriente de producto rica en CO₂ tiene un contenido de CO₂ de al menos alrededor de 50% en volumen.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de gas producido sintéticamente, y la corriente de producto rica en CO₂

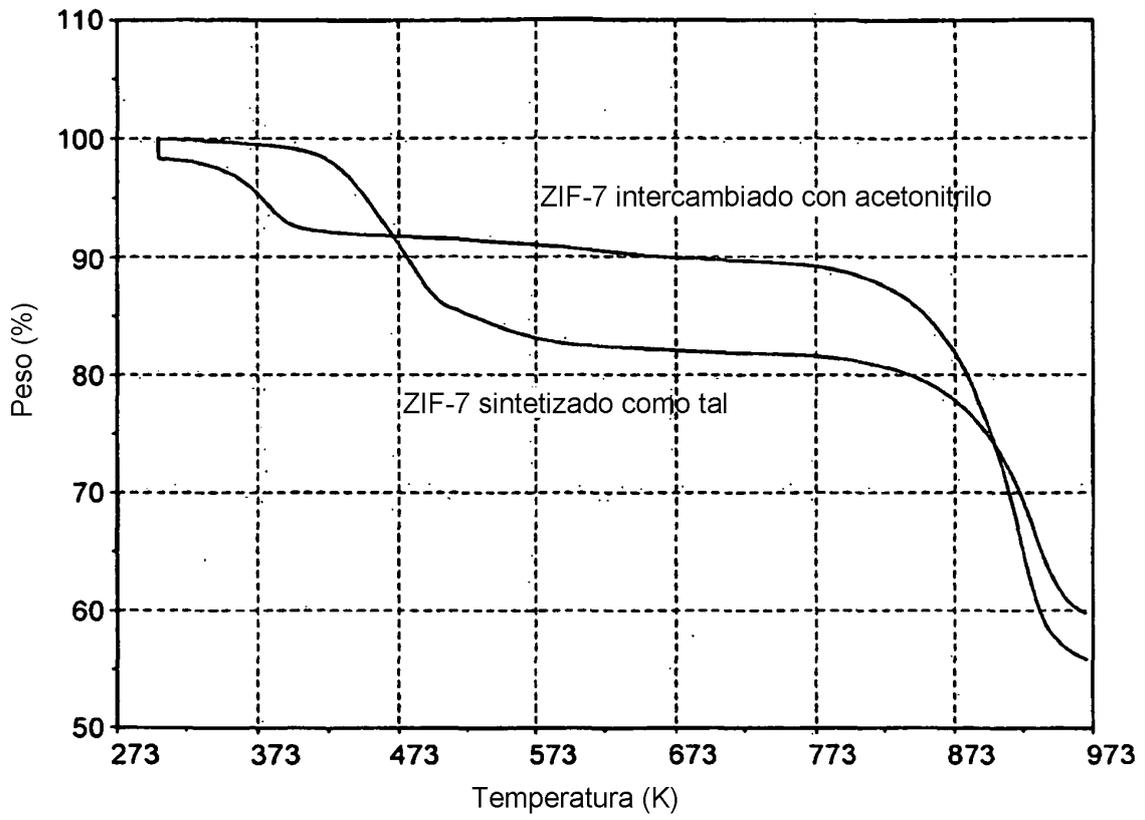
tiene un contenido de N₂ menor que 10% en volumen.

16. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la temperatura de la corriente de alimentación de procedimiento se reduce antes de entrar en contacto con el lecho adsorbente en la etapa a).
- 5 17. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente de alimentación de procedimiento entra en contacto con el lecho adsorbente a una presión de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 psig.
18. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos 25.
19. Un procedimiento para separar CO₂ de una corriente de alimentación de procedimiento, que comprende:
- 10 a) poner en contacto un primer lado de una membrana compuesta de un material de estructura de imidazolato zeolítica con una corriente de alimentación de procedimiento que comprende CO₂ y N₂ a una primera presión y una primera temperatura;
- b) recuperar una primera corriente de permeado de un segundo lado de la membrana a una segunda presión y segunda temperatura, en el que la primera corriente de permeado consiste en compuestos que permean selectivamente a través de la membrana, y la primera corriente de permeado tiene una mayor concentración de CO₂ en % en volumen que la corriente de alimentación de procedimiento; y
- 15 c) recuperar una primera corriente de retenido;
- en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica tiene una estructura de armazón en la que cada vértice de la estructura de armazón comprende un único ion metálico y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón está enlazado mediante los átomos de hidrógeno de un anión imidazolato o su derivado, en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica se selecciona de ZIF-9, ZIF-1, ZIF-7, ZIF-11, y ZIF-8.
- 20 20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica tiene una relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ de al menos 25.
21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el que la relación de carga adsorbente para CO₂ con respecto a N₂ se mide a 301 K y 106,6 kPa.
- 25 22. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de gas de combustión.
23. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de gas de escape de un regenerador de FCC.
- 30 24. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de gas producido sintéticamente.
25. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 19-24, en el que el material de estructura de imidazolato zeolítica se selecciona de ZIF-9, ZIF-1, y ZIF-7.



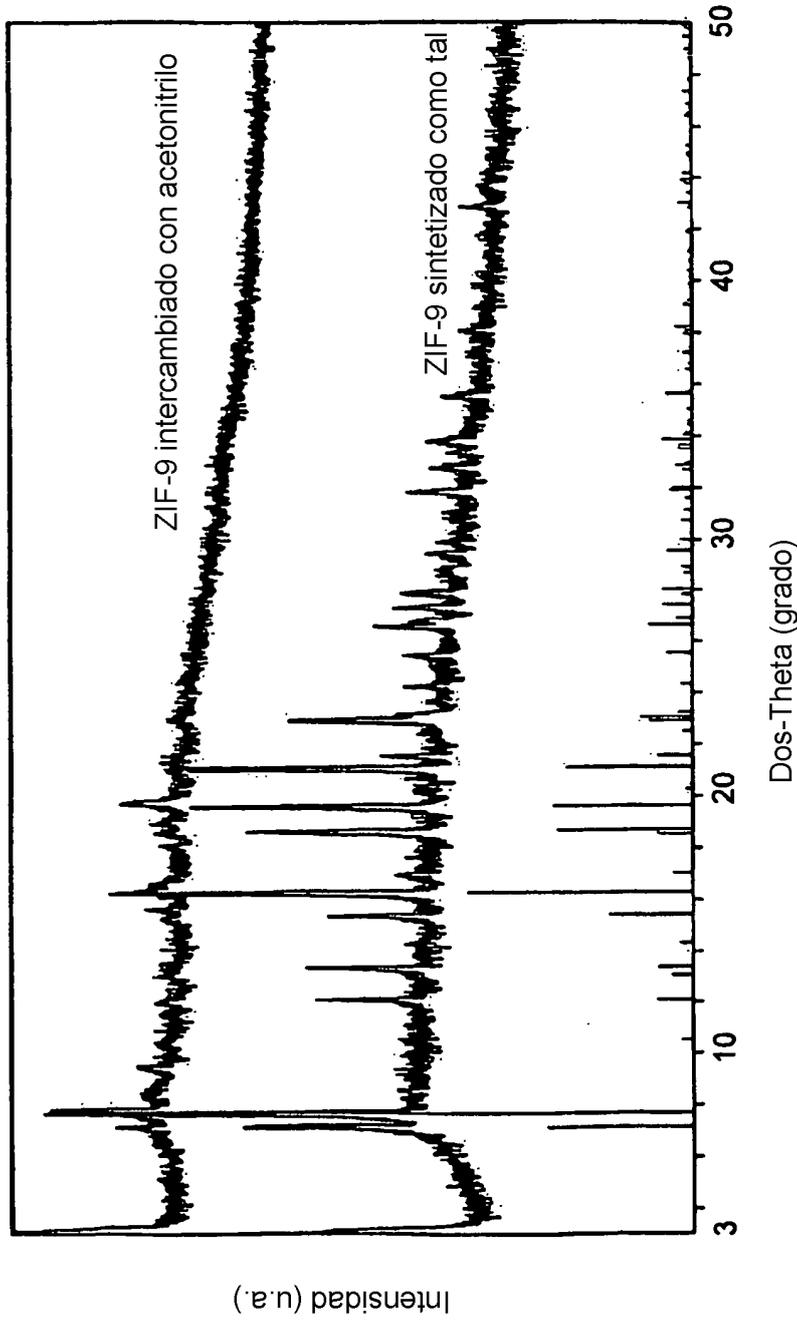
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-7

FIG. 1



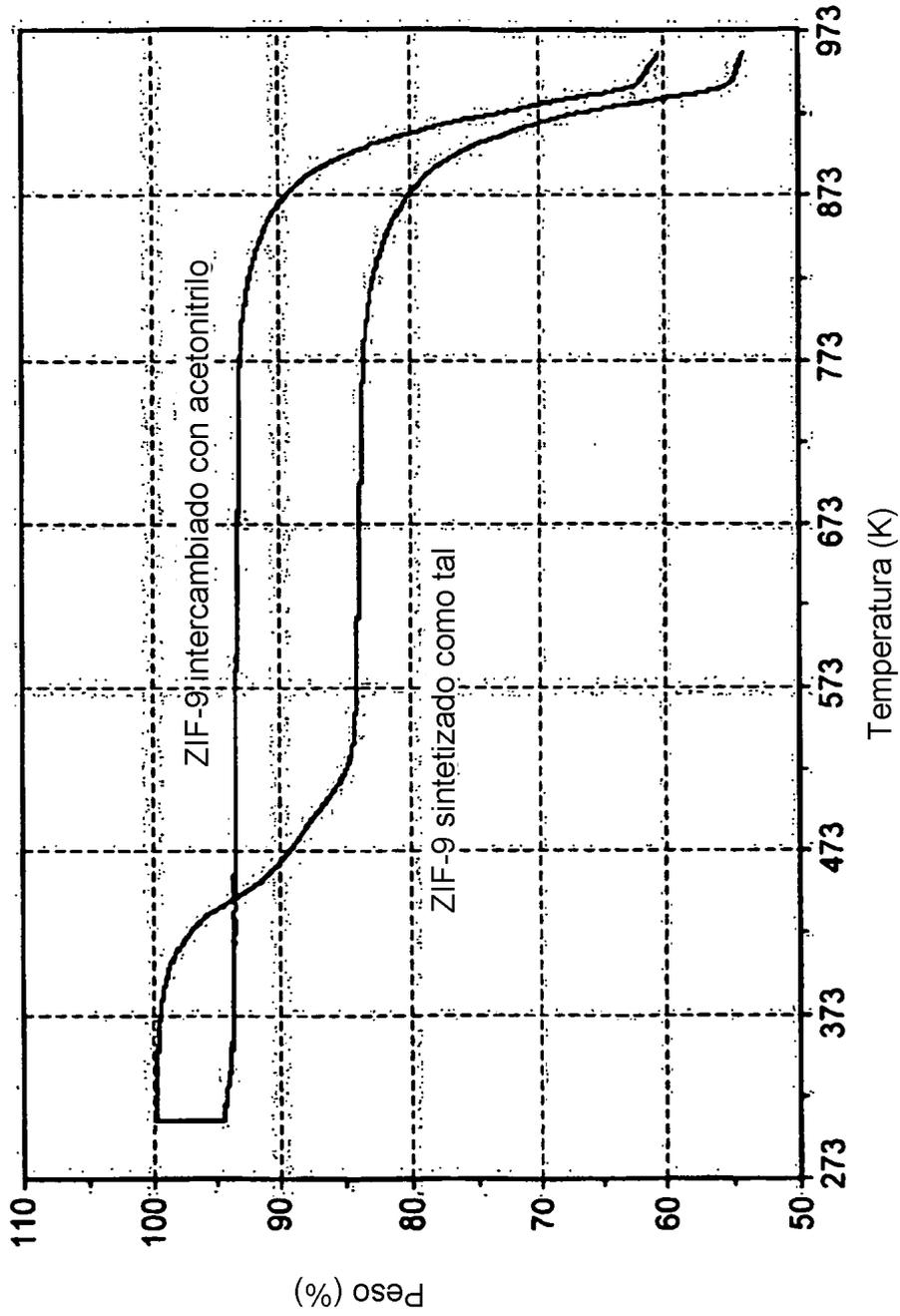
Análisis Termogravimétricos de ZIF-7

FIG. 2



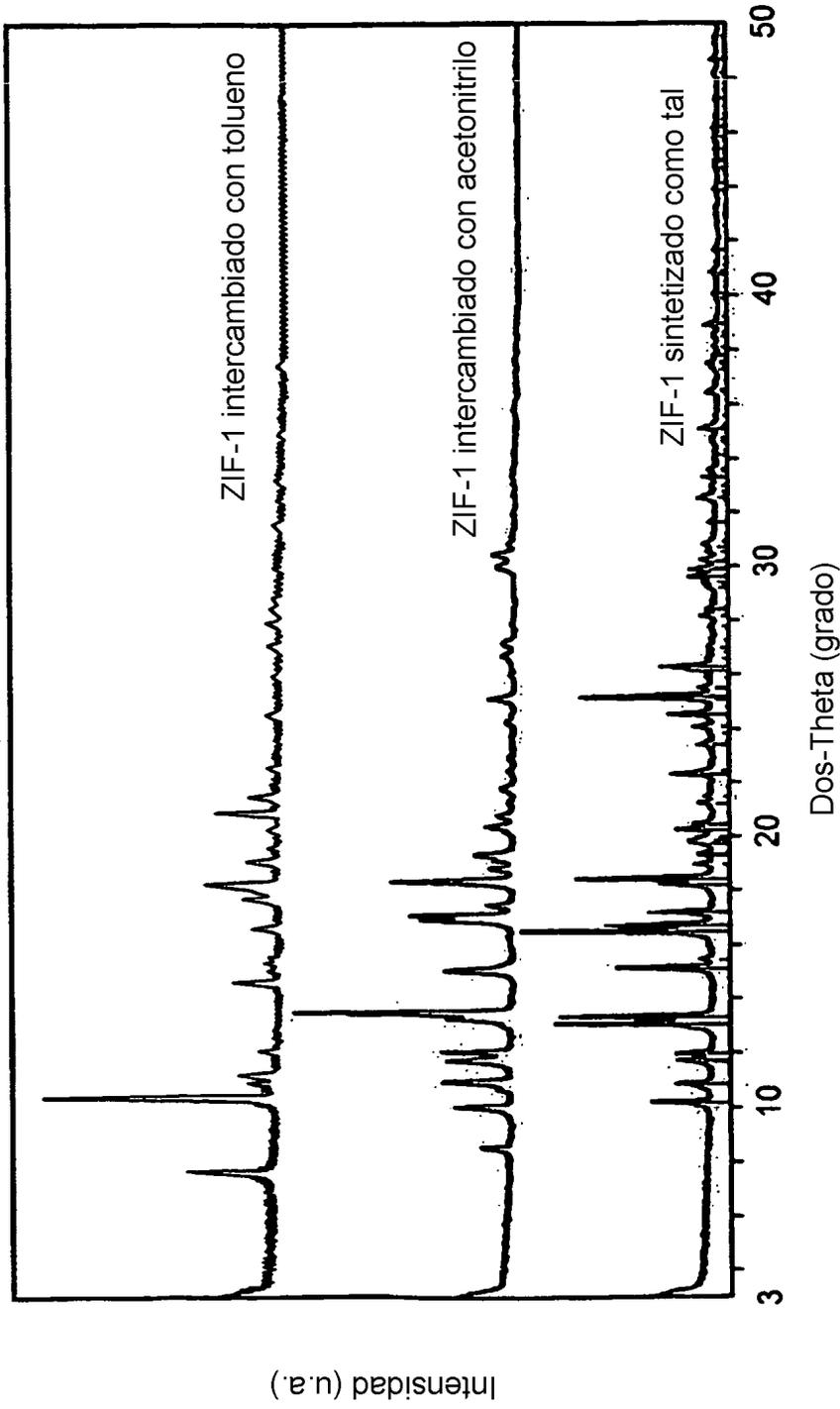
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-9

FIG. 3



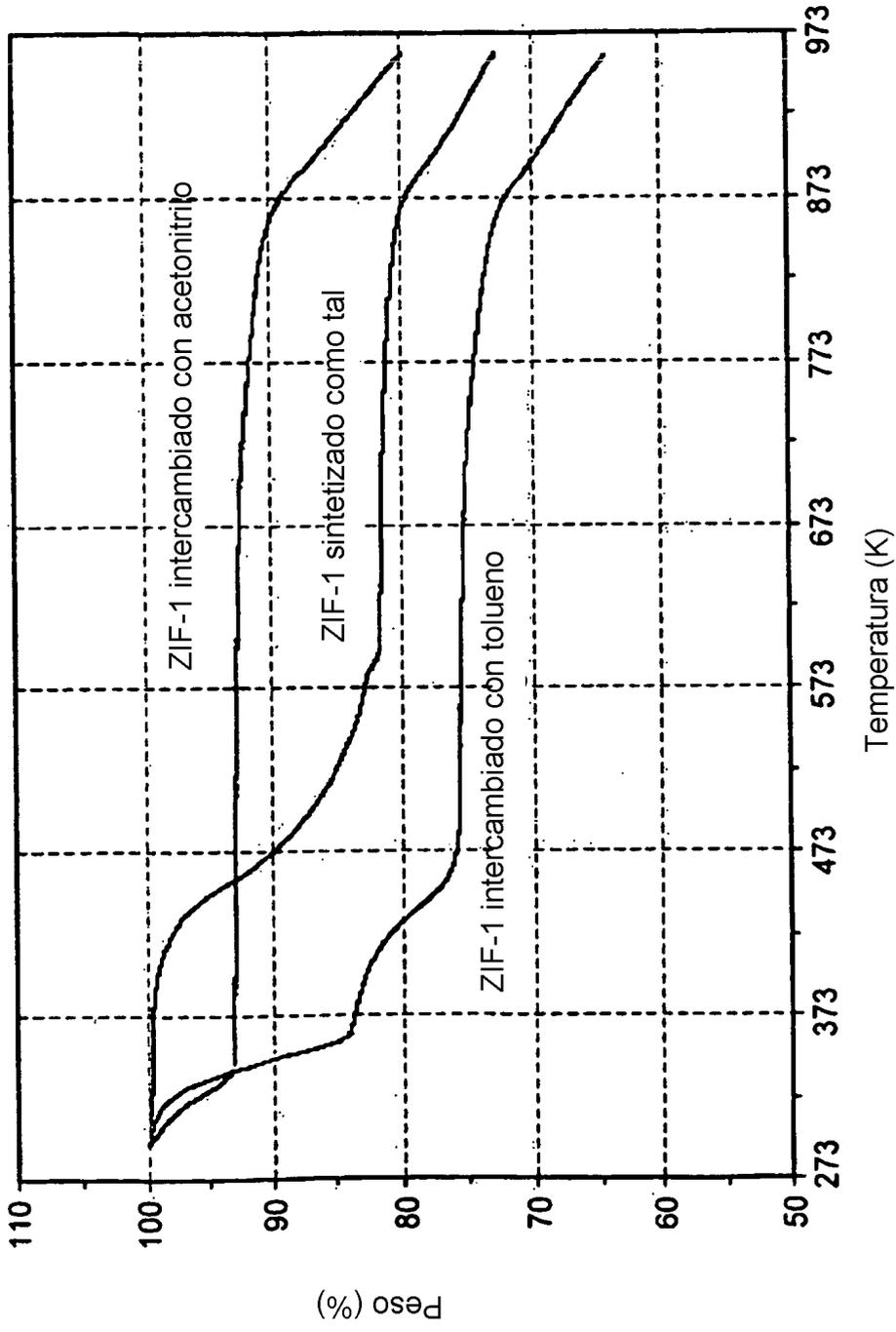
Análisis Termogravimétricos de ZIF-9

FIG. 4



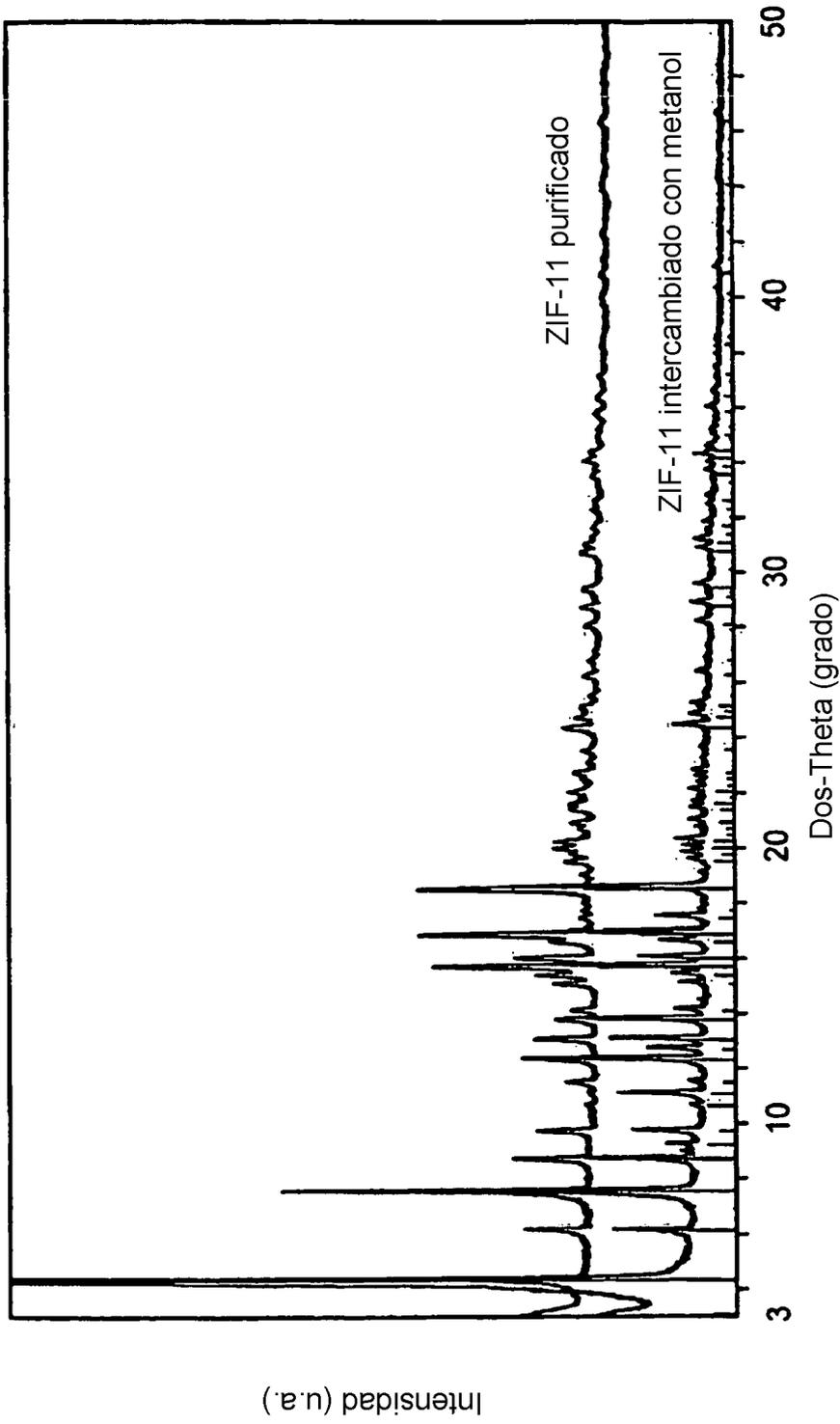
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-1

FIG. 5



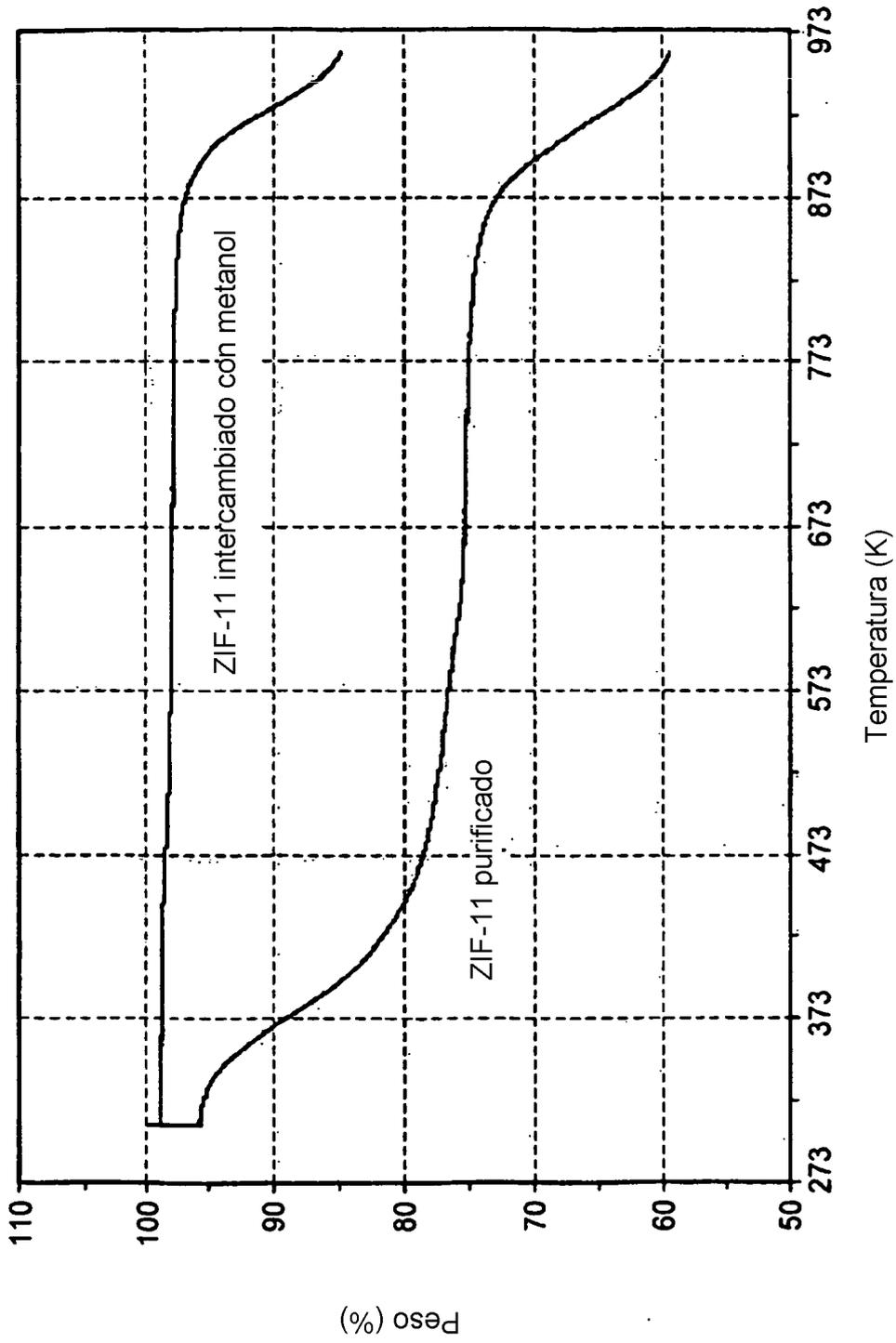
Análisis Termogravimétricos de ZIF-1

FIG. 6



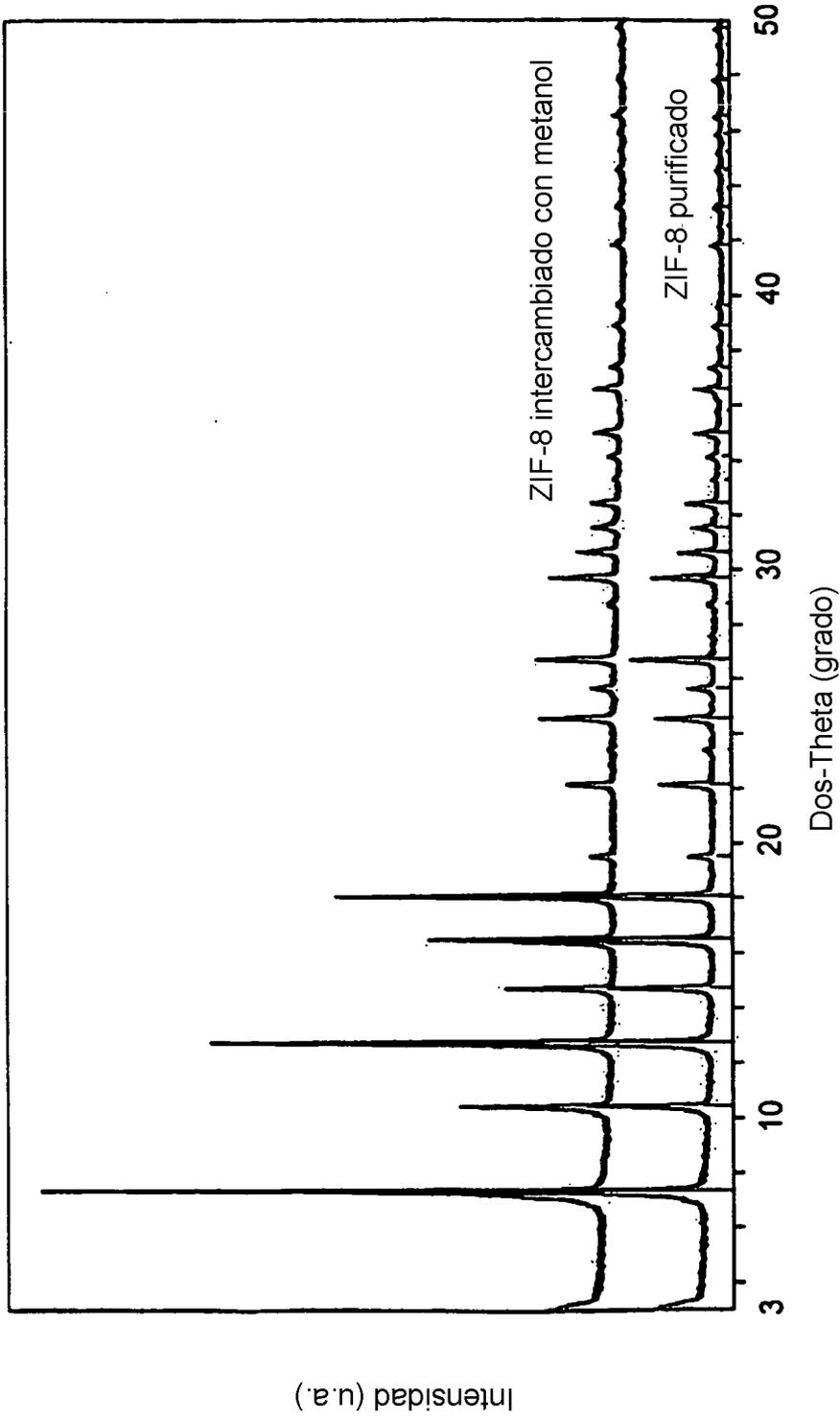
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-11

FIG. 7



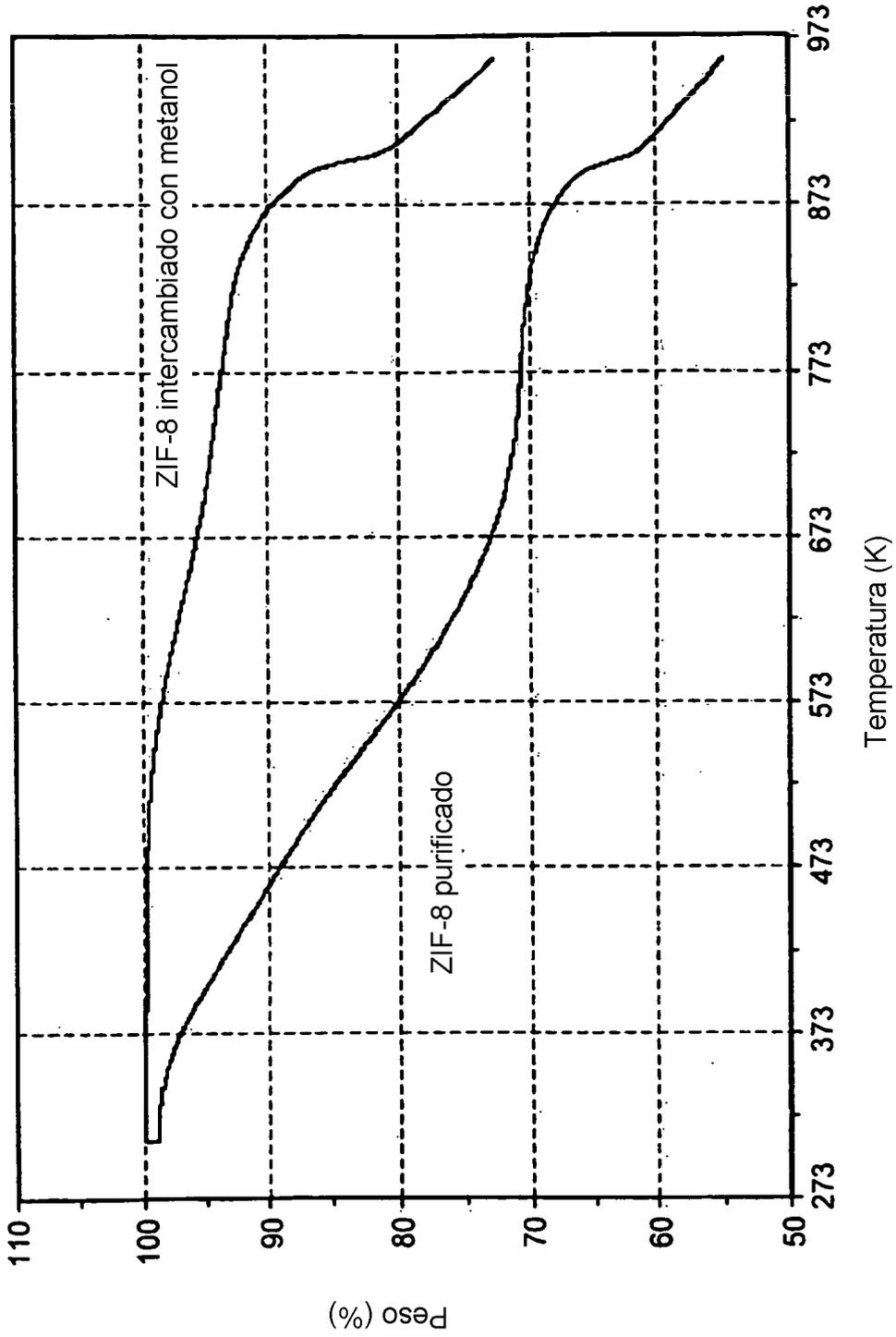
Análisis Termogravimétricos de ZIF-11

FIG. 8



Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-8

FIG. 9



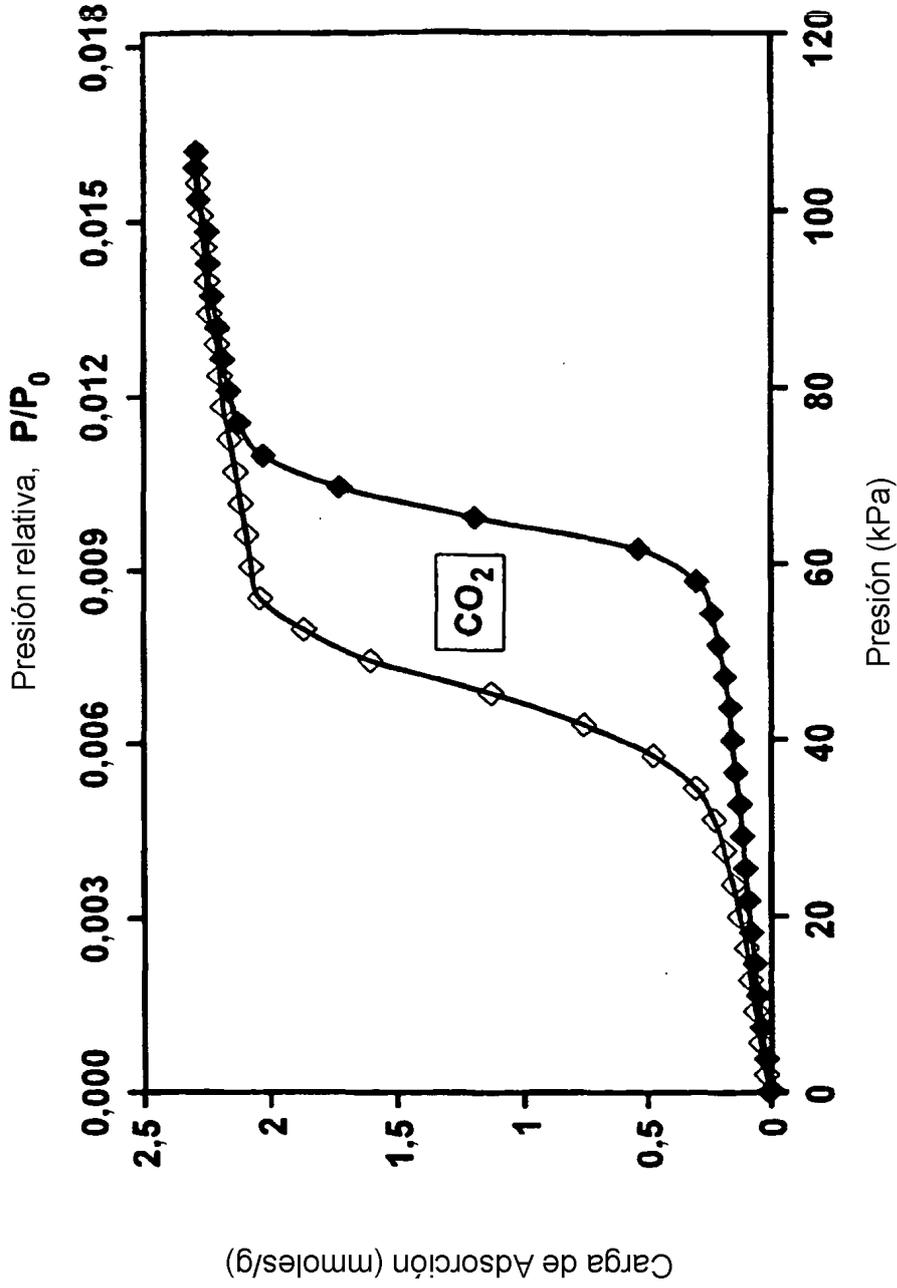
Análisis Termogravimétricos de ZIF-8

FIG. 10



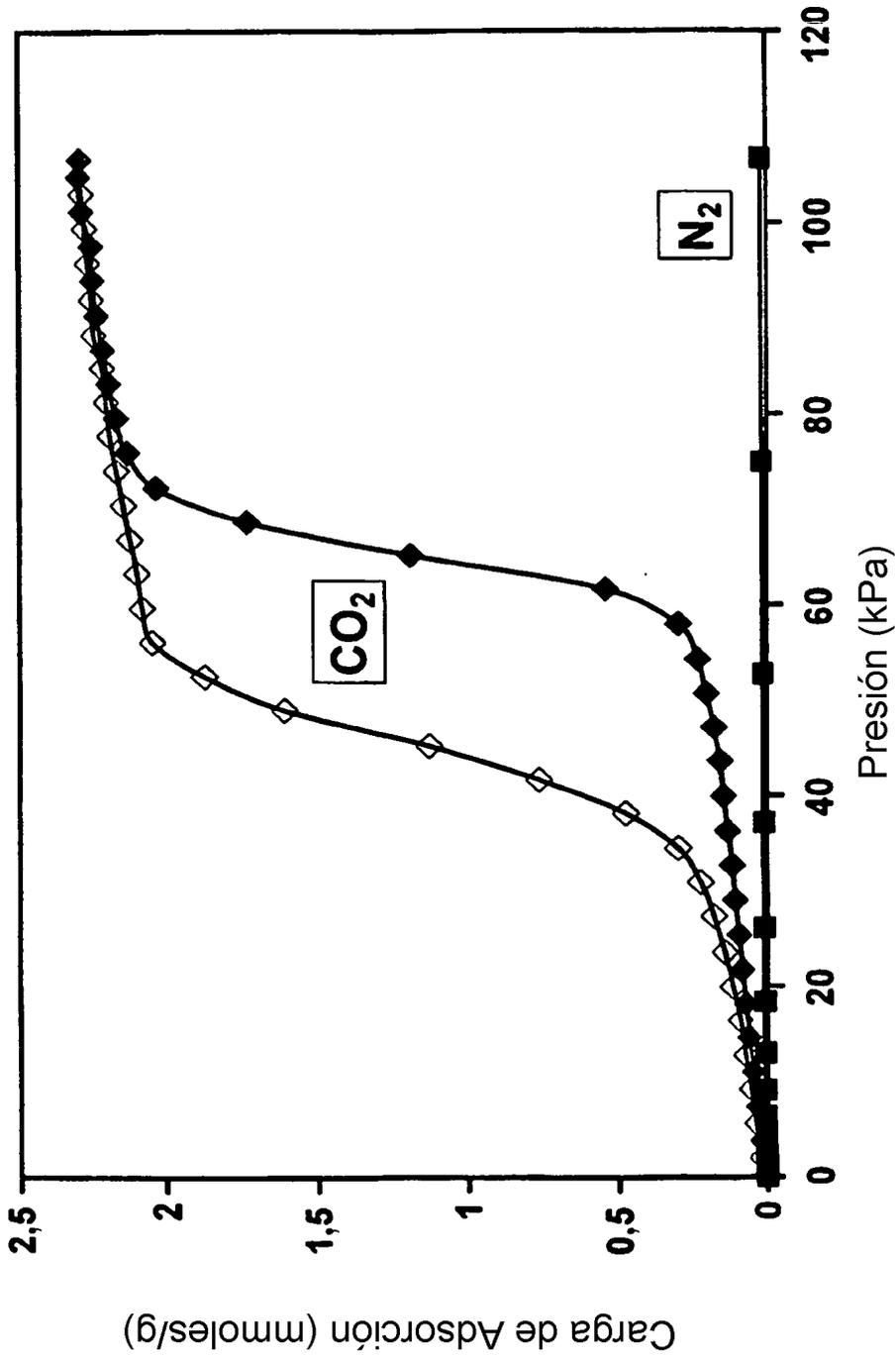
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-7

FIG. 11



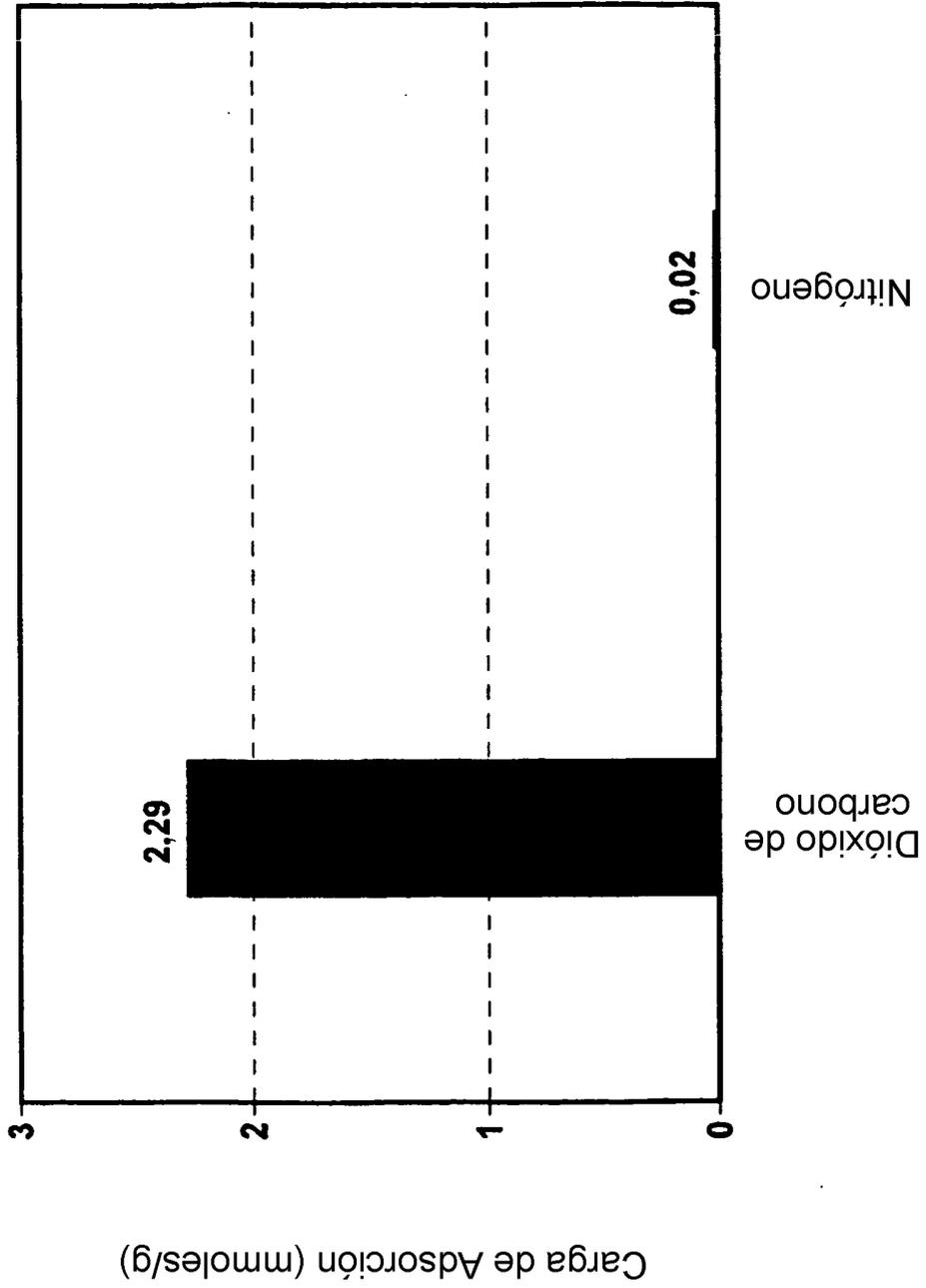
Isoterma de ZIF-7 para CO₂ a 301 K

FIG. 12



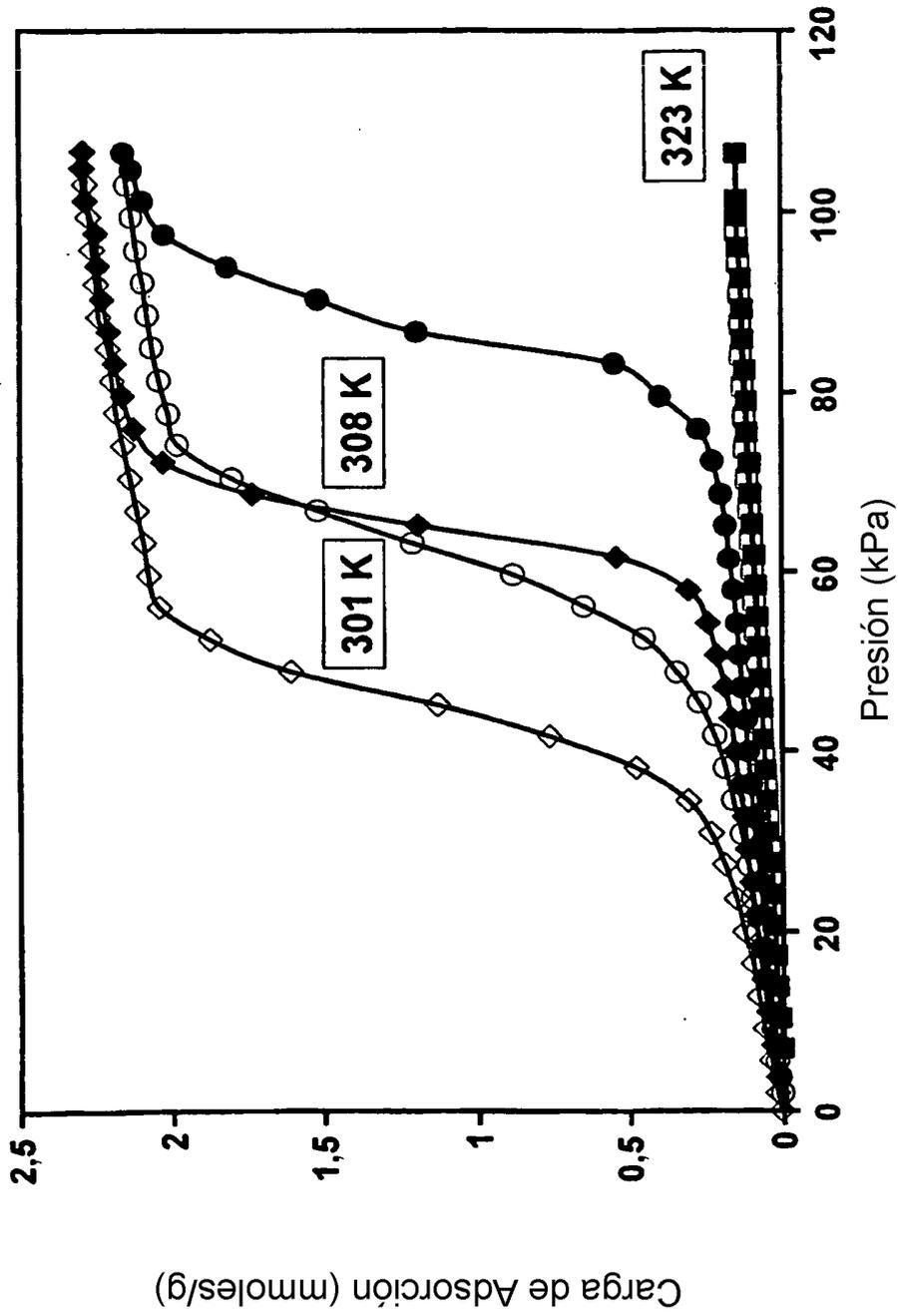
Isotermas de ZIF-7 para CO₂ y N₂ a 301 K

FIG. 13



Carga de Adsorción de ZIF-7 para CO_2 y N_2
a **301 K** y **106,6 kPa**

FIG. 14



Isotermas de ZIF-7 para CO_2 a 301 K, a 308 K y a 323 K

FIG. 15

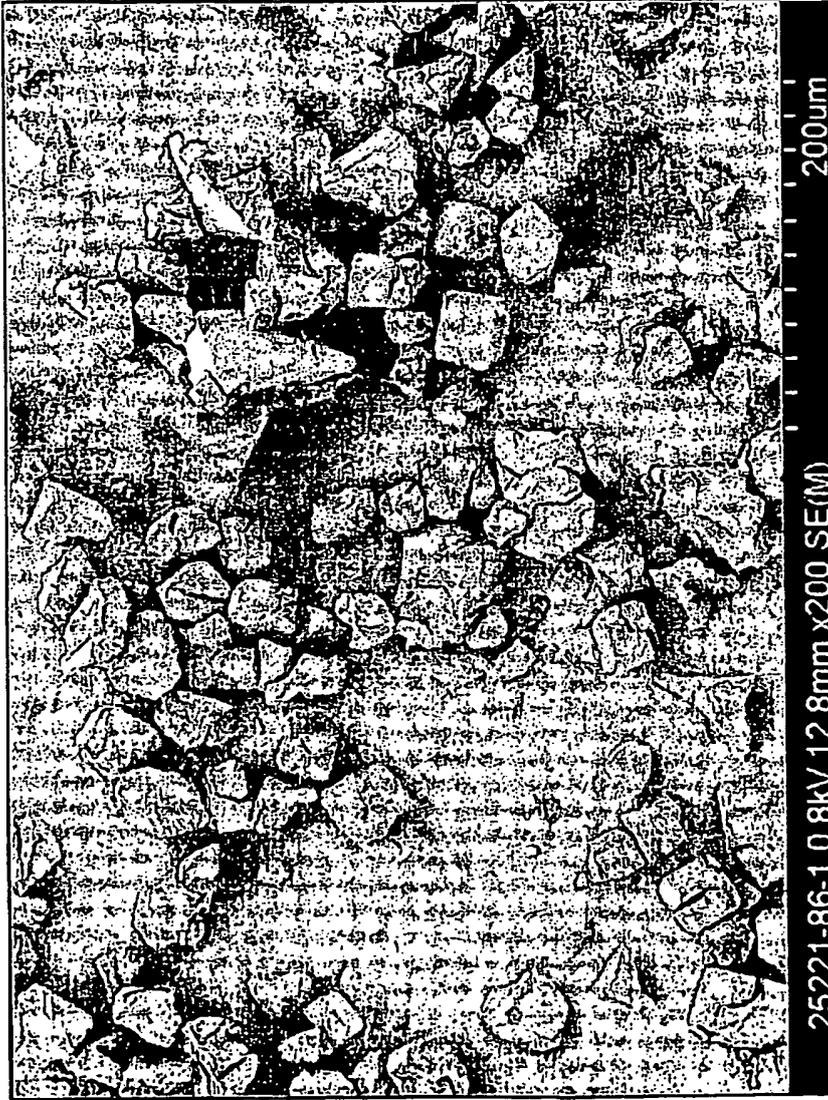
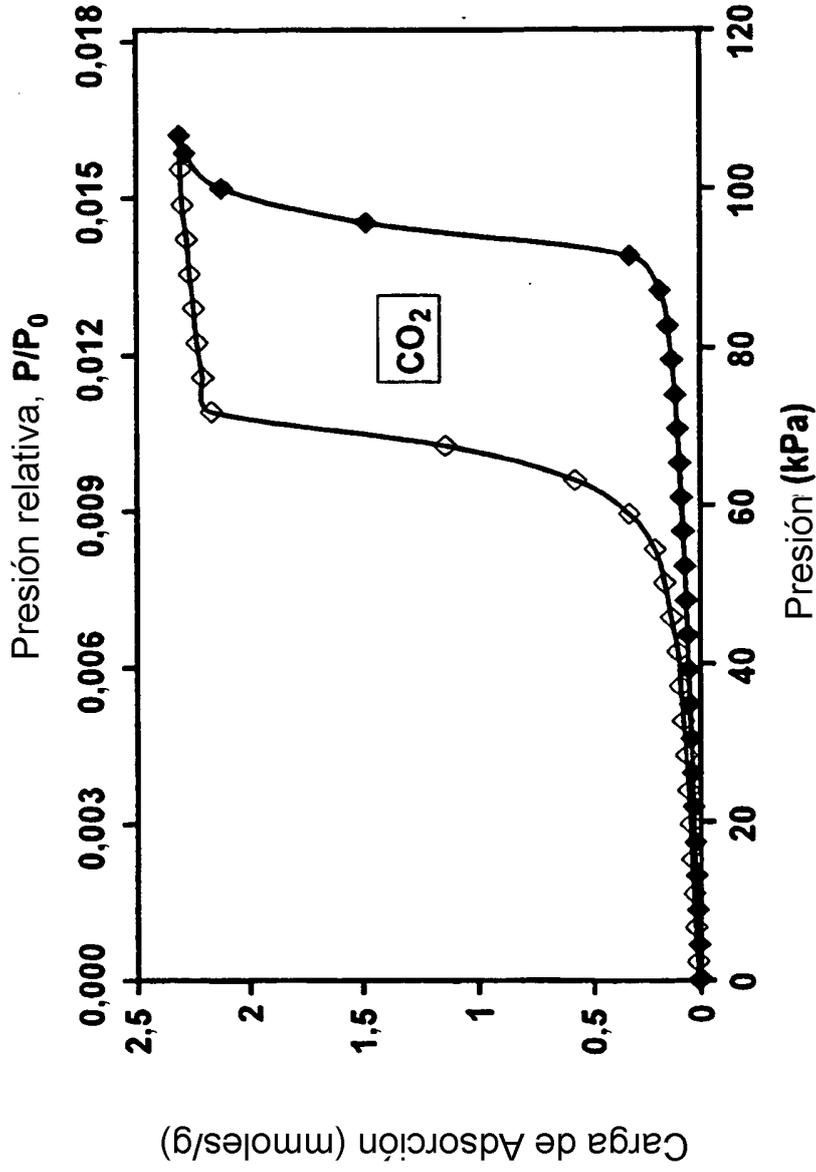


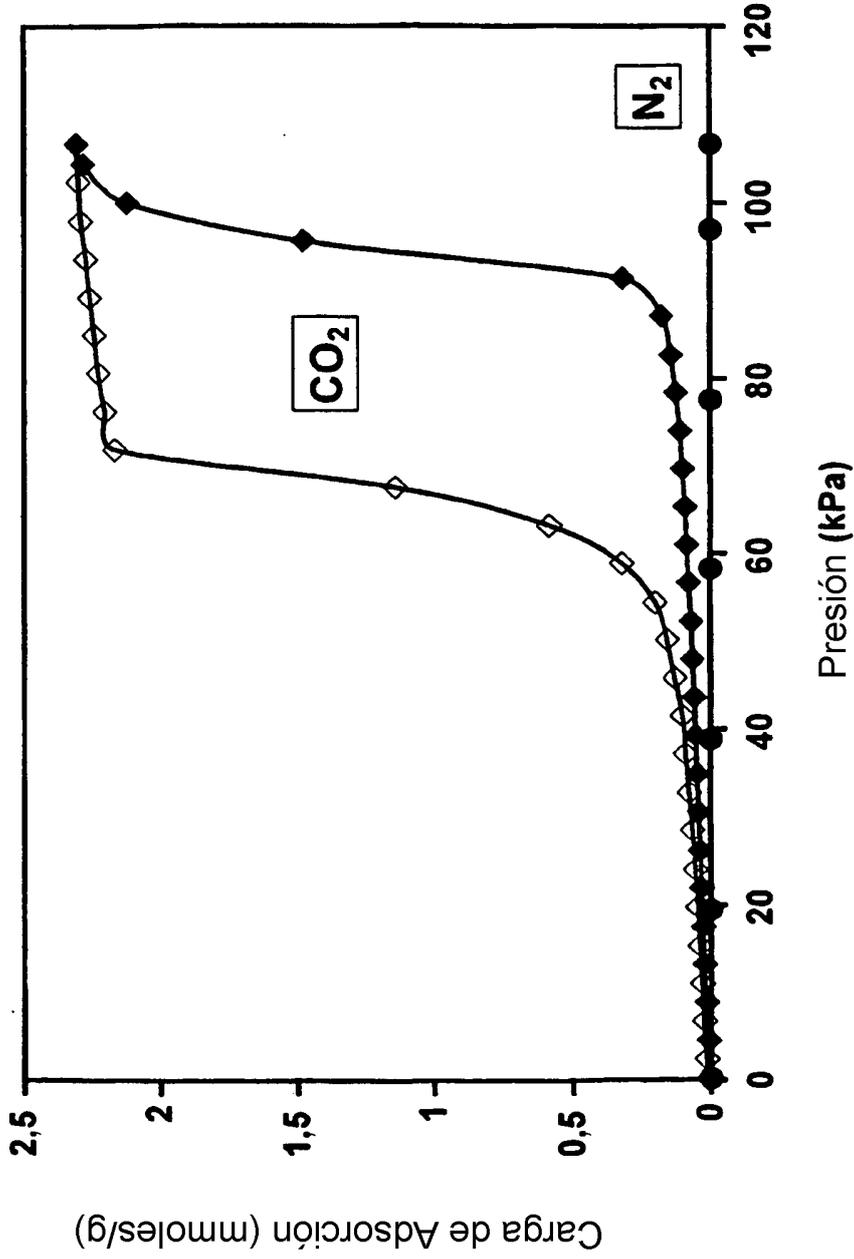
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-9

FIG. 16



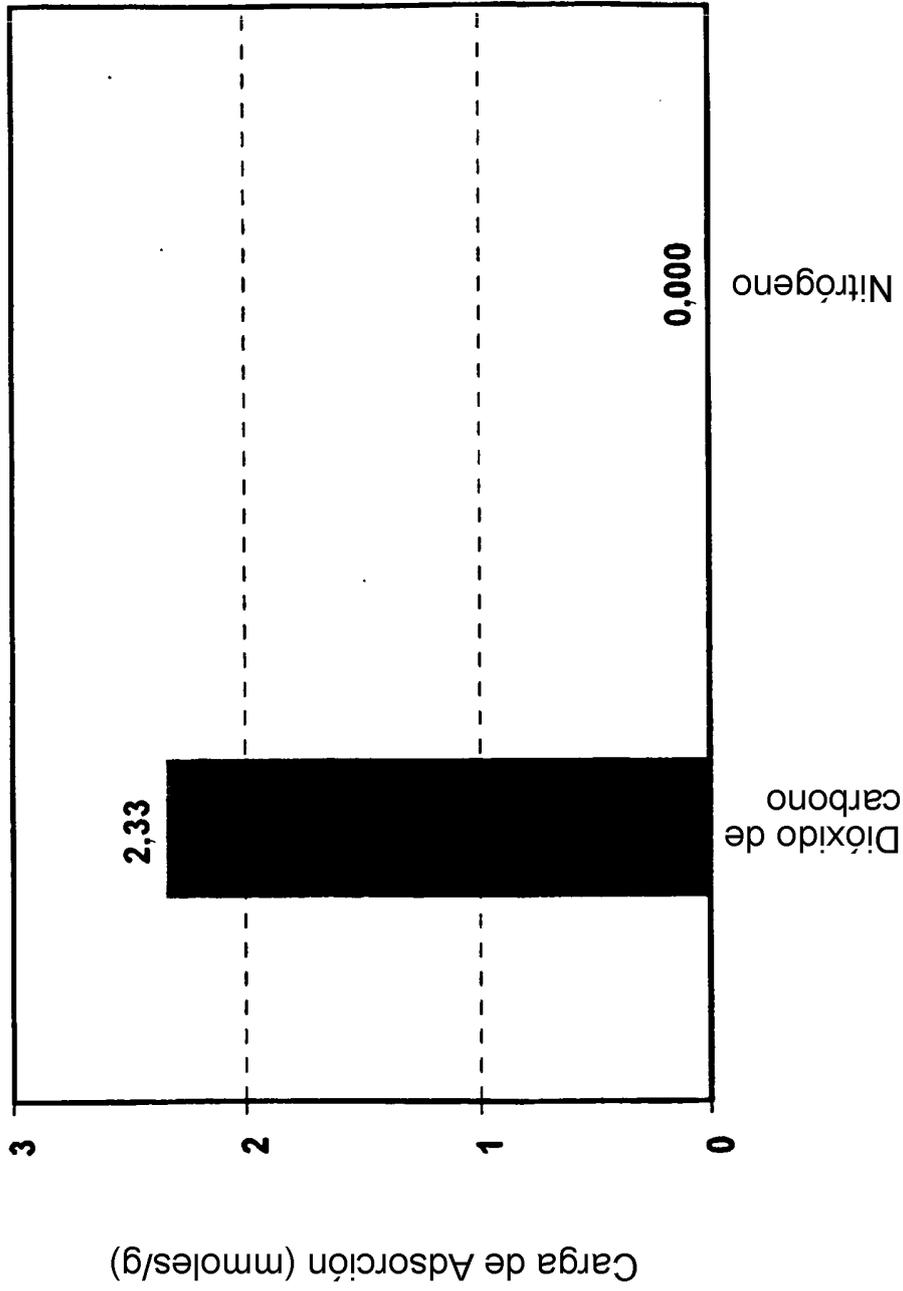
Isoterma de ZIF-9 para CO₂ a 301 K

FIG. 17



Isotermas de ZIF-9 para CO₂ y N₂ a 301 K

FIG. 18



Carga de Adsorción de ZIF-9 para CO_2 y N_2
a **301 K** y **106,6 kPa**

FIG. 19

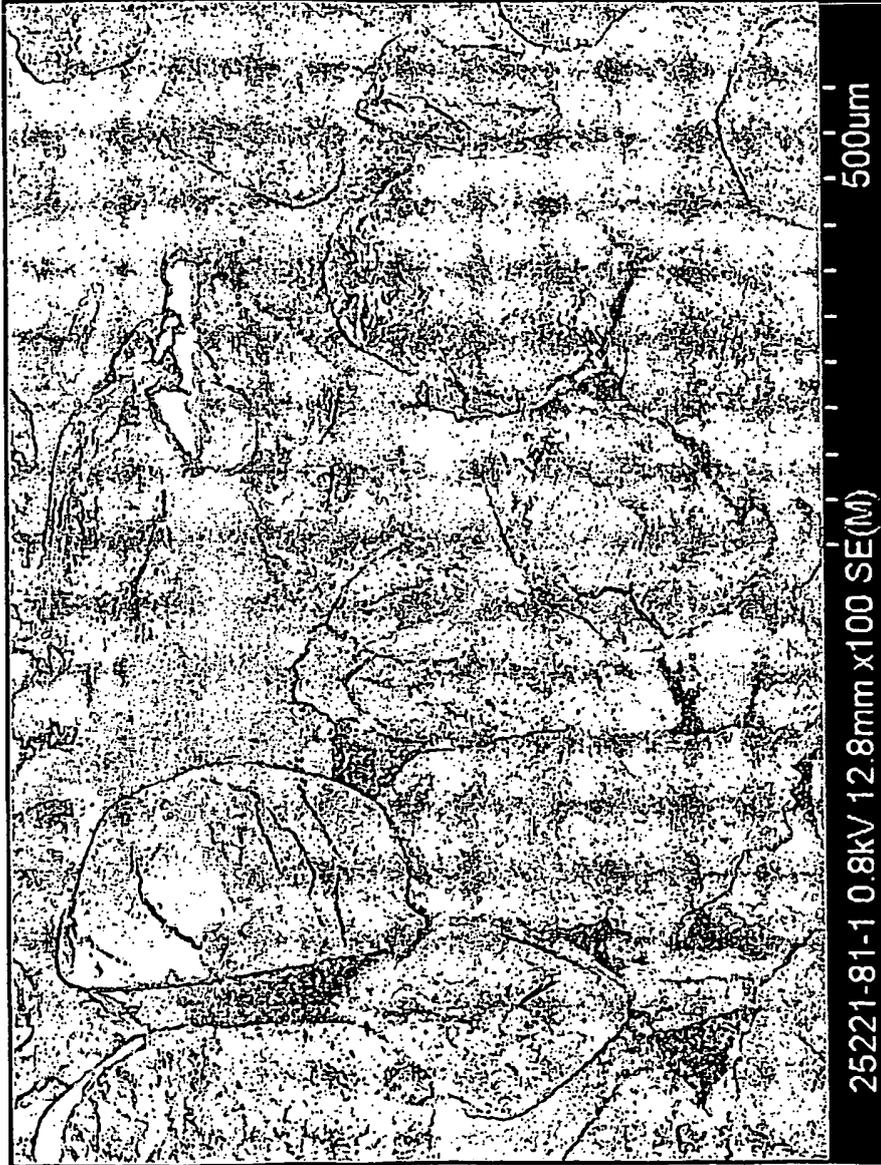


Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-1 (intercambiado con acetónitrilo)

FIG. 20

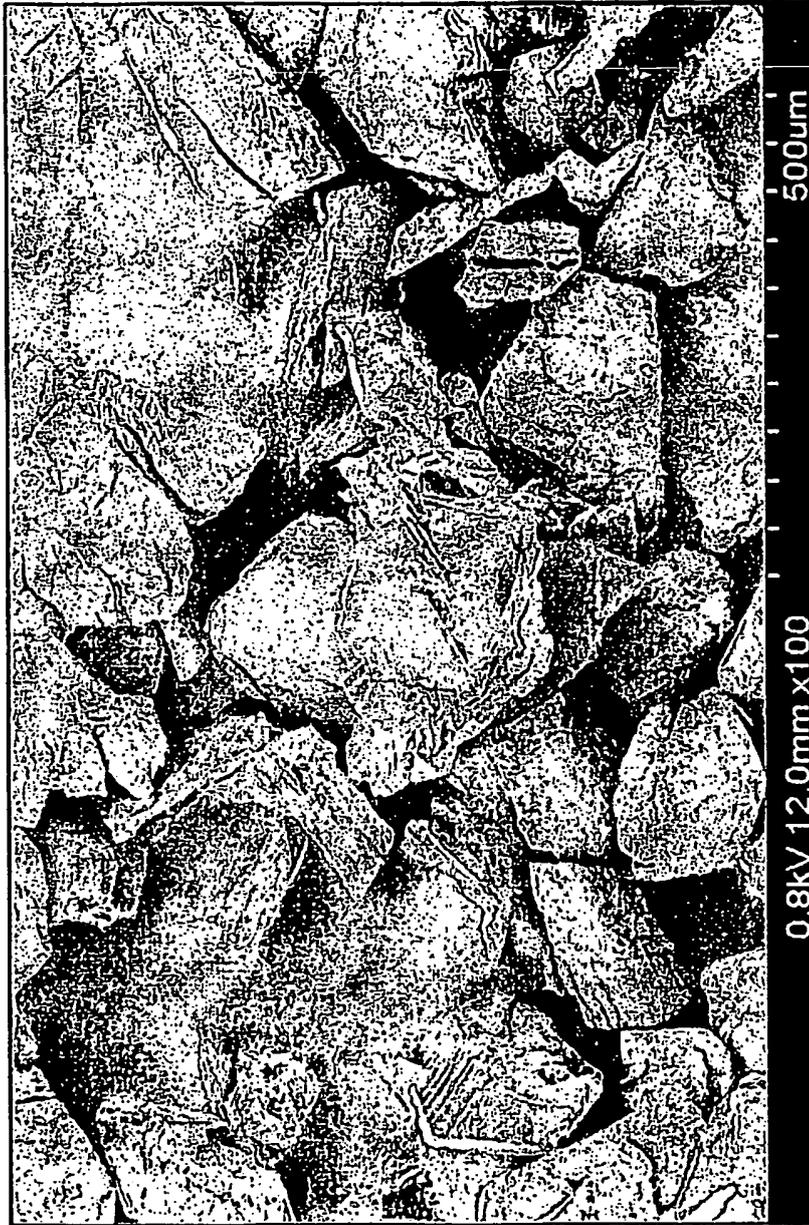
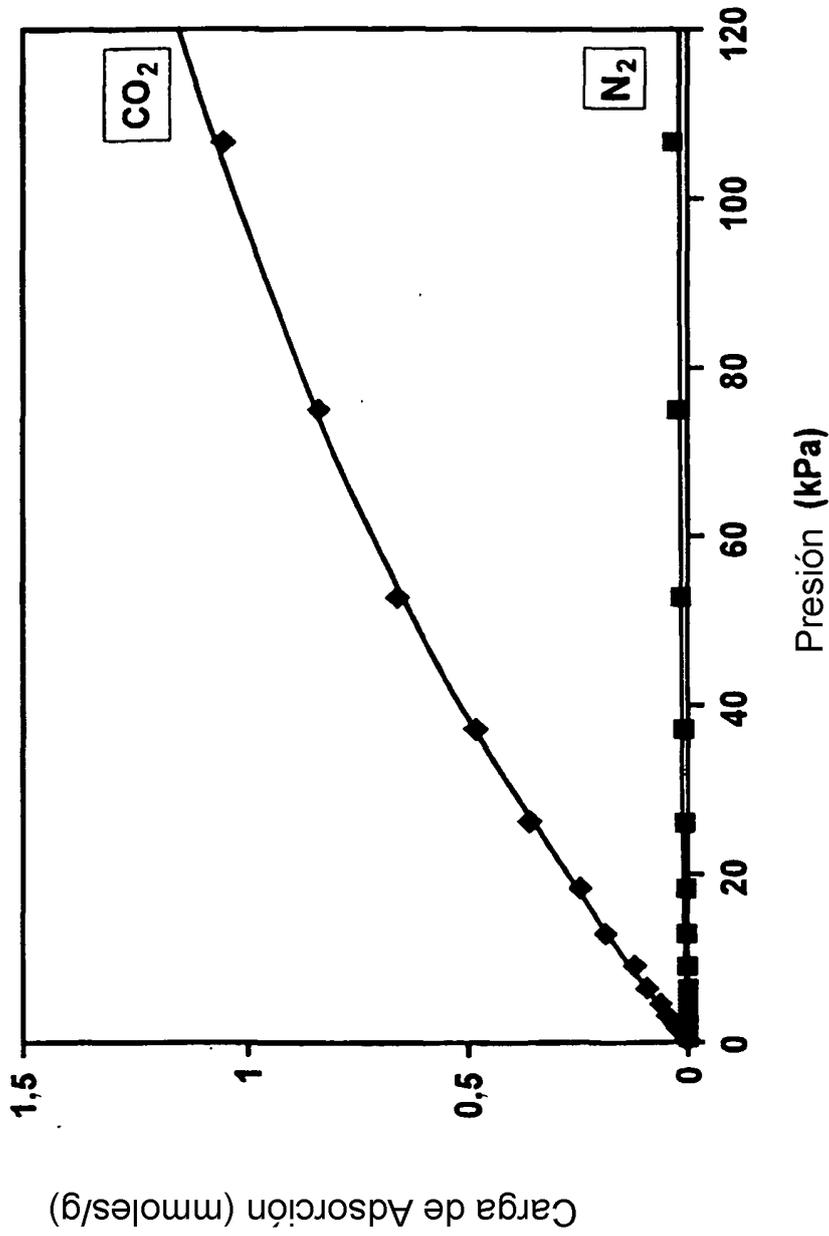


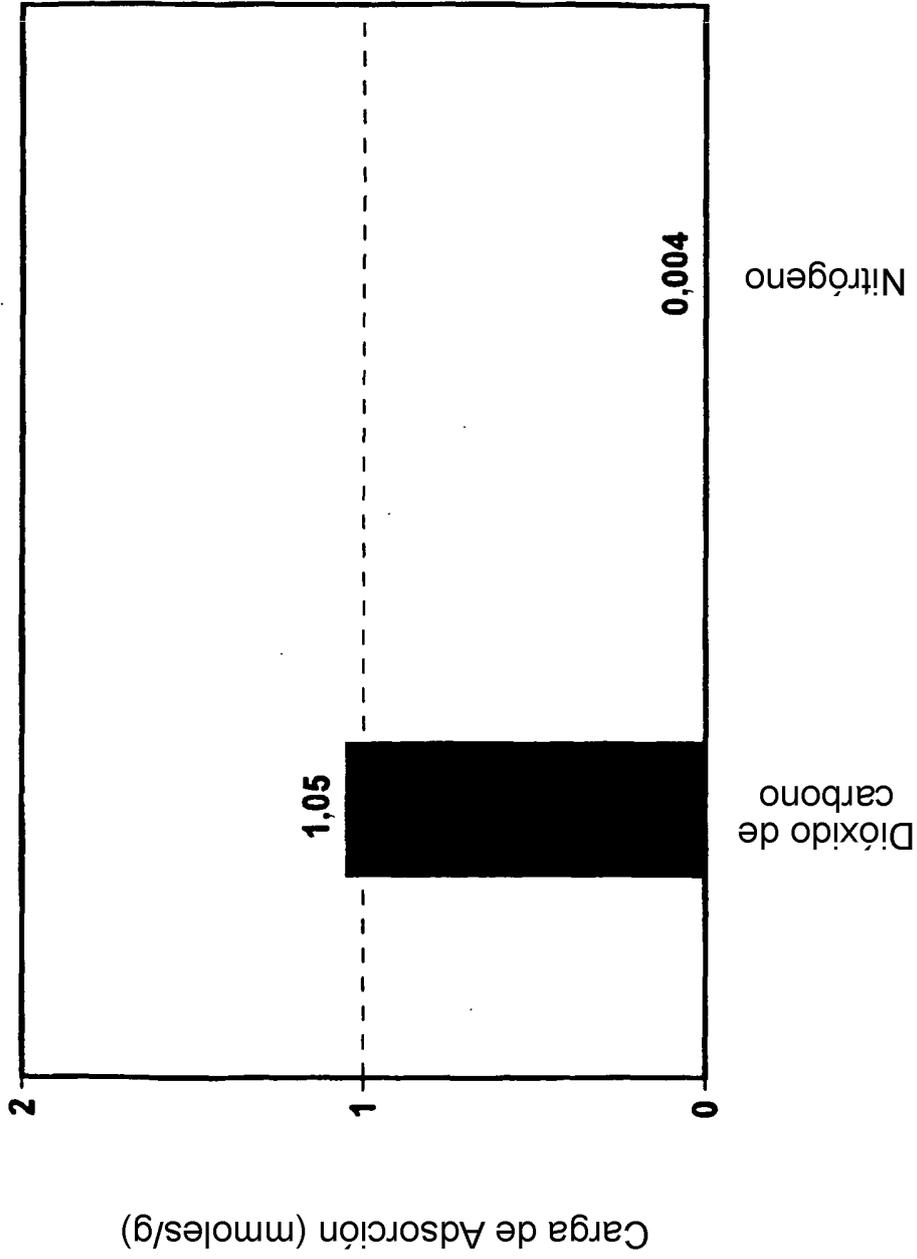
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-1 (intercambiado con tolueno)

FIG. 21



Isotermas de ZIF-1 (intercambiado con acetonitrilo) para
CO₂ y N₂ a 301 K

FIG. 22



Carga de Adsorción de ZIF-1 (intercambiado con acetonitrilo) para CO_2 y N_2 a 301 K y 106,6 kPa

FIG. 23

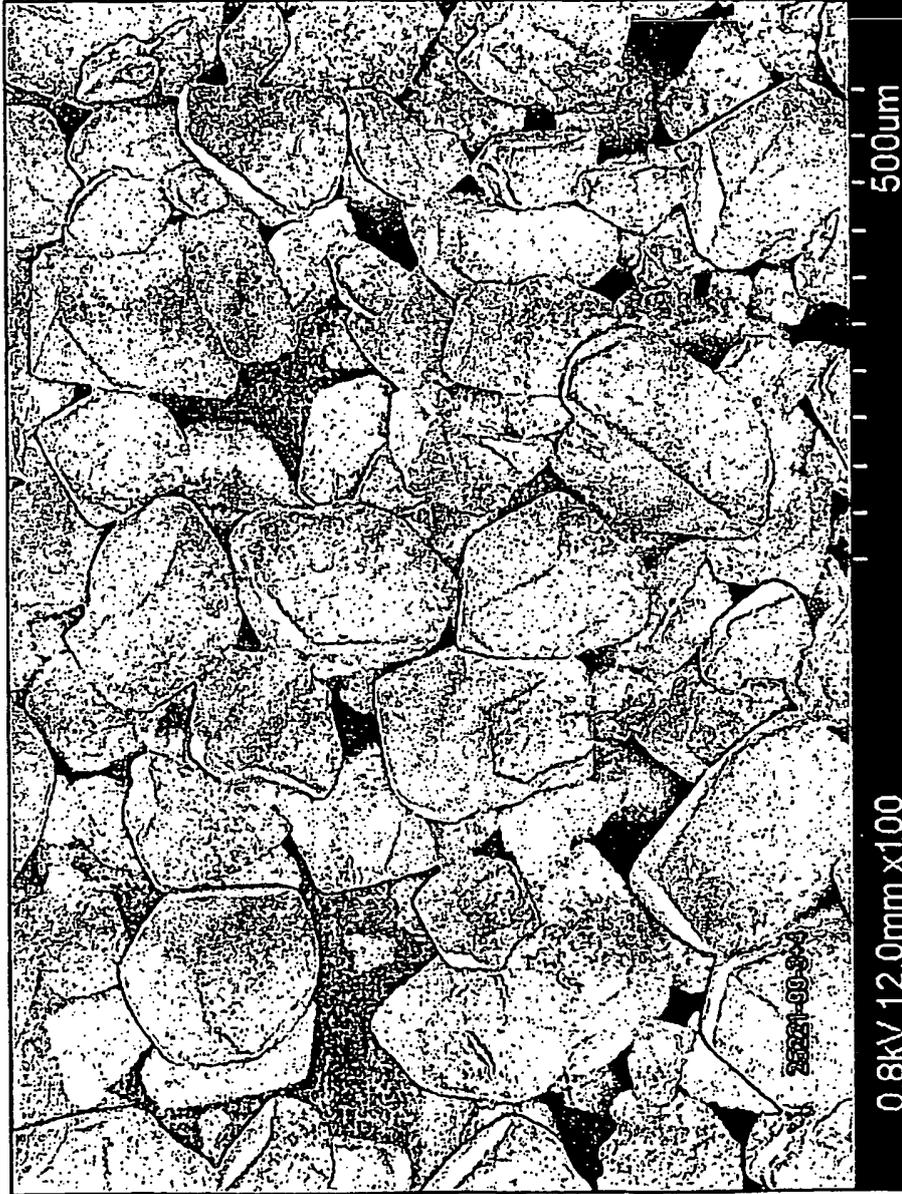
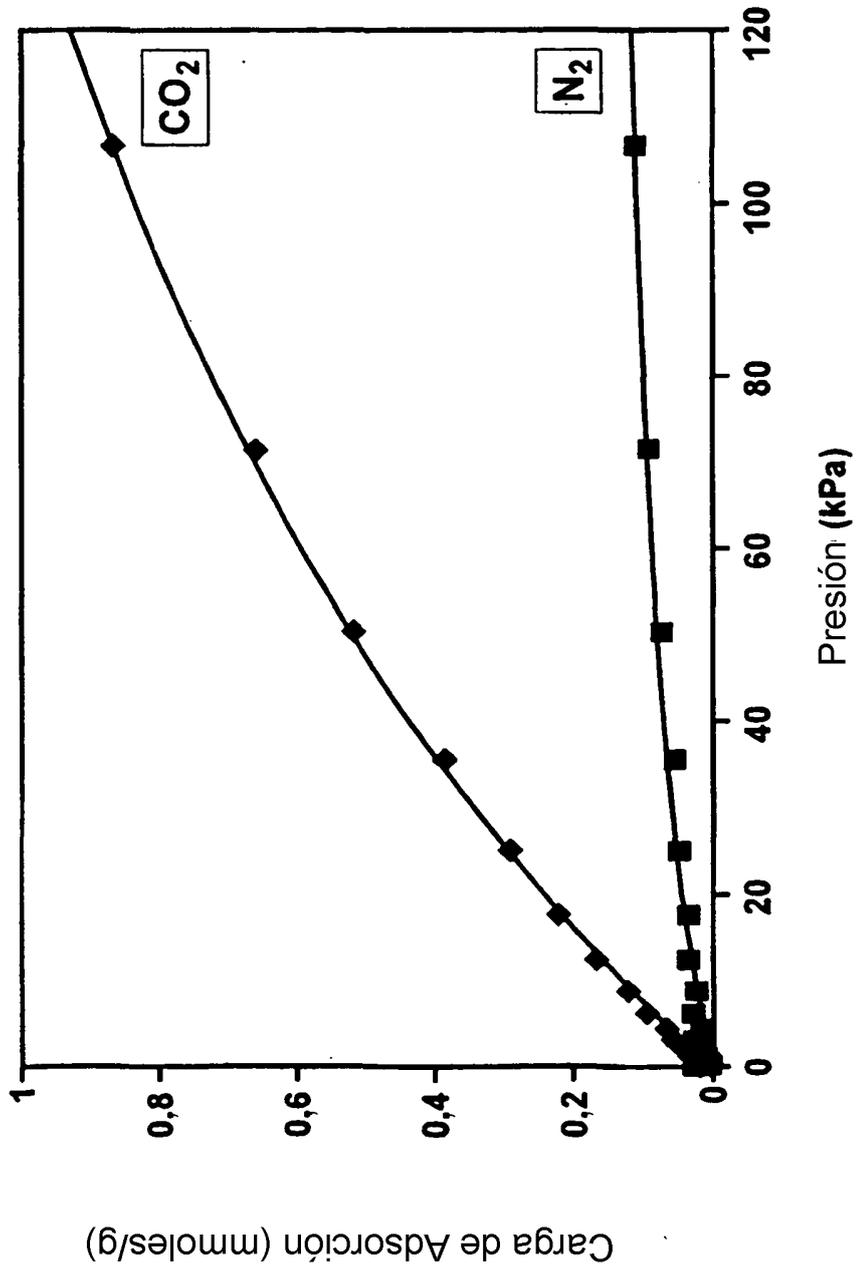


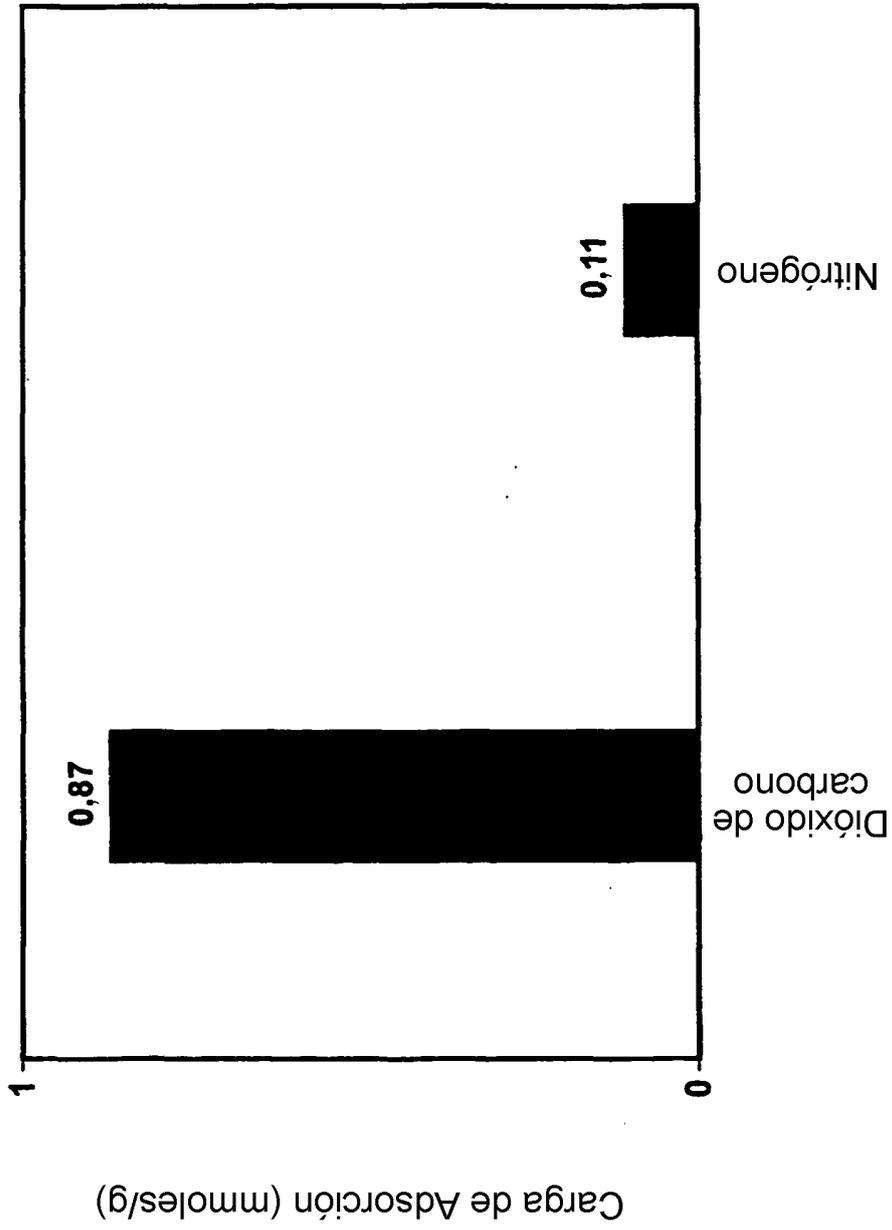
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-11

FIG. 24



Isotermas de ZIF-11 para CO₂ y N₂ a 301 K

FIG. 25



Carga de Adsorción de ZIF-11 para CO_2 y N_2
a 301 K y 106,6 kPa

FIG. 26

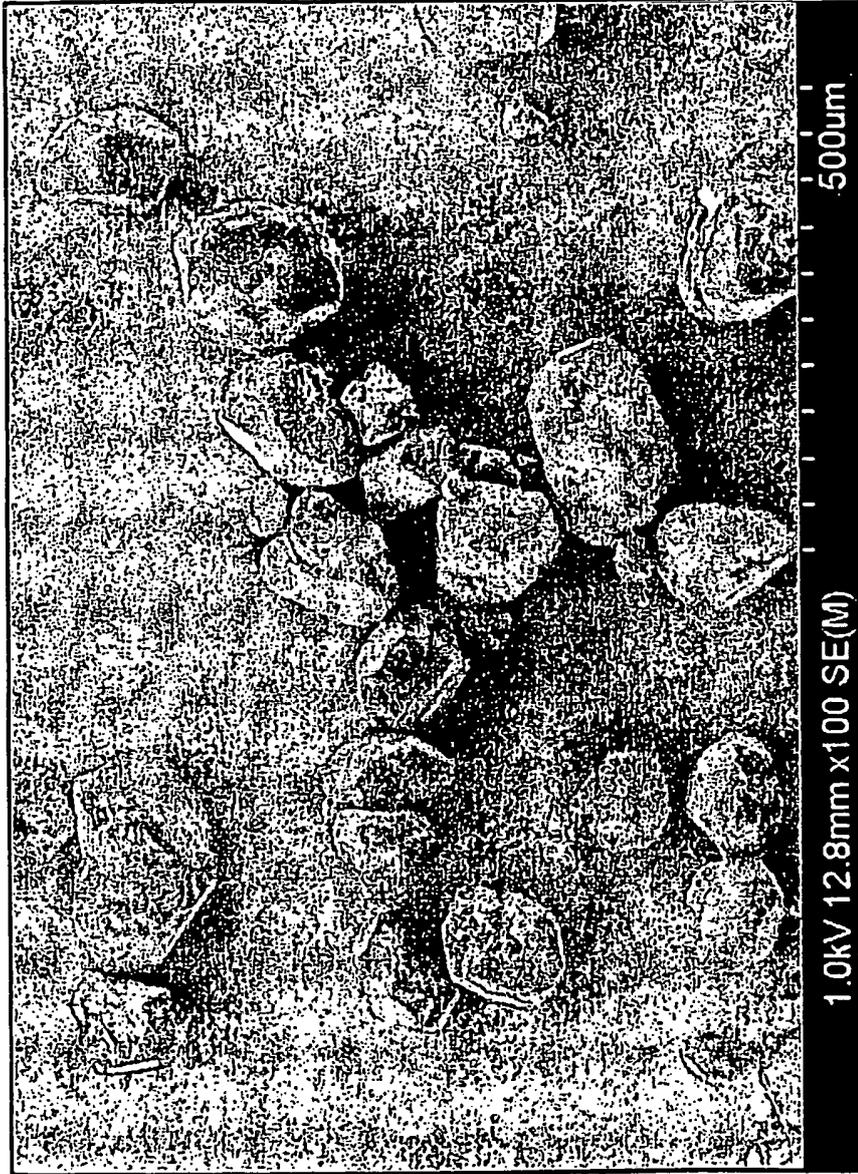
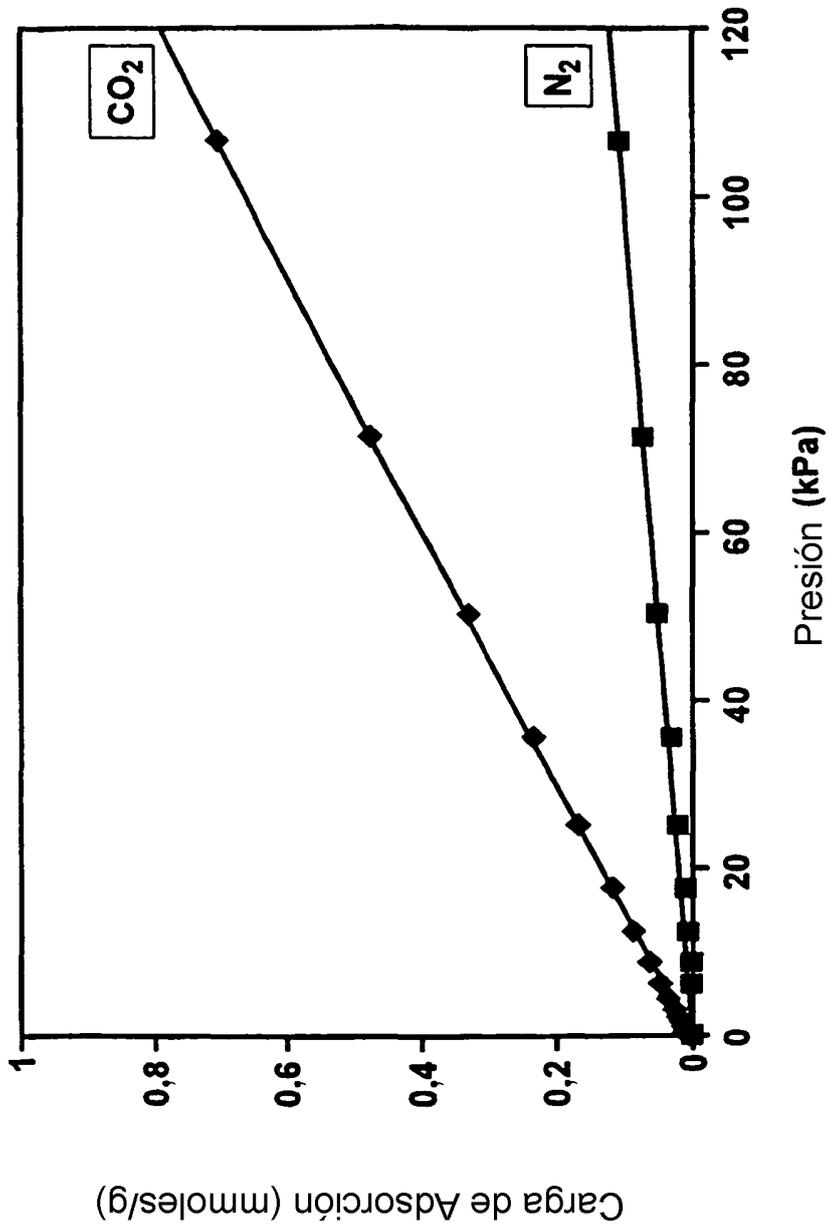


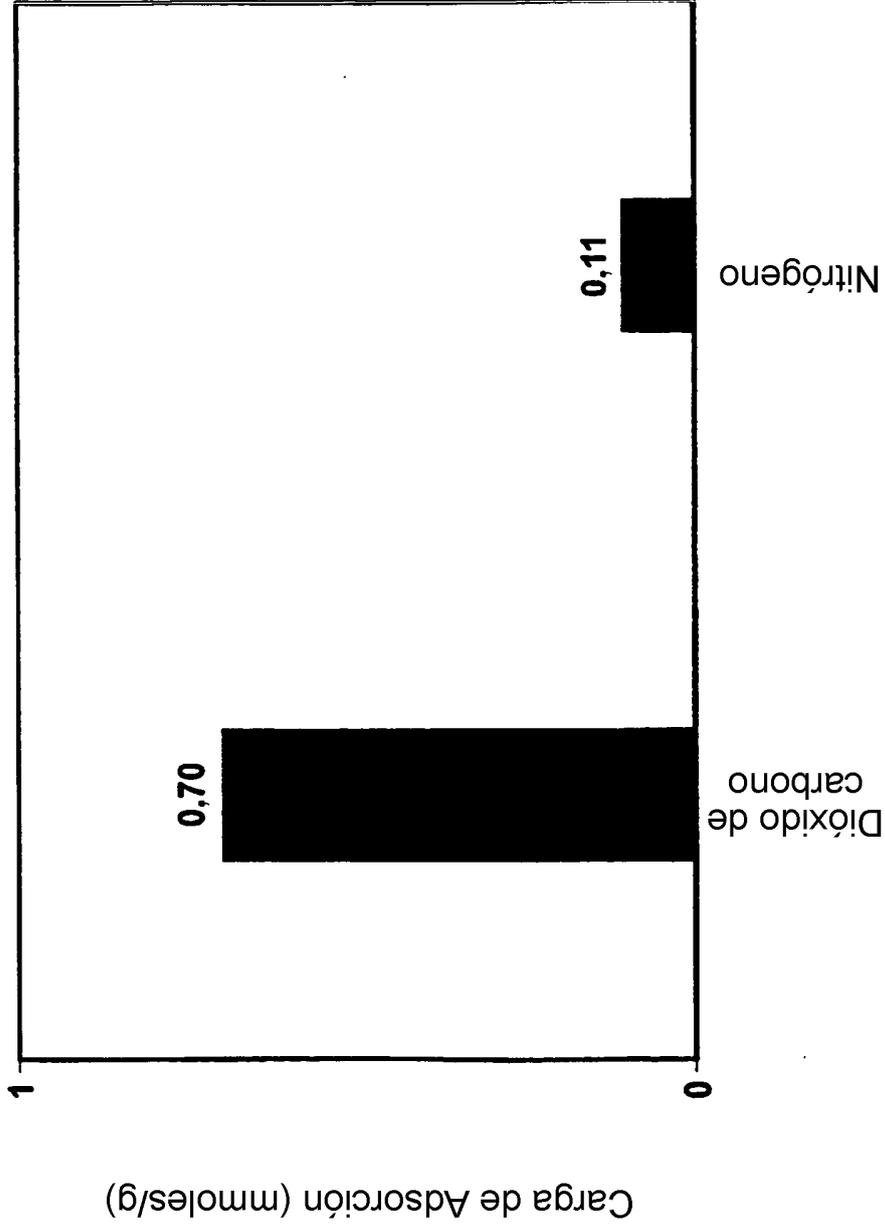
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-8

FIG. 27



Isotermas de ZIF-8 para CO₂ y N₂ a 301 K

FIG. 28



Carga de Adsorción de ZIF-8 para CO_2 y N_2
a **301 K** y **106,6 kPa**

FIG. 29