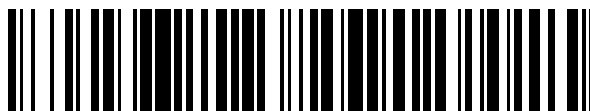


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 131**

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: **09711779 .0**  
96 Fecha de presentación: **20.02.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2254683**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2010**

54 Título: **Separación de metano de hidrocarburos de mayor número de carbonos usando materiales de armazón de imidazolato zeolítico**

30 Prioridad:  
21.02.2008 US 66550 P  
23.01.2009 US 321752  
30.01.2009 US 322364

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.04.2012**

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

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

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 378 131 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 metano de hidrocarburos de mayor número de carbonos usando materiales de armazón de imidazolato zeolítico.

## CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a la separación selectiva de metano ("CH<sub>4</sub>") de hidrocarburos de mayor número de carbonos ("HHC") en corrientes que contienen tanto metano como hidrocarburos de mayor número de carbonos utilizando un material de armazón de imidazolato zeolítico ("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 metano de hidrocarburos de mayor número de carbonos presentes en corrientes de gas natural.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 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, presiones y temperaturas óptimamente escogidas. 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.

35 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 a un nivel aceptable que conduzca 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 reutilizar entonces, y las diversas etapas del ciclo del procedimiento de PSA se repiten para permitir un funcionamiento continuo.

45 Sin embargo, los materiales adecuados que discriminan específicamente entre gases difíciles de separar de una manera tanto eficiente como efectiva (esto es, 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 cuatro 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 del 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 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 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 "estadio" 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 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 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 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 del 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 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 "permeado". En este procedimiento, la corriente de permeado tiene una concentración (en % en moles, % en peso, o % en volumen, como se define mediante el procedimiento) de un componente seleccionado mayor 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 entra en contacto con la membrana. De esta manera, se obtiene una separación de 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 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 hacia el 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 hidrocarbonados. En particular, existe la necesidad en la técnica de procedimientos mejorados de adsorción por variación y/o de membrana que utilicen materiales adsorbentes para la separación selectiva y la eliminación de metano de corrientes de hidrocarburos que contengan metano (que contiene un átomo de carbono) e hidrocarburos de mayor número de carbonos (o "hidrocarburos pesados", también denominados aquí como "HHC").

La Publicación de Patente de los Estados Unidos de América nº US2007/0202038A1 describe una familia de

5 materiales que se denominarán aquí como materiales de armazones de imidazolato zeolíticos (o "ZIF"). Esta publicación describe con detalle la síntesis y la caracterización estructural y de volumen de poros de diversos materiales ZIF. Incluye la caracterización de fisisorción a baja temperatura ( $N_2$  y  $H_2$  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 e hidrocarburos de interés en aplicaciones industriales.

El documento US5171333 describe un procedimiento para la separación de etano de corrientes de alimentación que contienen metano, usando un aluminosilicato zeolítico.

10 El documento US4857078 también describe un procedimiento para separar etano de una corriente de alimentación que contiene metano.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

15 La presente invención es un procedimiento de separación que utiliza materiales que contienen ZIF para separar de forma efectiva metano (" $CH_4$ ") de hidrocarburos de mayor número de carbonos ("HHC") en corrientes de alimentación del procedimiento que comprenden ambos componentes. Como se utiliza aquí, el término "metano" se define como una molécula de metano de composición  $CH_4$ , compuesto el cual contiene un solo átomo de carbono. Como se utiliza aquí, las expresiones "hidrocarburos de mayor número de carbonos", "hidrocarburos pesados", "HHC" e "hidrocarburos de  $C_{2+}$ " se consideran equivalentes, y se definen aquí como cualquier compuesto hidrocarbonado que contiene dos o más átomos de carbono y al menos cuatro átomos de hidrógeno.

20 Según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para separar  $CH_4$  de una corriente de alimentación del procedimiento, que comprende:

a) poner en contacto un material adsorbente, compuesto de un material de armazón de imidazolato zeolítico, con una corriente de alimentación del procedimiento que comprende  $CH_4$  y al menos un compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  a una primera presión y una primera temperatura;

b) adsorber al menos una porción del compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  en el material adsorbente;

25 c) producir una corriente de producto rica en  $CH_4$ , en el que la corriente de producto rica en  $CH_4$  tiene una concentración más alta de  $CH_4$  en % en moles que la corriente de alimentación del procedimiento; y

d) producir una corriente de producto baja en  $CH_4$ , a una segunda presión y una segunda temperatura, en el que la corriente de producto baja en  $CH_4$  tiene una concentración menor de  $CH_4$  en % en moles que la corriente de alimentación del procedimiento;

30 en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico tiene una estructura de armazón en la que cada vértice de la estructura de armazón comprende un único unión metálico, 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, y en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIF-1, ZIF-7, y ZIF-9.

35 En otra realización preferida, el compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  se selecciona de  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano).

En otra realización de la presente invención, el procedimiento es un procedimiento de adsorción por variación en el que la diferencia entre las presiones parciales del compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  máxima y mínima logradas en el lecho adsorbente durante un ciclo es menor que 43,5 psia (300 kPa).

40 Según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para separar  $CH_4$  de una corriente de alimentación del procedimiento, que comprende:

a) poner en contacto un primer lado de una membrana compuesta de un material de armazón de imidazolato zeolítico con una corriente de alimentación del procedimiento que comprende  $CH_4$  y al menos un compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  a una primera presión y una primera temperatura;

45 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  $CH_4$  en % en moles menor que la corriente de alimentación del procedimiento; y

c) recuperar una primera corriente de retenido;

50 en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico 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, y en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIF-1, ZIF-7, y ZIF-9.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 5 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.
- 10 La FIGURA 2 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-7, sintetizada como tal e 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.
- 15 La FIGURA 4 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-9, sintetizada como tal e intercambiada con acetonitrilo, del Ejemplo 2 aquí.
- La FIGURA 5 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-1, sintetizada como tal, la intercambiada con acetonitrilo, y la 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.
- 20 La FIGURA 6 muestra los análisis termogravimétricos ("TGAS") 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.
- 25 La FIGURA 8 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-11, purificada, e intercambiada con metanol, del Ejemplo 4 aquí.
- 30 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.
- 35 La FIGURA 10 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") 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.
- La FIGURA 12 muestra la isoterma de adsorción de  $C_2H_4$  a 301 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.
- 40 La FIGURA 13 muestra la isoterma de adsorción de  $CH_4$  (metano) y las isotermas de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano) y  $C_3H_6$  (propileno) a 301 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.
- La FIGURA 14 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 5 para  $CH_4$  (metano),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano) a 301 K y 106,6 kPa.
- 45 La FIGURA 15 muestra las isotermas de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno) a 301 K, 323 K, y 348 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.
- La FIGURA 17 muestra la isoterma de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno) a 301 K para una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.
- La FIGURA 18 muestra la isoterma de adsorción de  $CH_4$  (metano) y las isotermas de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno),

$C_2H_6$  (etano) y  $C_3H_6$  (propileno) 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  $CH_4$  (metano),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano) a 301 K y 106,6 kPa.

- 5 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.

- 10 La FIGURA 22 muestra la isoterma de adsorción de  $CH_4$  (metano) y las isotermas de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano), y  $C_3H_6$  (propileno) 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  $CH_4$  (metano),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano) a 301 K y 106,6 kPa.

- 15 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  $CH_4$  (metano) y las isotermas de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano), y  $C_3H_6$  (propileno) a 301 K para una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9.

- 20 La FIGURA 26 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9 para  $CH_4$  (metano),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano) 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.

La FIGURA 28 muestra la isoterma de adsorción de  $CH_4$  (metano) y las isotermas de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano), y  $C_3H_6$  (propileno) a 301 K para una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10.

- 25 La FIGURA 29 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10 para  $CH_4$  (metano),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano) a 301 K y 106,6 kPa.

- 30 La FIGURA 30 es un diagrama simplificado que muestra una realización del procedimiento de la actual invención que utiliza un procedimiento de adsorción por variación con un material adsorbente que contiene ZIF para la separación selectiva de un componente de hidrocarburo pesado (“HHC”) a partir de metano ( $CH_4$ ).

La FIGURA 31 es un diagrama simplificado que muestra una realización del procedimiento de la actual invención que utiliza un procedimiento de adsorción por membrana con un material selectivo que contiene ZIF para la separación selectiva de un componente de hidrocarburo pesado (“HHC”) a partir de metano ( $CH_4$ ).

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 35 La presente invención se refiere a procedimientos para la separación de metano (“ $CH_4$ ”) de hidrocarburos de mayor número de carbonos (“HHC”) en corrientes de alimentación del procedimiento que contienen ambos componentes con un procedimiento que utiliza adsorbentes compuestos de materiales de armazón de imidazolato zeolítico (“ZIF”). Como se utiliza aquí, el término “metano” se define como una molécula de metano de composición  $CH_4$ , compuesto el cual contiene un solo átomo de carbono. Como se utiliza aquí, las expresiones “hidrocarburos de mayor número de carbonos”, “hidrocarburos pesados”, “HHC”, “hidrocarburos de  $C_{2+}$ ”, y “componentes de  $C_{2+}$ ” se consideran equivalentes, y se definen aquí como cualquier compuesto hidrocarbonado que contiene dos o más átomos de carbono y al menos cuatro átomos de hidrógeno.

- 45 Preferiblemente, los armazones de imidazolato zeolíticos 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 una realización preferida, la corriente a separar se alimenta al procedimiento en una fase sustancialmente gaseosa.

En otras realizaciones preferidas de la presente invención, los materiales adsorbentes de armazón de imidazolato zeolítico ("ZIF") se incorporan en un material de membrana para la separación selectiva de hidrocarburos de mayor número de carbonos ("HHC") de metano ("CH<sub>4</sub>") en corrientes que contienen ambos componentes. Los materiales de ZIF se utilizarán preferiblemente en un material de membrana en forma de matriz, para facilitar la separación de los HHC del CH<sub>4</sub>. En una realización preferida, la corriente de alimentación a separar entrará en contacto con la membrana, en la que los HHC y el CH<sub>4</sub> en la corriente de alimentación estarán sustancialmente en fase gaseosa.

Los materiales de "armazón de imidazolato zeolítico" (o "ZIF") se definen aquí como estructuras microporosas cristalinas que tienen topologías de armazón 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 o iguales a 2,0 nm (20 Å), 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.

Se ha descubierto que los materiales de ZIF pueden separar selectivamente HHC de CH<sub>4</sub> 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 un componente de HHC con respecto a CH<sub>4</sub>", del 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 adsorbente. En realizaciones más preferidas de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención tiene una relación de carga adsorbente para al menos un componente de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> (o "HHC") con respecto a CH<sub>4</sub> de al menos alrededor de 10, incluso más preferiblemente al menos alrededor de 15, y muy preferiblemente al menos alrededor de 20. En una realización preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención se selecciona de ZIF-7, ZIF-9, y ZIF-1. En una realización más preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención se selecciona de ZIF-7 y ZIF-9.

En realizaciones preferidas de la invención como se describe anteriormente, el componente de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> ("HHC") se selecciona de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), y propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). En una realización más preferida, el componente de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> ("HHC") es etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). En otra realización más preferida, el componente de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> ("HHC") es etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

Como se utiliza aquí, la expresión "número de carbonos", cuando se utiliza aquí cuando se refiere a un compuesto hidrocarbonado, se define referida al número total de átomos de carbono en el compuesto hidrocarbonado citado. Por ejemplo, un compuesto hidrocarbonado citado aquí que tiene un número de carbonos de "3" significa que el compuesto contiene tres átomos de carbono. De forma similar, como se utiliza aquí, el término "C<sub>x</sub>" significa que el compuesto citado tiene X átomos de carbono. Por ejemplo, un hidrocarburo que contiene tres átomos de carbono se puede citar aquí como un "hidrocarburo de C<sub>3</sub>". Los "hidrocarburos" son compuestos que contienen al menos un átomo de carbono y al menos un átomo de hidrógeno.

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". Esta relación se define aquí como una cantidad sin unidades, que es igual a la carga de adsorción (en mmoles/g) para el primer componente dividida entre la carga de adsorción (en mmoles/g) para el segundo componente para un material adsorbente específico a una presión y temperatura específicas. Como se usa aquí, aunque se prefiere que la carga de adsorción para cada 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 un ZIF particular para cada material componente en condiciones más "estándar" de presión y temperatura. Por lo tanto, para los fines de esta invención y el alcance de la presente invención, la relación de carga adsorbente para dos componentes (por ejemplo, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CH<sub>4</sub>) se puede medir a la presión parcial de funcionamiento para los 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.

Los materiales de ZIF que muestran relaciones de carga adsorbente significativamente grandes se pueden usar en procedimientos de adsorción por variación de la presente invención para separar efectiva y económicamente componentes de HHC de  $\text{CH}_4$  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 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, e incluyendo además cualesquiera etapas adicionales de presurización 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.

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 realizaciones 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 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 rica en  $\text{CH}_4$ " 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 alimentación del procedimiento sea mayor que la concentración molar del primer componente en la corriente de efluente.

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 baja en  $\text{CH}_4$ " 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 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.

Aunque se necesitan al menos 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 presurización o despresurización parcial. Estas etapas adicionales se pueden utilizar para mejorar la recuperación del primer y/o segundo componente, mejorar la pureza del primer o 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 un compuesto de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  ("HHC") (por ejemplo, etileno, etano, o propileno), y el "segundo componente", como se describe anteriormente, es  $\text{CH}_4$ . En este procedimiento de PSA, la presión parcial del primer componente durante la etapa de adsorción es mayor que la presión parcial del primer componente durante la etapa de desorción, lo que permite que se recupere al menos una porción del primer componente adsorbido en la etapa de desorción y se regenere el material adsorbente 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 (como en el procedimiento de “desplazamiento mediante purga por presión”) 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. Se debería observar que el procedimiento de absorción por variación descrito aquí puede incluir procedimientos de PSA, TSA, PPSA, RCPSA, RCTSA, RCPSA, o combinaciones allí en los que la presión se reduce hasta por debajo de la presión atmosférica (es decir, hasta una presión de vacío) durante al menos una de una etapa de desorción, una etapa de purga, una etapa de presurización parcial, o una etapa de despresurización parcial en el ciclo del procedimiento de adsorción por variación.

La Figura 30 muestra un esquema de una realización preferida de la presente invención en la que se alimenta una corriente (101) de alimentación del procedimiento, que comprende  $\text{CH}_4$  y al menos un hidrocarburo de  $\text{C}_{2+}$ , a un procedimiento de la presente invención en el que se utiliza una unidad (105) de adsorción por variación de presión (“PSA”), en el que la unidad de PSA comprende un material adsorbente, en el que el material adsorbente comprende un material de ZIF que tiene una relación de carga adsorbente para el al menos un componente de hidrocarburo de  $\text{C}_{2+}$  (por ejemplo  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) con respecto a  $\text{CH}_4$  mayor que 5. Aquí, el componente de  $\text{C}_{2+}$  (preferiblemente  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), así como otros componentes de  $\text{C}_{2+}$ , son adsorbidos preferentemente por el material de ZIF en la unidad de PSA con respecto a  $\text{CH}_4$ . Durante al menos una etapa en el ciclo de la unidad de PSA, se extrae una corriente (110) rica en  $\text{CH}_4$  de la unidad (105) de PSA, en la que la corriente (110) rica en  $\text{CH}_4$  tiene un contenido de  $\text{CH}_4$  en % en moles mayor que la corriente (101) de alimentación del procedimiento. Adicionalmente, durante al menos alguna otra etapa en el ciclo de la unidad de PSA, se extrae una corriente (115) baja en  $\text{CH}_4$  de la unidad (105) de PSA, en la que la corriente (115) baja en  $\text{CH}_4$  tiene un contenido de  $\text{CH}_4$  en % en moles menor que la corriente (101) de alimentación del procedimiento. En una realización preferida, la corriente (115) baja en  $\text{CH}_4$  tiene también un contenido de componente de  $\text{C}_{2+}$  en % en moles mayor que la corriente (101) de alimentación del procedimiento.

También se debería observar que se puede alimentar opcionalmente una corriente (120) de purga a la unidad de PSA (como en los procedimientos de “desplazamiento mediante purga por presión” descritos previamente) durante al menos una etapa de desorción del ciclo global de PSA, para ayudar a eliminar del material adsorbente los componentes de la corriente de alimentación del procedimiento adsorbidos. Aunque en la Figura 30 se muestra una corriente (120) de purga en cocorriente con el flujo de la corriente (115) baja en  $\text{CH}_4$  desorbida, se sabe por aquellos expertos en la técnica que las flechas del flujo como se dibujan en la Figura 30 no significan el flujo direccional en la unidad de PSA, sino que las direcciones del flujo de las diversas corrientes se pueden diseñar en cocorriente, en contracorriente, en corriente cruzada, o de otro modo, a fin de maximizar la funcionalidad del procedimiento.

Como se describe previamente, operando la unidad de PSA con múltiples lechos/etapas alternantes en el ciclo, se puede lograr un procedimiento con un flujo “casi continuo”. Este flujo continuo simulado también se puede lograr utilizando una multitud de unidades de PSA de etapa (por ejemplo, múltiples unidades de PSA paralelas), o una combinación de múltiples unidades de PSA cada una con múltiples lechos/etapas alternantes. Esto es cierto para todas las realizaciones del procedimiento como se describen aquí, y está dentro de la pericia de un experto en la técnica diseñarlas con la información como se describe aquí.

En los procedimientos de PSA descritos aquí, se desea capturar un porcentaje (o “recuperación”) significativo del  $\text{CH}_4$  en la corriente de alimentación en la corriente rica en  $\text{CH}_4$  de la unidad de PSA. En realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 70% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA. Más preferiblemente, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 80% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA, e incluso más preferiblemente, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 85% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA.

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 un compuesto de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  (o “HHC”) (por ejemplo, etileno, etano, o propileno), y el “segundo componente” como se describe anteriormente es  $\text{CH}_4$ . Los procedimientos de TSA funcionan de forma similar a los procedimientos de PSA anteriores, en los que la presión parcial del primer componente durante la etapa de adsorción es mayor que la presión parcial del primer componente durante 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 uso nuevamente 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 del 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.

Una realización del procedimiento básico de TSA de la presente invención también se ilustra mediante la Figura 30, excepto que la diferencia básica es que, en lugar de elevar las presiones parciales de la corriente/componentes

adsorbidos durante la etapa o etapas de adsorción y reducir las presiones parciales de la corriente/componentes adsorbidos durante la etapa o etapas de desorción vía un cambio en la presión, estas presiones parciales de los componentes se elevan y se reducen, respectivamente, reduciendo y elevando la temperatura de los componentes en contacto con los medios adsorbentes.

- 5 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 a la entrada del procedimiento de PSA/TSA.

10 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 cristallitos de tamaño y forma preferidos de dimensiones sustancialmente uniformes o con dimensiones distribuidas adecuadamente según una distribución preferida. Los cristallitos 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 las propiedades de adsorción/desorción y 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”), aluminofosfatos (“AIPO”). 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.

35 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.

45 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 y/o pueden reducir el coste del equipo. Mientras que los procedimientos de adsorción por variación convencionales funcionan típicamente en ciclos con duraciones del orden de minutos, con los materiales de la presente invención y las modificaciones del procedimiento mencionadas anteriormente es posible reducir significativamente la duración del ciclo completo en más del 50% con respecto a los procedimientos de adsorción por variación convencionales. 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 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.

60 En otra realización de la presente invención, el material de ZIF se puede incorporar en un procedimiento de separación por membrana para la separación selectiva de un compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  (o “HHC”) (por ejemplo, etileno, etano, o propileno) de metano,  $CH_4$ , 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 por membrana, produciendo de ese modo una "membrana que contiene ZIF". El material de ZIF de la membrana tiene una afinidad de permeación neta para un compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  con respecto a  $CH_4$ . La velocidad de permeación se puede describir típicamente 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 un compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  con respecto a  $CH_4$  mejora el gradiente de concentración para el compuesto de hidrocarburos de  $HC_{2+}$  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 concentración mejorado potencia la permeación selectiva del compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  con respecto a  $CH_4$  a través de la membrana, dando como resultado una recuperación mejorada de  $CH_4$  en la corriente de retenido del procedimiento de membrana.

En esta realización de la presente invención, una corriente de alimentación del procedimiento, que comprende un compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  (o "HHC") y  $CH_4$ , 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 desde un segundo lado del material de membrana como una corriente de permeado. La corriente de permeado (o "corriente de producto baja en  $CH_4$ ") se obtiene del segundo lado de la membrana, y la corriente de permeado así obtenida tiene un menor % en moles de  $CH_4$  que la corriente de alimentación del procedimiento. Las expresiones equivalentes "corriente de alimentación del procedimiento", "corriente de alimentación", 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, 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 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.

Continuando con esta realización del procedimiento de la presente invención, también se obtiene al menos una corriente de retenido (o "corriente de producto rica en  $CH_4$ ") del primer lado de la membrana, que tiene un % en moles de  $CH_4$  mayor 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 por membrana.

La Figura 31 ilustra este concepto en un esquema de una realización preferida de la presente invención, en el que una corriente (201) de alimentación del procedimiento, que comprende  $CH_4$  y al menos un hidrocarburo de  $C_{2+}$ , se alimenta a un procedimiento de la presente invención en el que se utiliza una unidad (205) de separación por membrana en el que la unidad de separación por membrana contiene un material (210) de membrana selectivo que comprende un material de ZIF que tiene una relación de carga adsorbente para el al menos un componente de  $C_{2+}$  (preferiblemente  $C_2H_4$ ) con respecto a  $CH_4$  mayor que 5. Aquí, el componente de  $C_{2+}$  (preferiblemente  $C_2H_4$ ) así como otros componentes de  $C_{2+}$  son adsorbidos preferentemente por el material de ZIF en la membrana selectiva con respecto a  $CH_4$ . Aquí, una corriente (215) rica en  $CH_4$  se extrae continuamente como un "retenido" de la unidad (205) de separación por membrana, en la que la corriente (215) rica en  $CH_4$  tiene un contenido de  $CH_4$  en % en moles mayor que la corriente (201) de alimentación del procedimiento. Una corriente (220) baja en  $CH_4$ , que comprende componentes selectivos que permean a través de la membrana que contiene ZIF, se extrae continuamente como un "permeado" de la unidad (205) de separación por membrana, en la que la corriente (220) baja en  $CH_4$  tiene un contenido de  $CH_4$  en % en moles menor que la corriente (201) de alimentación del procedimiento. En una realización preferida, la corriente (220) baja en  $CH_4$  también tiene un contenido de componente de  $C_{2+}$  en % en moles mayor que la corriente (201) de alimentación del procedimiento.

También se debería observar que se puede alimentar opcionalmente una corriente (225) de barrido a la unidad de separación por membrana durante el procedimiento, para ayudar a eliminar los componentes de la corriente baja en  $CH_4$  que han permeado de la membrana selectiva del lado del permeado (o "posterior") de la membrana selectiva. Esto se puede utilizar para mejorar el gradiente de concentración de los materiales permeados selectivamente a través de la membrana, mejorando así los beneficios globales del procedimiento. En una realización preferida, se utiliza una corriente de barrido que se puede separar fácilmente de los componentes de la corriente baja en  $CH_4$  del procedimiento, y se puede reciclar para el uso nuevamente como una corriente de barrido.

En realizaciones preferidas, el material de ZIF utilizado en el procedimiento de separación por membrana de la presente invención tiene una relación de carga adsorbente para al menos un componente de hidrocarburos de  $C_{2+}$  con respecto a  $CH_4$  de al menos alrededor de 5, más preferiblemente la relación de carga adsorbente es al menos alrededor de 10, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 20. En una realización preferida de la

presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención se selecciona de ZIF-7, ZIF-9, y ZIF-1. En una realización más preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención se selecciona de ZIF-7 y ZIF-9.

5 En realizaciones más preferidas, como se describe anteriormente, el componente de hidrocarburos de  $C_{2+}$  ("HHC") en la corriente de alimentación del procedimiento para el procedimiento de separación por membrana se selecciona de etileno ( $C_2H_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ), y propileno ( $C_3H_6$ ). En una realización incluso más preferida, el componente de hidrocarburos de  $C_{2+}$  ("HHC") es etileno ( $C_2H_4$ ). En otra realización incluso más preferida, el componente de hidrocarburos de  $C_{2+}$  ("HHC") es etano ( $C_2H_6$ ).

10 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  
15 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.

20 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  
25 la corriente o corrientes de retenido con 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 del procedimiento de la presente invención, que permite tal separación eficiente de metano,  $CH_4$ , de hidrocarburos de mayor número de carbonos, preferiblemente en, pero no limitada a, una corriente de fase gaseosa.

30 Una de tales aplicaciones es la separación de hidrocarburos pesados ("HHC") de  $CH_4$  en una corriente de gas natural. La presente invención se puede utilizar para separar los HHCs de  $CH_4$  en una corriente de gas natural en o cerca de la cabeza del pozo, antes del transporte a granel del gas natural y otros productos hidrocarbonados, o para proporcionar una limpieza muy eficiente de las corrientes de gas natural en puntos en la cadena comercial aguas abajo de la cabeza del pozo.

35 El gas natural se produce a menudo a partir de pozos con presiones de cabeza del pozo muy elevadas. Las presiones de recuperación del gas natural típicas oscilan habitualmente desde alrededor de 500 psig (3.447 kPa) hasta alrededor de 5.000 psig (34.474 kPa). Puesto que la mayoría de los procedimientos de PSA y TSA se pueden diseñar para producir una mejor separación a menores presiones de funcionamiento (típicamente por debajo de alrededor de 500 psig (3.447 kPa) para la corriente de entrada en la etapa de adsorción en el procedimiento), es deseable tener materiales adsorbentes con relaciones de carga adsorbente elevadas que puedan realizar  
40 separaciones eficientemente a presiones mayores que las llevadas a cabo convencionalmente.

Se prefiere si el gas natural comprende un contenido significativo de metano,  $CH_4$ . Dependiendo del punto de refinado y venta, se prefiere que el contenido de metano sea mayor que alrededor de 70% en moles, más preferiblemente mayor que alrededor de 80% en moles, y, para ventas comerciales y usos residenciales, más  
45 preferiblemente mayor que alrededor de 90% en moles. A menudo, y particularmente en las primeras fases de la producción de gas natural, el gas natural bruto contiene a menudo cantidades significativas de agua e hidrocarburos pesados. Aunque el agua y algunos de los hidrocarburos muy pesados se pueden separar del gas natural vendible mediante separación líquido/gas a temperaturas y presiones comercialmente razonables, muchos de los HHCs ligeros, tales como, pero sin limitarse a, los hidrocarburos de  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$ , están en forma de gases que no se pueden extraer fácilmente. Muchos de los métodos actuales utilizados hoy en día para la separación se basan en técnicas de compresión y licuefacción costosas, incluyendo las criogénicas.  
50

Se desea eliminar estos componentes de HHC debido a que se pueden vender habitualmente como productos hidrocarbonados de mayor valor, tales como etileno, etano, propileno, propano, butileno, y butano, etc., que lo que valen como componentes de gas natural. Adicionalmente, estos componentes a menudo necesitan ser eliminados para satisfacer los estándares de gas natural. Estos componentes de HHC, si son recuperables por medios económicamente viables, generalmente tienen un valor de producto para uso como combustibles separados o alimentaciones químicas mayor que como componentes de gas natural.  
55

En una realización preferida de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 30, comprende un gas natural en el que el  $\text{CH}_4$  en la corriente de alimentación del procedimiento se separa selectivamente de los componentes de HHC en la corriente de alimentación del procedimiento. En otra realización preferida de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento, como se ejemplifica mediante el procedimiento de separación por membrana de la Figura 31, comprende gas natural en el que el  $\text{CH}_4$  en la corriente de alimentación del procedimiento se separa selectivamente de los componentes de HHC en la corriente de alimentación del procedimiento. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 70% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación de gas natural. Más preferiblemente, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 80% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación del gas natural, e incluso más preferiblemente la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 85% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación de gas natural.

Otra realización del procedimiento preferida de la actual invención utiliza una unidad de PSA, TSA, o similar que contiene un material de ZIF, como se describe aquí, para la eliminación de contaminantes de metano,  $\text{CH}_4$ , de la corriente de producto de craqueadores con vapor productores de etileno o propileno. En particular, es beneficioso para la industria separar metano  $\text{CH}_4$  (componente indeseado) del etileno  $\text{C}_2\text{H}_4$  (componente deseado) en una corriente de producto hidrocarbonado procedente de una planta de producción de etileno (es decir, un producto de craqueador con vapor productor de etileno). De forma similar, es beneficioso para la industria separar metano  $\text{CH}_4$  (componente indeseado) del propileno  $\text{C}_3\text{H}_6$  (componente deseado) en una corriente de producto hidrocarbonado procedente de una planta de producción de propileno (es decir, un producto de craqueador con vapor productor de propileno).

De forma similar, otra realización preferida del procedimiento de la actual invención utiliza unidad de PSA, TSA, o similar que contiene un material de ZIF, como se describe aquí, para la eliminación de contaminantes de metano,  $\text{CH}_4$ , a partir de corrientes de alimentación de la producción de polímero. En particular, es beneficioso para la industria separar metano  $\text{CH}_4$  (componente indeseado) del etileno  $\text{C}_2\text{H}_4$  (componente deseado) en una corriente de alimentación de hidrocarburos para una planta de producción de polietileno. De forma similar, es beneficioso para la industria separar metano  $\text{CH}_4$  (componente indeseado) del propileno  $\text{C}_3\text{H}_6$  (componente deseado) en una corriente de alimentación de hidrocarburos para una planta de producción de polipropileno.

En una realización preferida de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 30, comprende metano,  $\text{CH}_4$ , y propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , en la que el metano,  $\text{CH}_4$ , en la corriente de alimentación del procedimiento se separa selectivamente del propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , en la corriente de alimentación del procedimiento. En otra realización preferida de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento, como se ejemplifica mediante el procedimiento de separación por membrana de la Figura 31, comprende metano,  $\text{CH}_4$ , y propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , en la que el metano,  $\text{CH}_4$ , en la corriente de alimentación del procedimiento se separa selectivamente del propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , en la corriente de alimentación del procedimiento. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 70% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación del procedimiento. Más preferiblemente, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 80% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación del procedimiento, e incluso más preferiblemente, la corriente rica en  $\text{CH}_4$  contiene al menos 85% en moles del  $\text{CH}_4$  presente en la corriente de alimentación del procedimiento.

También se debería observar que se pueden utilizar los mismos procedimientos como se muestran en las Figuras 30 y 31 en una realización para la separación de metano,  $\text{CH}_4$ , de propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , a partir de una corriente de alimentación del procedimiento que comprende tanto metano como propileno.

Otra realización del procedimiento de la presente invención muy valiosa implica el uso de una unidad de PSA que contiene un material de ZIF para la separación y recuperación de componentes de hidrocarburos en lo que se conoce habitualmente en la industria del petróleo/petroquímica como un sistema de recuperación de LPG (gas de planta ligero). En un sistema de recuperación de LPG, las corrientes de gas de hidrocarburos ligeros (habitualmente que comprenden mayoritariamente  $\text{C}_5$  y componentes de hidrocarburos de menor número de carbonos, incluyendo metano), que son generadas por unidades del procedimiento individuales en plantas de petróleo y/o petroquímicas, se envían a un sistema de recuperación de LPG para el procesamiento. En la mayoría de los casos, la meta del sistema de recuperación de LPG es separar los gases ligeros valiosos ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ , e hidrocarburos de mayor número de carbonos) del metano ( $\text{CH}_4$ ) en la corriente de alimentación del sistema de recuperación de LPG. Estos gases ligeros valiosos se pueden enviar entonces para el procesamiento posterior, se pueden usar como materias primas para unidades de conversión, o incluso se pueden segregar para productos vendibles (tales como propano y butano). Generalmente se desea separar el metano de estos productos de hidrocarburos más pesados más valiosos, y enviar la corriente de producto enriquecida en  $\text{CH}_4$  a un sistema de "gas de combustible", en el que el producto enriquecido en metano se puede usar como un suministro de combustible a las unidades de la planta de petróleo y/o petroquímica. Este gas combustible que contiene metano se usa a menudo para encender quemadores de vapor, calentadores de hidrocarburos, o también se puede usar para generar energía vía turbinas de vapor u otros dispositivos de recuperación de energía. En algunos casos, cuando hay una sobrecapacidad del gas

combustible o no se emplea un sistema de gas combustible, el metano recuperado se puede enviar a un sistema de eliminación de desechos por llamarada.

5 Convencionalmente, los sistemas de recuperación de LPG comprenden un sistema de compresión y condensación en el que la corriente de alimentación de recuperación de LPG se comprime y después se enfría hasta un punto en el que la mayoría del  $C_2$  y componentes de hidrocarburos más pesados (o contrariamente  $C_3$  y más pesados) forman una fase líquida mientras que el componente de metano todavía está en una fase gaseosa, permitiendo de ese modo la separación de estos componentes mediante separación subsiguiente de líquido/gas. Sin embargo, esta técnica de recuperación convencional requiere una cantidad significativa de energía para comprimir y enfriar la corriente gaseosa, así como un coste significativo en la maquinaria de compresión y hardware relacionado. Sería deseable obtener tal separación en un régimen de fase significativamente gaseosa mediante el procedimiento de separación molecular de acuerdo con una realización de la presente invención. Como se usa aquí, la expresión "corriente de alimentación de LPG" se define como una corriente que contiene hidrocarburos compuesta de hidrocarburos de  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$ .

15 En una realización preferida de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 30, comprende una corriente de alimentación de LPG en la que el  $CH_4$  en la corriente de alimentación del procedimiento se separa selectivamente de los componentes de HHC en la corriente de alimentación del procedimiento. En otra realización preferida de la presente invención, la corriente de alimentación del procedimiento, como se ejemplifica mediante el procedimiento de separación por membrana de la Figura 31, comprende una corriente de alimentación de LPG en la que el  $CH_4$  en la corriente de alimentación del procedimiento se separa selectivamente de los componentes de HHC en la corriente de alimentación del procedimiento. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente rica en  $CH_4$  contiene al menos 70% en moles del  $CH_4$  presente en la corriente de alimentación de LPG. Más preferiblemente, la corriente rica en  $CH_4$  contiene al menos 80% en moles del  $CH_4$  presente en la corriente de alimentación de LPG, e incluso más preferiblemente, la corriente rica en  $CH_4$  contiene al menos 85% en moles del  $CH_4$  presente en la corriente de alimentación de LPG.

25 Se puede lograr un beneficio significativo en el procedimiento de separación de la presente invención con respecto a los procedimientos de PSA convencionales utilizando materiales adsorbentes compuestos de ciertos ZIFs. Se ha descubierto aquí que algunos de los materiales de ZIF presentan un rasgo valioso en el diseño y funcionamiento de los procedimientos de PSA, así como una relación de carga adsorbente elevada para componentes de HHC con respecto a los componentes de  $CH_4$ .

30 Como ejemplo, la Figura 13 muestra las isothermas de adsorción para ZIF-7 para  $CH_4$  (metano) así como las isothermas de adsorción de  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano), y  $C_3H_6$  (propileno) a 301 K. La carga de adsorción global de estos componentes en las condiciones de ensayo estándar de 301K y 106,6 kPa 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  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano), y  $C_3H_6$  (propileno) de alrededor de 2,60 mmoles/g, 2,66 mmoles/g, y 2,79 mmoles/g, respectivamente. Por el contrario, ZIF-7 tiene una carga de adsorción para  $CH_4$  de sólo alrededor de 0,08 mmoles/g. Como se puede ver en la Figura 14, la relación de carga adsorbente para el compuesto de  $C_2$  de peso molecular más bajo (etileno,  $C_2H_4$ ) con respecto a  $CH_4$  es mayor que alrededor de 30. Tales relaciones de carga adsorbente elevadas hacen a estos materiales de ZIF materiales adsorbentes muy efectivos en los procedimientos de la presente invención.

40 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 hidrocarburos en ZIF-7 tiene implicaciones importantes, y permite de forma distinta realizaciones de la presente invención. La Figura 13 muestra que las isothermas para hidrocarburos de  $C_2+$   $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , y  $C_3H_6$ , a 301 K presenta un comportamiento histerético caracterizado por ramas de adsorción (cuadrados negros) y desorción (cuadrados blancos) únicas. Se debería observar que, aunque la isoterma para metano,  $CH_4$ , en la Figura 13 no muestra este comportamiento histerético en el intervalo de presiones de 0 a 106,6 kPa según se ensaya, se cree que la isoterma para metano,  $CH_4$ , mostraría características de histéresis similares a mayores presiones.

45 Continuando con la Figura 13, la transición de la carga baja a carga elevada en la rama de adsorción para etileno,  $C_2H_4$ , en el intervalo de alrededor de 40 a alrededor de 60 kPa señala una acomodación más favorable del  $C_2H_4$  en la estructura de ZIF-7 que en la región similar a la ley de Henry por debajo de alrededor de 20 kPa. De forma similar, la transición de la carga elevada a la carga baja en la rama de desorción para etileno,  $C_2H_4$ , en el intervalo de alrededor de 20 a alrededor de 40 kPa señala la acomodación menos favorable del  $C_2H_4$  en la estructura de ZIF-7. Este comportamiento es el resultado de interacciones energéticas únicas entre el  $C_2H_4$  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 40 kPa en este ejemplo). Se puede ver que esto es

cierto para los compuestos de hidrocarburos de mayor peso molecular, y de hecho mejora en resultados deseados para hidrocarburos de mayor peso molecular. Como se puede ver a partir de la gráfica de adsorción/desorción de propileno,  $C_3H_6$ , en la Figura 13 (en la que la diferencia de presión es muy pequeña entre los puntos de adsorción/desorción en la histéresis alrededor de 5 kPa), la presente invención puede permitir el empleo de variaciones de presión muy pequeñas para lograr la carga y descarga significativas de propileno en el material de ZIF-7, lo que es muy ventajoso en un ciclo de procedimiento de PSA.

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 ver de la gran diferencia entre las cargas a las presiones baja y alta a 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 etapa de adsorción y la carga de adsorbato en la etapa de desorción del "componente fuertemente adsorbido" (que, salvo que se defina aquí de otro modo, es el compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  de mayor peso molecular en la corriente de alimentación). Son deseables valores más grandes 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 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.

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 del compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  de peso molecular más elevado a separar de  $CH_4$  que se experimentan en el lecho adsorbente durante un ciclo de adsorción por variación.

Los rasgos de la isoterma de adsorción presentados en la Figura 13 para ZIF-7 tienen otras varias implicaciones ventajosas para los procedimientos de adsorción por variación de la presente invención. Como también se muestra en la Figura 12, la región de presión parcial de  $C_2H_4$  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  $C_2H_4$  a la temperatura del experimento de ensayo ( $P_0$ ), la transición tiene lugar a un valor relativo  $P/P_0$  menor que alrededor de 0,012 a 301 K (véase la abscisa superior en la Figura 12). Tales valores bajos de  $P/P_0$  hacen a ZIF-7 muy atractivo para adsorber  $C_2H_4$  (así como otros compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$ ) de corrientes que contienen niveles bajos de  $C_2H_4$  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  $C_2H_4/CH_4$ , se observa que a las mismas condiciones de presión y temperatura que para  $C_2H_4$ , las interacciones más débiles de  $CH_4$  con la estructura de ZIF-7 no provocan la transición hacia un estado de carga elevada. La Figura 14 muestra que cuando se pone en contacto  $CH_4$  con el material de ZIF-7 a presiones tan 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  $C_2H_4$  (así como otros compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$ ) con respecto a  $CH_4$  a esas condiciones. Aunque se espera que mayores presiones parciales de  $CH_4$  podrían eventualmente hacer que tuviera lugar la transición hacia un estado de carga más elevada en un material como ZIF-7 a la misma temperatura de 301 K, el experto en la técnica de procedimientos de adsorción por variación 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  $CH_4$  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. También se debería observar que características similares son mostradas por ZIF-7 para otros hidrocarburos, tales como  $C_2H_6$  (etano) y  $C_3H_6$  (propileno). También se debería observar que características similares son mostradas por el material de ZIF-9 presentado en el Ejemplo 7, así como presentado en la Figura 18.

A partir de la discusión previa sobre los rasgos de la isoterma de adsorción, particularmente en realizaciones que desean lograr cargas elevadas del adsorbato preferido a presiones bajas, en una realización preferida de la presente invención, el material de ZIF se utiliza en un procedimiento de adsorción por variación en el que la presión parcial del compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  en la mezcla gaseosa a separar es menor que alrededor de 200 kPa, y más preferiblemente, el material de ZIF se utiliza en un procedimiento de adsorción por variación en el que presión parcial del compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  en la mezcla gaseosa a separar es menor que alrededor de 100 kPa. En una realización incluso más preferida de la presente invención, el procesamiento de estas corrientes del procedimiento con presiones parciales bajas del componente de hidrocarburos de  $C_{2+}$  se incorporan en una

realización de procedimiento de adsorción por variación de presión ("PSA") de la presente invención.

En realizaciones más preferidas de la invención como se describe en el párrafo anterior, el compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  (o "HHC") se selecciona del grupo que consiste en  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano), y  $C_3H_6$  (propileno). En otra realización preferida, el compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  (o "HHC") es etileno. En otra realización preferida, el compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  (o "HHC") es etano. En aún realización preferida, el compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  (o "HHC") es propileno.

En la Figura 15 se ilustra para butano normal,  $C_4H_{10}$ , 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  $C_4H_{10}$  en ZIF-7 a tres temperaturas, a saber, 301 K, 323 K y 348 K. A medida que la temperatura aumenta desde 301 K hasta 323 K, tanto la rama de adsorción como de desorción siguen apareciendo, pero están desplazadas hacia mayores presiones de  $C_4H_{10}$ . Como se puede ver adicionalmente en la Figura 15, cuando la temperatura se incrementa adicionalmente hasta 348 K, tanto la rama de adsorción como de desorción siguen apareciendo, e incluso están desplazadas adicionalmente hacia mayores presiones de  $C_4H_{10}$ , 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 incluso 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 que incorporan la presente invención a lo largo de un amplio intervalo de presiones de los componentes en las corrientes de alimentación del procedimiento gaseosas. Se debería observar que, aunque los experimentos cuyos resultados se presentan en la Figura 15 anteriormente se llevaron a cabo sólo en butano normal,  $C_4H_{10}$ , se presentan efectos similares en los materiales de ZIF para otros compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$ .

En una realización particular de la presente invención, la temperatura de la corriente de alimentación de procedimiento se reduce antes de entrar en contacto con el material adsorbente que contiene ZIF. Esta realización es particularmente beneficiosa cuando se desea separar un compuesto de HHC de  $CH_4$  en corrientes de alimentación del procedimiento a baja presión, especialmente cuando las temperaturas de la corriente de alimentación de procedimiento pueden ser suficientemente significativas para desplazar apreciablemente las ramas de adsorción y desorción hacia mayores presiones para el compuesto de HHC a separar de  $CH_4$  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  $C_2H_4$  de  $CH_4$  a temperaturas casi ambientales de alrededor de 28°C (301 K) en condiciones de presiones parciales de  $C_2H_4$  bajas de menos de alrededor de 60 kPa. Sin embargo, como se puede observar a partir de la Figura 15, estas ramas de adsorción/desorción se desplazan hacia mayores presiones parciales requeridas a temperaturas elevadas, como se ejemplifica para el butano normal,  $C_4H_{10}$ . Por el contrario, reduciendo la temperatura de la corriente de alimentación de procedimiento antes de entrar en contacto con el material adsorbente que contiene ZIF, se puede lograr una separación significativa de  $C_2H_4$  de  $CH_4$  a presiones muy bajas debido al desplazamiento correspondiente de las ramas de adsorción y desorción a menores presiones. Como se describe, este rasgo no está limitado a  $C_2H_4$ , y se observa que esas características similares son mostradas por ZIF-7 para otros hidrocarburos de  $C_{2+}$ , tales como, pero sin limitarse a,  $C_2H_6$  (etano) y  $C_3H_6$  (propileno). También se debería observar que características similares son mostradas por el material de ZIF-9 mostrado en el Ejemplo 7, así como se ve en la Figura 17.

Las características, e implicaciones del procedimiento de variación de presión, de las isotermas 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  $C_2H_4$  y  $CH_4$ . De este modo, aunque ZIF-7 contiene Zn como el único ion metálico, ZIF-9 del Ejemplo 2, que contiene Co como el único ion metálico, 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 de cristal, 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  $C_2H_4$  ligeramente mayor en ZIF-9 (es decir, alrededor de 50 a 60 kPa) que en ZIF-7 (es decir, alrededor de 40 a 60 kPa) a la misma temperatura de 301 K. Esta diferencia entre ZIF-9 y ZIF-7 refleja principalmente 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 comparando las Figuras 14 y 19, las cargas adsorbentes para el metano,  $CH_4$ , así como los compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$  ensayados,  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano), son muy similares tanto para ZIF-7 como ZIF-9. 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 compuestos de HHC y  $CH_4$  mediante procedimientos de adsorción por variación.

Como se explica anteriormente, una necesidad importante en industria actual son los procedimientos en fase



gaseosa efectivos para la separación de metano de compuestos de HHC (es decir, hidrocarburos de  $C_{2+}$ ) en la recuperación y producción de gas natural de los campos de gas. Mientras que el metano es un componente hidrocarbonado valioso para el gas natural, casi todos los campos de gas natural contienen cierto nivel de hidrocarburos de mayor número de carbonos en la corriente gaseosa. En algunos casos, estos hidrocarburos de mayor número de carbonos necesitan ser eliminados a fin de que el gas natural cumpla especificaciones para el transporte y venta de productos de gas natural comercial. Adicionalmente, en algunos casos no mutuamente excluyentes, se desea separar los hidrocarburos de mayor número de carbonos del metano, en el que los hidrocarburos de mayor número de carbonos se venden y/o se utilizan como productos más valiosos, tales como LPG y otras corrientes de productos de hidrocarburos de petróleo líquido. En el procesamiento de gas natural, es importante eliminar la mayoría de los materiales de hidrocarburos de  $C_{2+}$  del gas natural procesado para evitar la licuefacción de la corriente de producto de gas natural durante el transporte y uso.

Aunque la composición de las corrientes de los campos de gas natural producidas a partir de pozos variará de un campo a otro, muchas de estas corrientes de campos de gas natural contienen una gran cantidad de metano, típicamente con concentraciones de metano mayores que alrededor de 25% en moles. En algunos casos, estas corrientes de campos de gas natural pueden tener un contenido de metano mayor que alrededor de 35% en moles, y en algunos casos el contenido de metano puede ser incluso mayor que alrededor de 50% en moles. En estos últimos casos, es muy económicamente atractivo ser capaces de hacer funcionar un procedimiento eficiente desde el punto de vista del coste para la separación de grandes volúmenes de metano de las corrientes de campos de gas natural. Excepto que se señale de otro modo, todas las concentraciones de los componentes expresadas aquí están en una base libre de agua (seca).

Un problema significativo que existe en la separación de componentes de HHC de  $CH_4$  en las corrientes de gas natural es que las corrientes de gas natural se obtienen habitualmente de los campos de gas a presiones de la cabeza del pozo muy elevadas. Las presiones típicas de recuperación del gas natural oscilan habitualmente desde alrededor de 500 psig (3.447 kPa) hasta alrededor de 5.000 psig (34.474 kPa). Puesto que la mayoría de los procedimientos de PSA y TSA se pueden diseñar para producir una mejor separación a menores presiones de funcionamiento (típicamente por debajo de alrededor de 500 psig (3.447 kPa) para la corriente de entrada en la etapa de adsorción en el procedimiento), es deseable tener materiales adsorbentes con relaciones de carga adsorbente elevadas que puedan llevar a cabo separaciones eficientemente a presiones mayores que las usadas convencionalmente. Aunque los procedimientos de adsorción por variación de la presente invención pueden funcionar eficientemente a presiones de corriente de entrada menores que 250 psig (1.724 kPa), en otras realizaciones los procedimientos de PSA y TSA de la presente invención se pueden hacer funcionar a presiones de la corriente de entrada por encima de alrededor de 500 psig (3.447 kPa), o incluso alrededor de 1000 psig (6.895 kPa). Aunque normalmente se deseará una presión de la corriente efluente menor que alrededor de 250 psig (1.724 kPa) para mantener una buena selectividad de la separación realizada, se pueden obtener presiones de la corriente efluente mayores que alrededor de 250 psig (1.724 kPa), o incluso mayores que alrededor de 500 psig (3.447 kPa), especialmente cuando se utiliza un material de ZIF con relaciones de carga adsorbente para un componente de HHC con respecto a  $CH_4$  mayores que alrededor de 10. El mantenimiento de la corriente efluente a estas mayores presiones es económicamente deseado para minimizar el equipo de represurización y la energía requerida para transportar el gas natural purificado vía un gasoducto. Las presiones del gasoducto para el transporte de la corriente de producto de gas natural purificado están típicamente en el intervalo de alrededor de 800 psig (5.516 kPa) a alrededor de 2000 psig (13.790 kPa).

Los procedimientos de la presente invención pueden utilizar los materiales de adsorción de ZIF a estas mayores presiones diseñando los procedimientos de adsorción por variación para que funcionen a mayores temperaturas para aprovecharse de los beneficios entre la adsorción y la desorción de los HHCs (es decir, hidrocarburos de  $C_{2+}$ ) en el material de ZIF con relación a  $CH_4$ . Como se describe anteriormente, se pueden mantener relaciones de carga adsorbente elevadas incrementando las presiones parciales de  $CH_4$  al hacer funcionar los procedimientos a temperaturas mayores que aseguran el funcionamiento del sistema en la transición de HHC desde un estado de carga de adsorción baja a carga de adsorción alta a la vez que se evita simultáneamente tal transición para  $CH_4$ . Debido a la naturaleza, activada por temperatura, de los procedimientos de adsorción (véase la Figura 15), que es un rasgo intrínseco a cualquier par adsorbato-adsorbente, el incremento de la temperatura desplaza la transición para tanto el componente de HHC (por ejemplo, etileno, etano, o propileno) como  $CH_4$  hacia mayores presiones, a la vez que se mantiene sustancialmente la misma relación de carga adsorbente para el componente de HHC con respecto a  $CH_4$ .

Un beneficio adicional de los actuales procedimientos es que el procedimiento de adsorción PSA se puede hacer funcionar a presiones muy bajas, si es necesario. 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. En otras realizaciones preferidas de los procedimientos de adsorción de la presente invención, las corrientes de alimentación de hidrocarburos entran en contacto con el ZIF o el material adsorbente que contiene ZIF a una temperatura escogida adecuadamente y a presiones de las corrientes de alimentación del procedimiento menores que alrededor de 100 psia (690 kPa). En otras realizaciones, las corrientes de alimentación de hidrocarburos entran en contacto con el ZIF o el material adsorbente que contiene ZIF

a una temperatura escogida adecuadamente y a presiones de las corrientes de alimentación del procedimiento menores que alrededor de 50 psia (345 kPa), o incluso menores que alrededor de 30 psia (207 kPa). La capacidad de los presentes procedimientos de adsorción por variación para obtener una separación sustancial de metano de los compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$  es muy atractiva, especialmente en procedimientos tales como la recuperación de LPG, en la que las corrientes del procedimiento pueden estar disponibles a presiones relativamente bajas.

Como se puede observar de la Figura 15, además del nivel de presión de la corriente, el nivel de temperatura es también crítico para diseñar un procedimiento de adsorción por variación para una separación óptima. A medida 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 HHCs de  $CH_4$  presente en corrientes de alimentación de hidrocarburos, en las que las presiones pueden ser relativamente bajas como se señala anteriormente. Sin embargo, las temperaturas a las que se producen estas corrientes de alimentación de hidrocarburos pueden ser suficientemente altas de forma significativa para desplazar las ramas de adsorción/desorción hacia presiones parciales de HHC 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 alimentación de hidrocarburos 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 la corriente de alimentación de hidrocarburos 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.

Con respecto a cargas elevadas a bajas presiones, por ejemplo, la muestra de ZIF-7 del Ejemplo 1 y su carga de adsorción correspondiente a 301 K y 106,6 kPa del Ejemplo 6 muestran una capacidad extremadamente grande para el etileno, de alrededor de 2,60 mmoles/g de etileno a estas condiciones de presión y temperatura sustancialmente atmosféricas (véase la Figura 14). De forma similar, la muestra de ZIF-9 del Ejemplo 2 y su carga de adsorción correspondiente a 301 K y 106,6 kPa del Ejemplo 7 muestran una gran capacidad para el etileno, de alrededor de 2,65 mmoles/g de etileno, a estas condiciones de presión y temperatura sustancialmente atmosféricas (véase la Figura 19). Como se explica anteriormente, los materiales de ZIF, tales como ZIF-7 y ZIF-9, pueden ser materiales adsorbentes valiosos para los procedimientos de PSA, TSA, y PSA/TSA de baja presión.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, se proporciona una corriente de alimentación de hidrocarburos 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 un componente de HHC con respecto a  $CH_4$  de al menos alrededor de 5 para eliminar al menos una porción del HHC de la corriente de alimentación de hidrocarburos. En una realización más preferida de la presente invención, se proporciona una corriente de alimentación de hidrocarburos 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 un componente de HHC con respecto a  $CH_4$  de al menos alrededor de 10 para eliminar al menos una porción del componente de HHC de la corriente de alimentación de hidrocarburos. En realizaciones incluso más preferidas de la presente invención, el material de ZIF utilizado en este procedimiento tiene una relación de carga adsorbente para un componente de HHC con respecto a  $CH_4$  de al menos alrededor de 20. En otras realizaciones preferidas como se describen anteriormente, el componente de HHC se selecciona de etileno, etano, y propileno. En realizaciones más preferidas como se describen anteriormente, el componente de HHC es etileno. En otras realizaciones más preferidas como se describen anteriormente, el componente de HHC es etano.

Se debería observar que aunque el procedimiento de la presente invención para la separación de compuestos de HHC de  $CH_4$  en corrientes de alimentación del procedimiento de hidrocarburos 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 de entrada del procedimiento similares, para separar selectivamente compuestos de HHC de  $CH_4$ , y producir corrientes de producto de composición similar como se describe en realizaciones del procedimiento de adsorción por variación anteriormente. En los procedimientos que utilizan membranas que contienen ZIF para separar un compuesto de HHC de  $CH_4$  en una corriente de alimentación de procedimiento que contiene ambos componentes, es deseable que el compuesto de HHC permee selectivamente a través del procedimiento de membrana que contiene ZIF, produciendo al menos una corriente de retenido rica en  $CH_4$ , en el que la corriente de retenido rica en  $CH_4$  tiene un % en moles de  $CH_4$  mayor que la corriente de alimentación de procedimiento que entra en contacto con la membrana que contiene ZIF. Adicionalmente, también se produce mediante el procedimiento al menos una corriente de permeado pobre en  $CH_4$ , en el que la corriente de permeado pobre en  $CH_4$  tiene un % en moles de  $CH_4$  menor que la corriente de alimentación de procedimiento. Las composiciones de las corrientes, las selectividades de las separaciones y las propiedades de los productos finales producidos por 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.

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 armazón de imidazolato zeolítico 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 armazones de imidazolato zeolíticos (o "ZIFs") para uso en el ensayo de procedimientos de adsorción y separación que se describen con detalle en los Ejemplos 6 a 10. Los 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 cada vértice comprende un único ion metálico, y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón está enlazado 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 armazón 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 los 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.

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  $ZnL_2$  (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 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 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 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. El armazón de ZIF-9 tiene una composición química de  $\text{CoL}_2$  (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 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-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 la muestra de ZIF-9 sintetizada 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 sintetizada 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. El armazón de ZIF-1 tiene una composición química de  $\text{ZnL}_2$  (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 armazón zeolítico BCT. BCT 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-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 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 0,13 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 la muestra de ZIF-1 sintetizada 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-7 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 componente se dio a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí (teniendo ZIF-2 la misma topología de armazón 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. El armazón de ZIF-11 tiene una composición química de  $\text{ZnL}_2$  (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 armazón zeolítico RHO. RHO 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).

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 se decantó el disolvente DMF. 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 purificado".

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 hacia un mayor ángulo dos 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.

35 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 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".

40

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).

45

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.

50

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 (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.

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).

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

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 diversos armazones de imidazolato zeolíticos (es decir, adsorbentes). Los experimentos se llevaron a cabo en diversos pares de adsorbato-adsorbente para determinar las isothermas 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.

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.

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 taró 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 repitieron el primer y/o segundo experimento de adsorción. Estos experimentos repetidos revelaron una excelente reproducibilidad, confirmando la idoneidad de los procedimientos de isothermas 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

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isothermas 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.

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 etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 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 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en kPa. La abscisa superior presenta la presión relativa de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en la que la presión de normalización P<sub>0</sub> corresponde a la presión de saturación de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a 301 K. 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 generaron isotermas de adsorción para  $\text{CH}_4$  (metano),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (etano), y  $\text{C}_3\text{H}_6$  (propileno), y se muestran en la Figura 13 junto con la isoterma de adsorción/desorción para  $\text{C}_2\text{H}_4$  (etileno) de la Figura 12 anterior. En el régimen de ensayo de este ejemplo, el metano no mostró las ramas de adsorción y desorción separadas como se mostró para los hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$ , y por lo tanto las curvas de adsorción y desorción para el metano 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 a 301 K, las cargas de adsorción para etileno, etano y propileno fueron significativamente mayores que la carga de adsorción para el metano,  $\text{CH}_4$ , en el material de ZIF-7.

10 La Figura 14 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-7 para  $\text{CH}_4$  (metano),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (etileno),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (etano),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (propileno),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propano),  $\text{C}_4\text{H}_8$  (1-buteno), y  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (n-butano) en las condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidas de los ensayos como se describen anteriormente. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, las cargas de adsorción del material de ZIF-7 para los compuestos de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  a 106,6 kPa a 301 K fueron todas mayores que aproximadamente 2,60 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para  $\text{CH}_4$  fue sólo aproximadamente 0,09 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para los compuestos de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  con respecto a  $\text{CH}_4$  es mayor que aproximadamente 28,9, ilustrando la elevada selectividad del material de ZIF-7 por los compuestos de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  con respecto a  $\text{CH}_4$ , 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 butano normal,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , llevadas a cabo a 301 K, 323 K y 348 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 323 K y con relación a 348 K, la transición desde una carga baja hasta una carga alta de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  se desplaza hacia mayores presiones. Esta figura muestra que se producen cargas de adsorción comparables de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  en ZIF-7 a una presión parcial correspondientemente incrementada.

#### Ejemplo 7

20 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.

25 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 etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 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  $\text{C}_2\text{H}_4$ , en kPa. La abscisa superior presenta la presión relativa de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , en la que la presión de normalización  $P_0$  corresponde a la presión de saturación de  $\text{C}_2\text{H}_4$  a 301 K. 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).

30 Según los procedimientos de ensayo, también se generaron isotermas de adsorción para  $\text{CH}_4$  (metano),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (etano), y  $\text{C}_3\text{H}_6$  (propileno), y se muestran en la Figura 18 junto con la isoterma de adsorción/desorción de la Figura 17 anterior para  $\text{C}_2\text{H}_4$  (etileno). En el régimen de ensayo de este ejemplo, el metano no mostró las ramas de adsorción y desorción separadas como se mostró para los hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$ , y por lo tanto las curvas de adsorción y desorción para el metano en este régimen solapan para ZIF-9. Como se puede ver de la Figura 18, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa a 301 K, las cargas de adsorción para etileno, etano y propileno fueron todas significativamente mayores que la carga de adsorción para metano,  $\text{CH}_4$ , en el material de ZIF-9.

35 La Figura 19 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-9 para  $\text{CH}_4$  (metano),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (etileno),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (etano),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (propileno),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propano),  $\text{C}_4\text{H}_8$  (1-buteno), y  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (n-butano) 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 los compuestos de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  a 106,6 kPa a 301 K fue mayor que aproximadamente 2,62 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para  $\text{CH}_4$  sólo fue aproximadamente 0,08 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para los compuestos de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  con respecto a  $\text{CH}_4$  es aproximadamente 32,8 (similar a ZIF-7), ilustrando la elevada selectividad del material de ZIF-9 por los compuestos de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  con respecto a  $\text{CH}_4$ , haciendo a ZIF-9 un material adecuado para uso en la presente invención.



Ejemplo 8

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isothermas 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.

5 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 al ZIF-1 intercambiado 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.

10 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 al ZIF-1 intercambiado 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.

15 La Figura 22 muestra las isothermas de adsorción de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para CH<sub>4</sub> (metano), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano), y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propileno), 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 a 301 K, las cargas de adsorción para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> fueron mayores que la carga de adsorción para metano, CH<sub>4</sub>, en el material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo.

20 La Figura 23 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para CH<sub>4</sub> (metano), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propileno), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (propano), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (1-buteno), y C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (n-butano) 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, las cargas de adsorción del material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> a 106,6 kPa @ 301 K fueron mayores que aproximadamente 1,72 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue sólo aproximadamente 0,30 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a CH<sub>4</sub> fue aproximadamente 5,7. Este ejemplo ilustra que ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo posee una relación de carga adsorbente suficientemente elevada para satisfacer los requisitos de la presente invención.

25 Se debería observar que, aunque no se muestra, 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 isothermas 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 isothermas de adsorción de ZIF-11 para CH<sub>4</sub> (metano), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano), y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propileno), 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 a 301 K, la carga de adsorción para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> fueron mayores que la carga de adsorción para metano, CH<sub>4</sub>, en el material de ZIF-11.

45 La Figura 26 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-11 para CH<sub>4</sub> (metano), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propileno), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (propano), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (1-buteno), y C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (n-butano) 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, las cargas de adsorción del material de ZIF-11 para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> a 106,6 kPa a 301 K fueron todas mayores que aproximadamente 1,59 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue sólo aproximadamente 0,43 mmoles/g. Sin embargo, en estas condiciones, la relación de carga adsorbente para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a CH<sub>4</sub> fue sólo aproximadamente 3,7. Sin embargo, para los compuestos de adsorbatos de C<sub>3+</sub> (propileno y superiores), la relación de carga adsorbente para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>3+</sub> con respecto a CH<sub>4</sub> fue al menos

aproximadamente 6,9. Este ejemplo ilustra que ZIF-11 posee una relación de carga adsorbente suficientemente elevada para satisfacer los requisitos de la presente invención para los compuestos de hidrocarburos de  $C_{3+}$  en condiciones atmosféricas.

#### Ejemplo 10

- 5 En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isotermas 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.

10 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 isotermas de adsorción de ZIF-8 para  $CH_4$  (metano),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano), y  $C_3H_6$  (propileno), 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 para los compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$  fueron mayores que la carga de adsorción para metano,  $CH_4$ , en el material de ZIF-8.

20 La Figura 29 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-8 para  $CH_4$  (metano),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_3H_8$  (propano),  $C_4H_8$  (1-buteno), y  $C_4H_{10}$  (n-butano) 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, las cargas de adsorción del material de ZIF-8 para los compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$  a 106,6 kPa @ 301 K fueron todas mayores que aproximadamente 1,19 mmoles/g, mientras que la carga de adsorción para  $CH_4$  fue sólo aproximadamente 0,74 mmoles/g. Sin embargo, en estas condiciones, la relación de carga adsorbente para los compuestos de hidrocarburos de  $C_{2+}$  con respecto a  $CH_4$  fue sólo aproximadamente 1,6. Sin embargo, para los compuestos de adsorbatos de  $C_{3+}$  (propileno y superiores), la relación de carga adsorbente para los compuestos de hidrocarburos de  $C_{3+}$  con respecto a  $CH_4$  fue al menos aproximadamente 5,2. Este ejemplo ilustra que ZIF-8 posee una relación de carga adsorbente suficientemente elevada para satisfacer los requisitos de la presente invención para los compuestos de hidrocarburos de  $C_{3+}$  en condiciones atmosféricas.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar CH<sub>4</sub> de una corriente de alimentación de un procedimiento, que comprende:
  - a) poner en contacto un material adsorbente compuesto de material de armazón de imidazolato zeolítico con una corriente de alimentación de procedimiento que comprende CH<sub>4</sub> y al menos un compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> a una primera presión y una primera temperatura;
  - 5 b) adsorber al menos una porción del compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> en el material adsorbente;
  - c) producir una corriente de producto rica en CH<sub>4</sub>, en el que la corriente de producto rica en CH<sub>4</sub>, tiene una concentración de CH<sub>4</sub> en % en moles mayor que la corriente de alimentación de procedimiento; y
  - d) producir una corriente de producto pobre en CH<sub>4</sub> a una segunda presión y segunda temperatura, en el que la corriente de producto pobre en CH<sub>4</sub> tiene una concentración de CH<sub>4</sub> en % en moles menor que la corriente de alimentación de procedimiento;
  - 10 en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico tiene una estructura de armazón en la que cada vértice de la estructura de armazón comprende un único unión metálico, 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, y en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIF-1, ZIF-7, y ZIF-9.
  - 15
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material adsorbente comprende además 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 el compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a CH<sub>4</sub> se mide a 301 K y 106,6 kPa.
- 20 4. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> se selecciona de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propileno), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (propano), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (1-buteno), y C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (n-butano).
5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la presión parcial del compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> en la etapa a) es mayor que la presión parcial del compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> en la etapa d).
- 25 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.
- 30 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 máxima y mínima del compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> logradas en el lecho adsorbente durante un ciclo es menor que 43,5 psia (300 kPa).
10. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la presión parcial del compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> de la corriente de alimentación de procedimiento en la etapa a) es menor que alrededor de 29 psia (200 kPa).
- 35 11. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende un gas natural.
12. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la primera presión es al menos 500 psig.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, y metano, CH<sub>4</sub>; y el compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> es etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.
- 40 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende propileno, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, y metano, CH<sub>4</sub>; y el compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> es propileno, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de alimentación de LPG, y el compuesto de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> se selecciona de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propileno), y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (propano).
- 45

16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 o 13-15, en el que la primera presión es menor que 100 psia.

17. Un procedimiento para separar  $\text{CH}_4$  de una corriente de alimentación de procedimiento, que comprende:

- 5 a) poner en contacto un primer lado de una membrana compuesta de un material de armazón de imidazolato zeolítico con una corriente de alimentación de procedimiento que comprende  $\text{CH}_4$  y al menos un compuesto de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  a una primera presión y una primera temperatura;
- 10 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  $\text{CH}_4$  en % en moles menor que la corriente de alimentación de procedimiento; y
- c) recuperar una primera corriente de retenido;

15 en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico 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, y en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIF-1, ZIF-7, y ZIF-9.

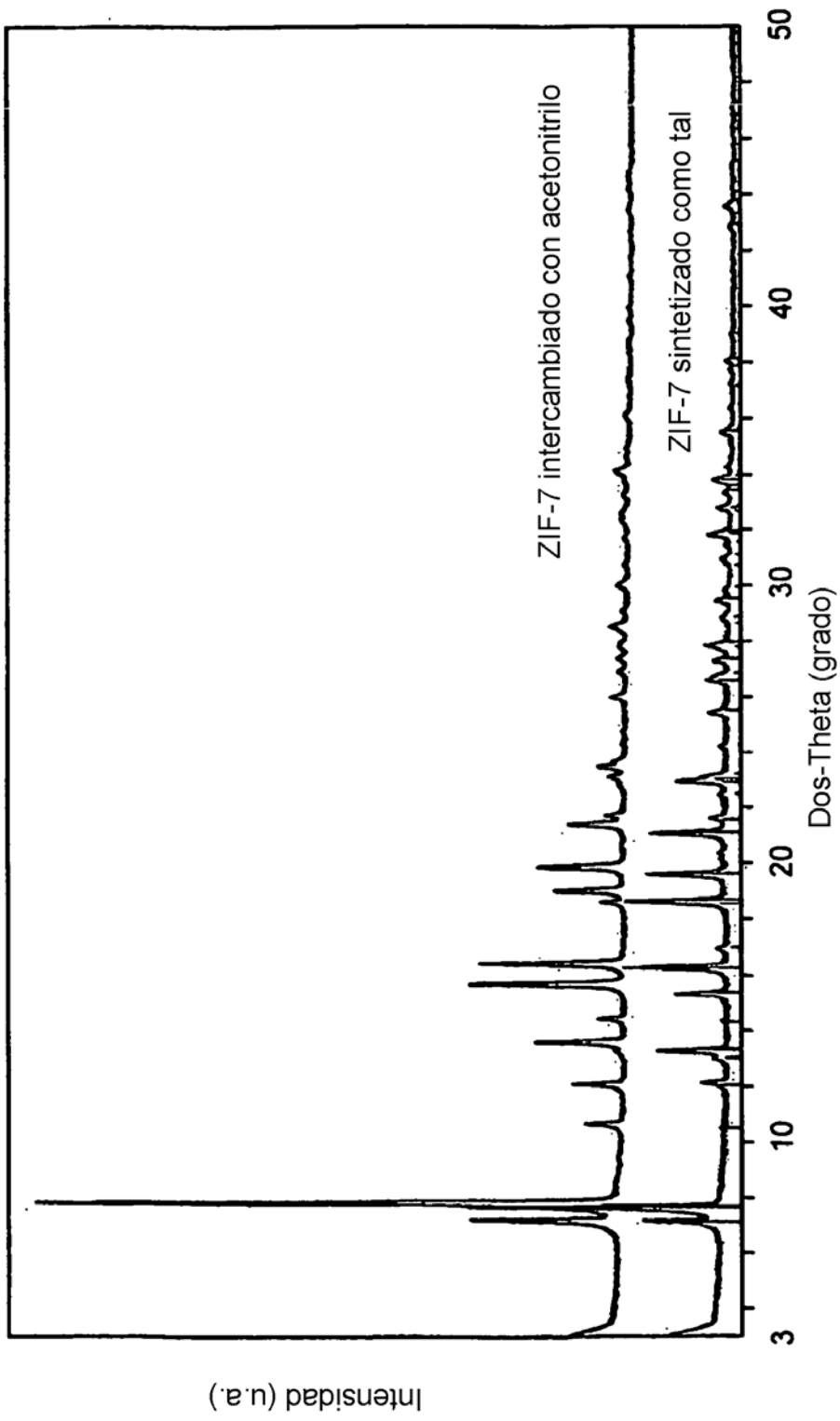
18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la relación de carga adsorbente para el compuesto de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  con respecto a  $\text{CH}_4$  se mide a 301 K y 106,6 kPa.

19. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 17, 18, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende un gas natural.

20 20. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 17, 18, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , y metano,  $\text{CH}_4$ ; y el compuesto de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  es etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

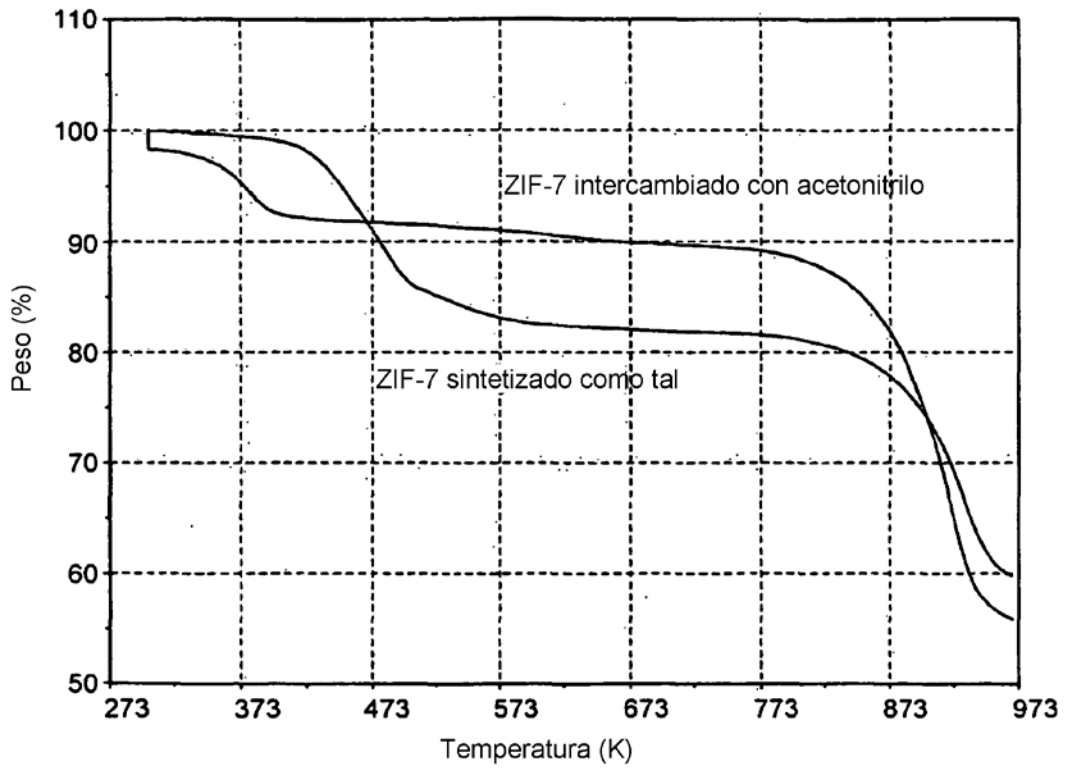
21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 17, 18, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , y metano,  $\text{CH}_4$ ; y el compuesto de hidrocarburos de  $\text{C}_{2+}$  es propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

25 22. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 17, 18, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de alimentación de LPG.



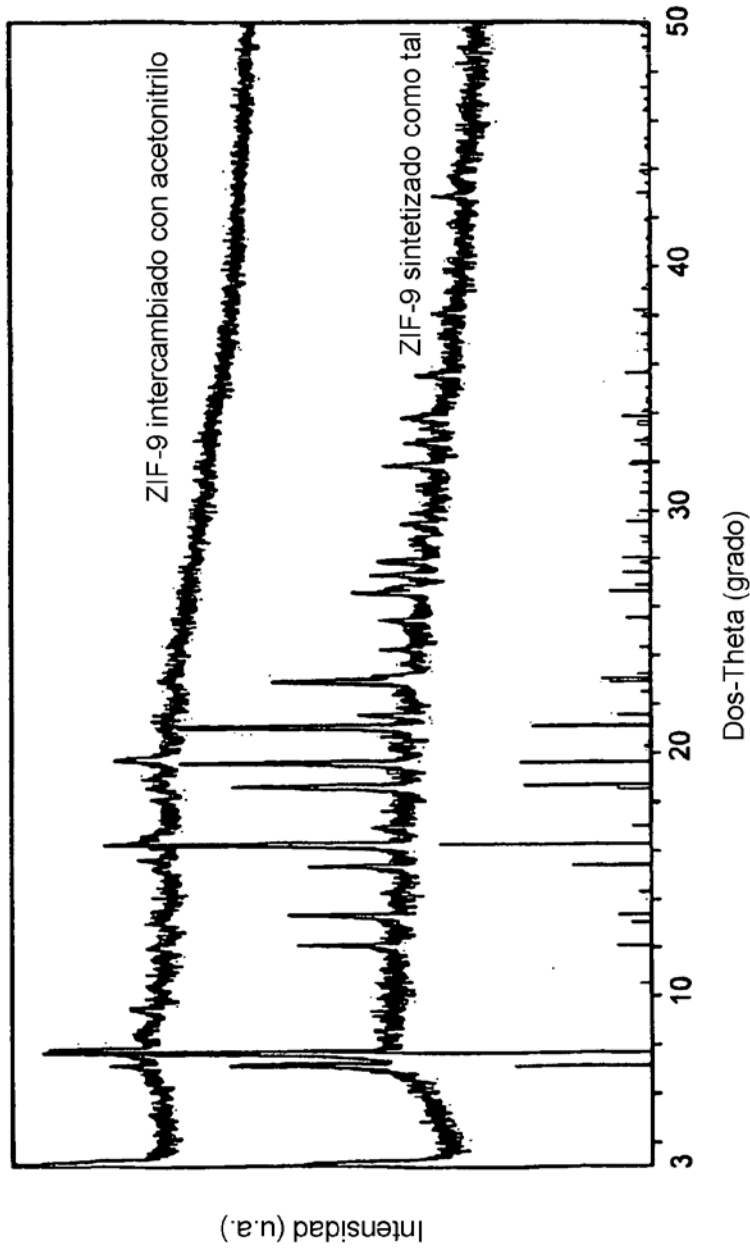
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-7

**FIG. 1**



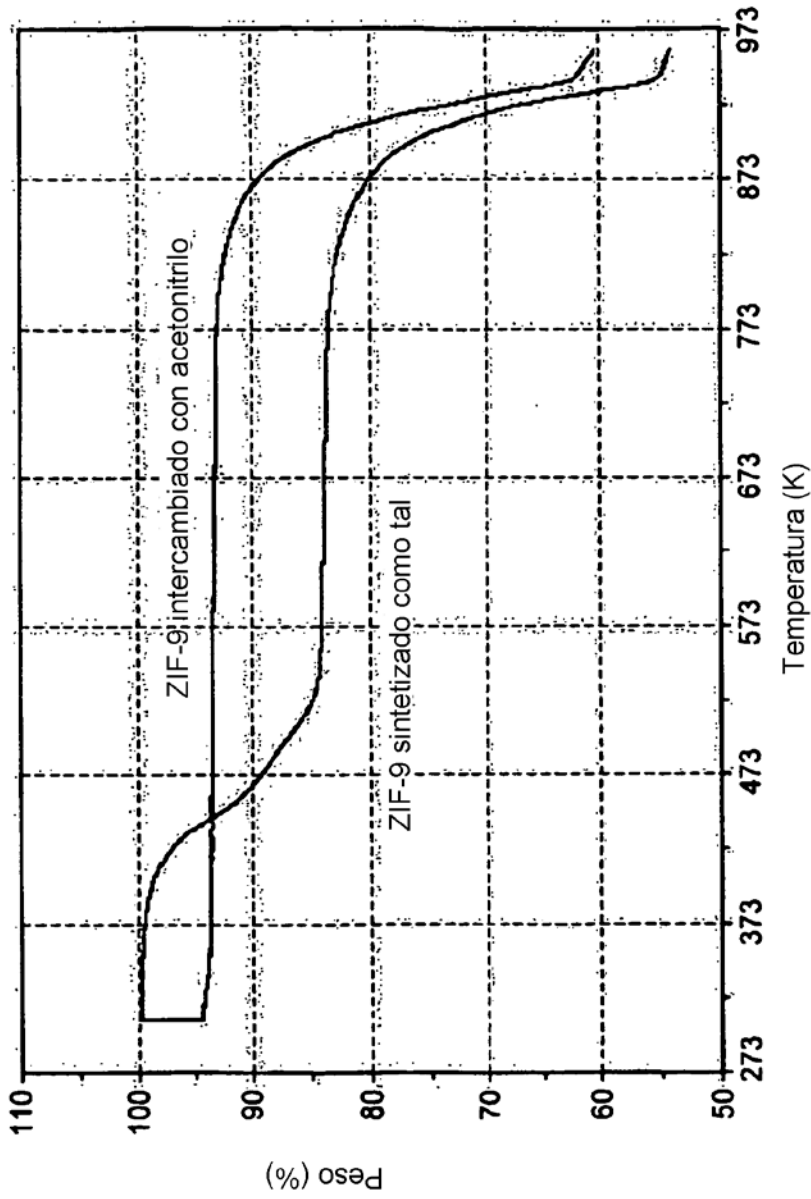
Análisis Termogravimétricos de ZIF-7

**FIG. 2**



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

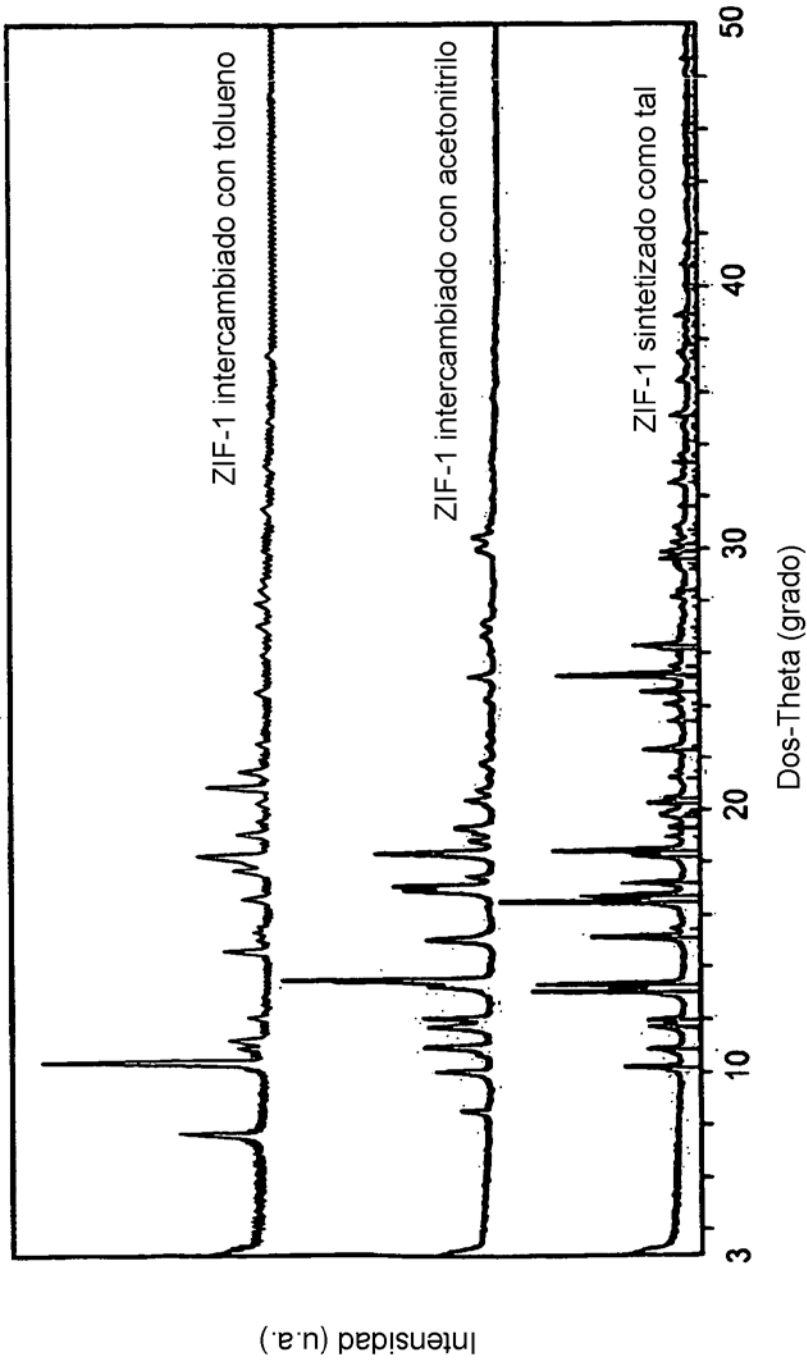
**FIG. 3**



Análisis Termogravimétricos de ZIF-9

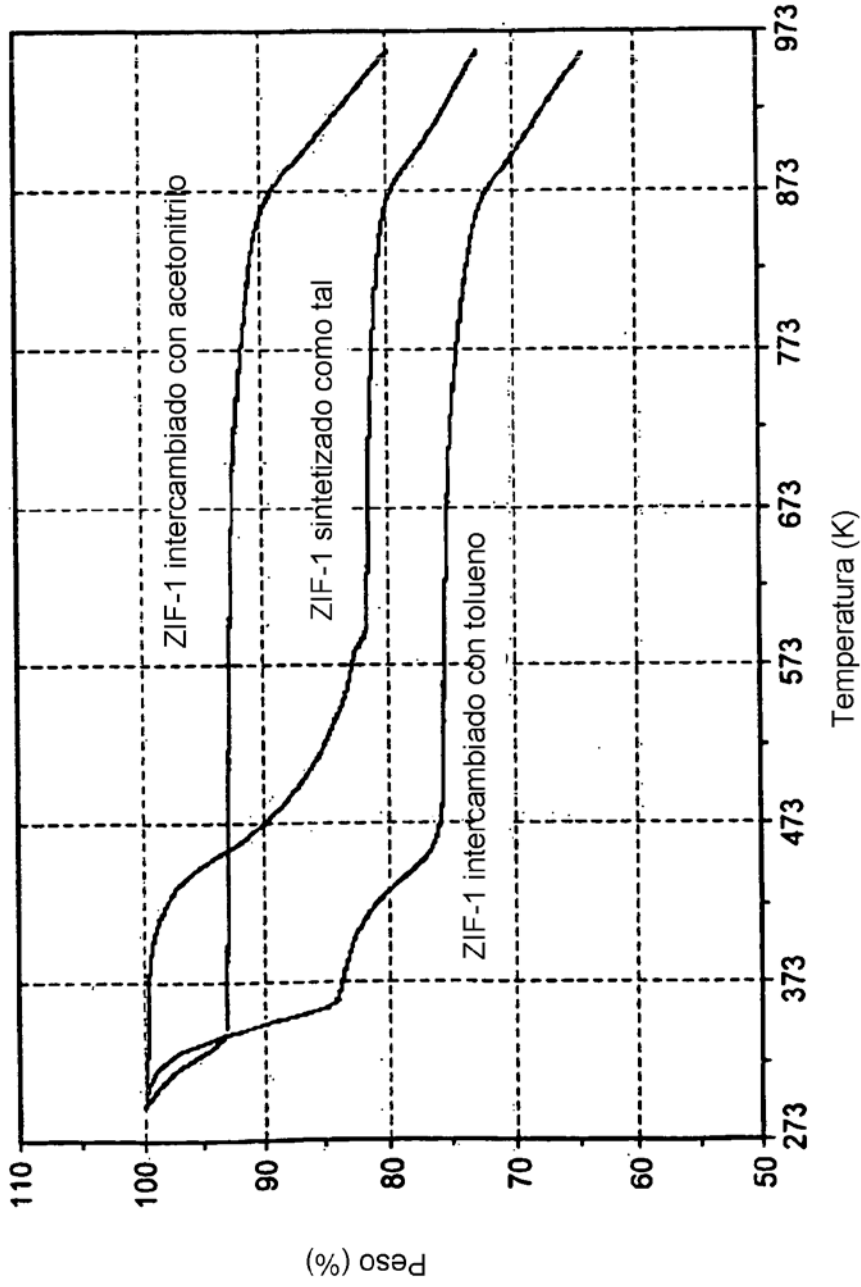
**FIG. 4**





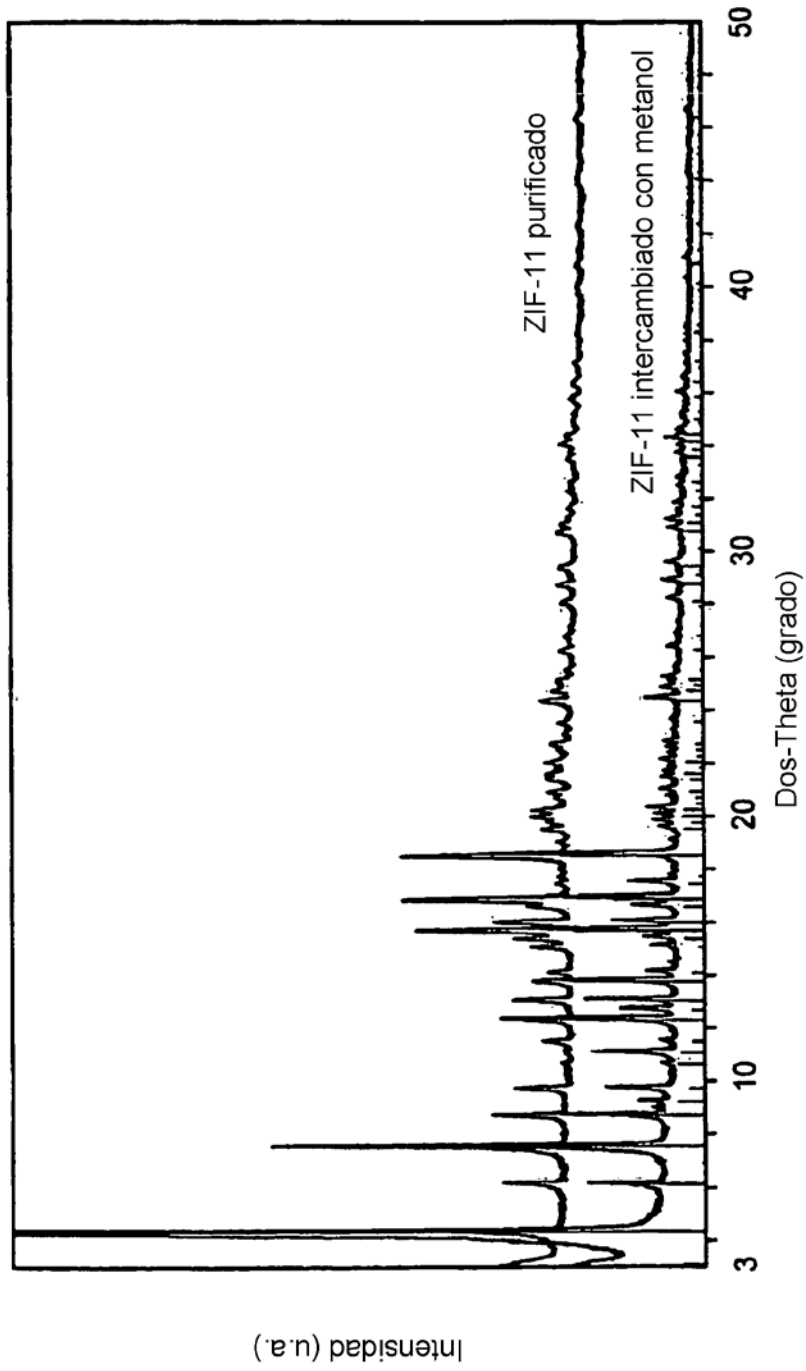
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-1

**FIG. 5**



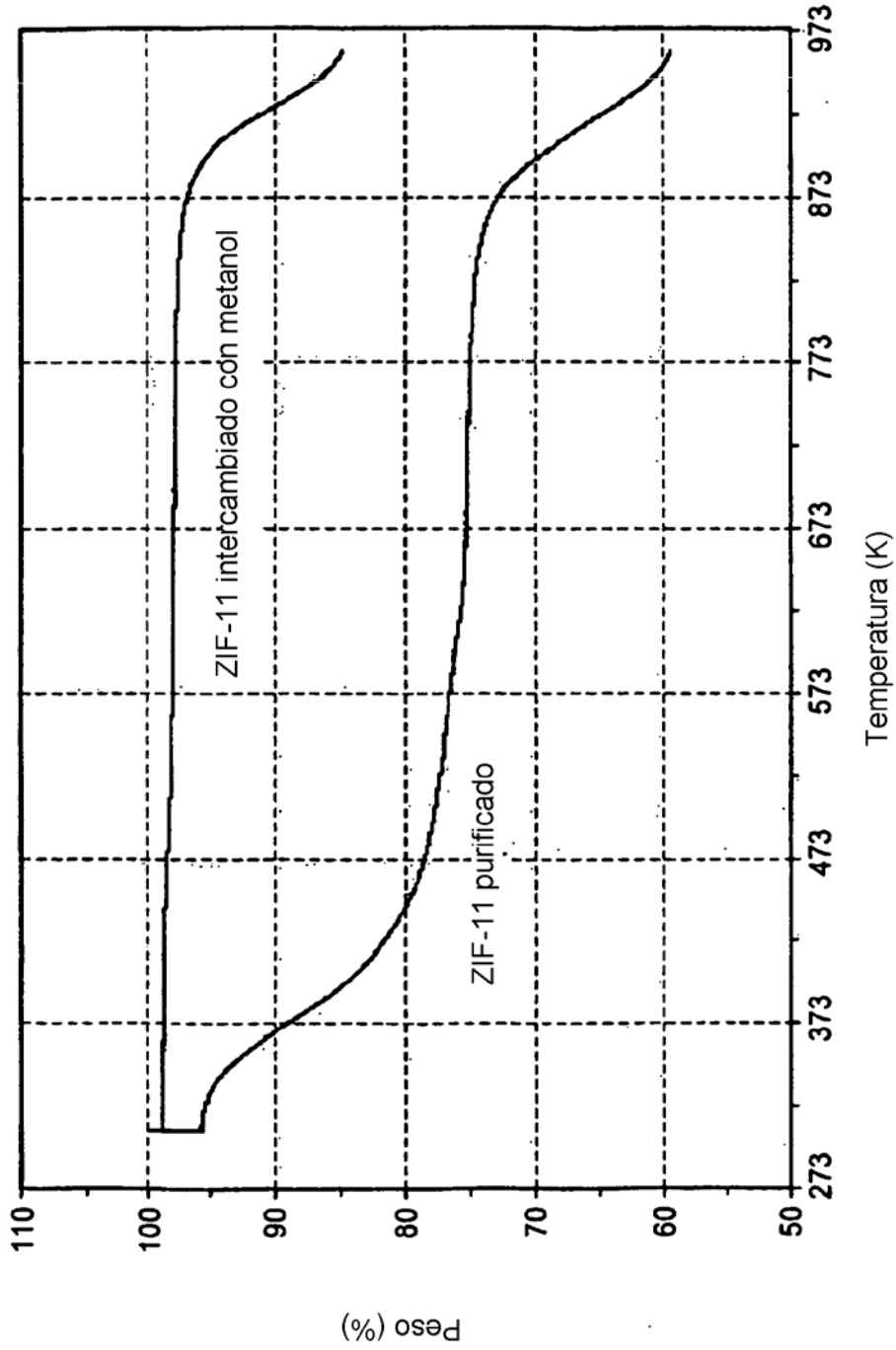
Análisis Termogravimétricos de ZIF-1

**FIG. 6**



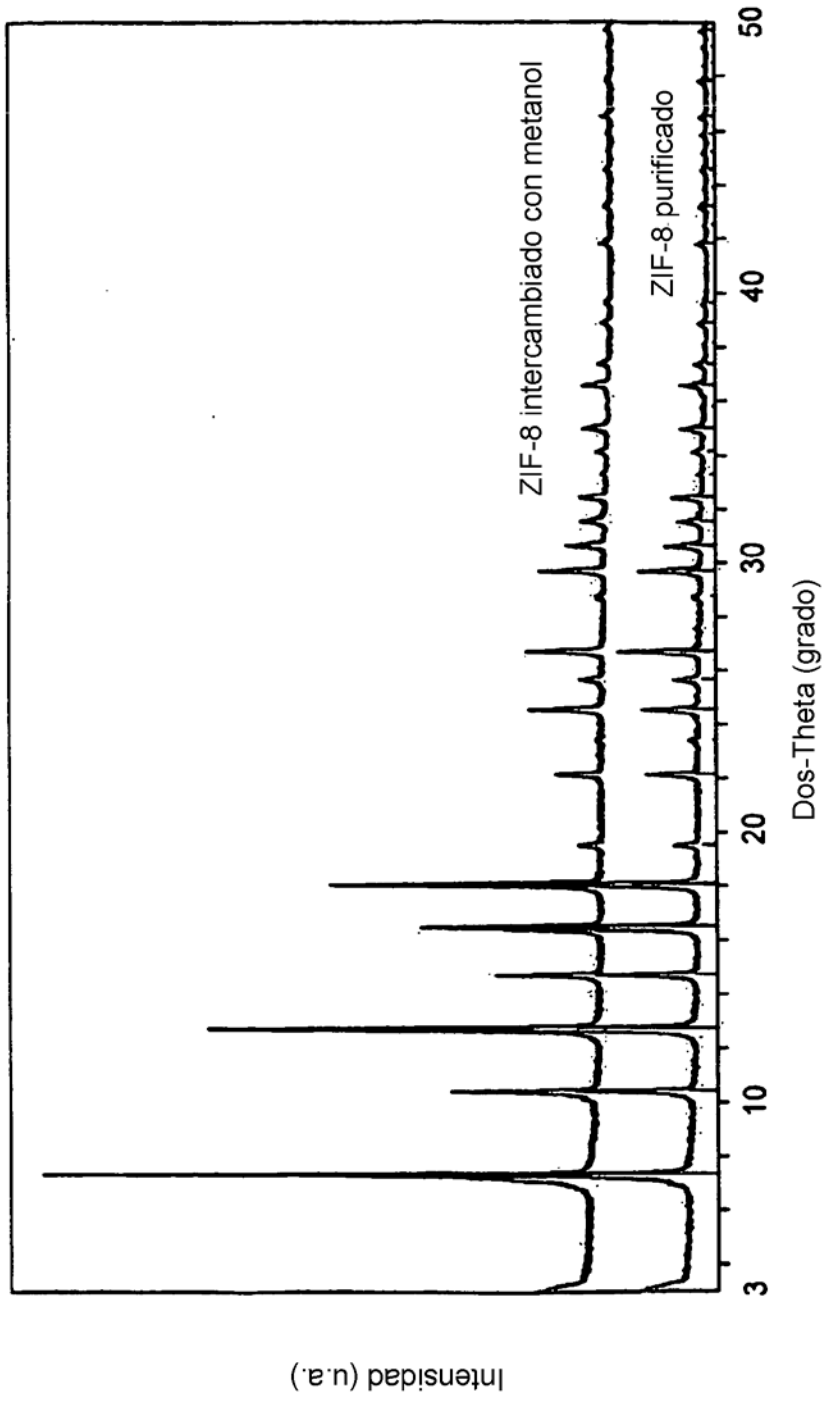
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-11

**FIG. 7**



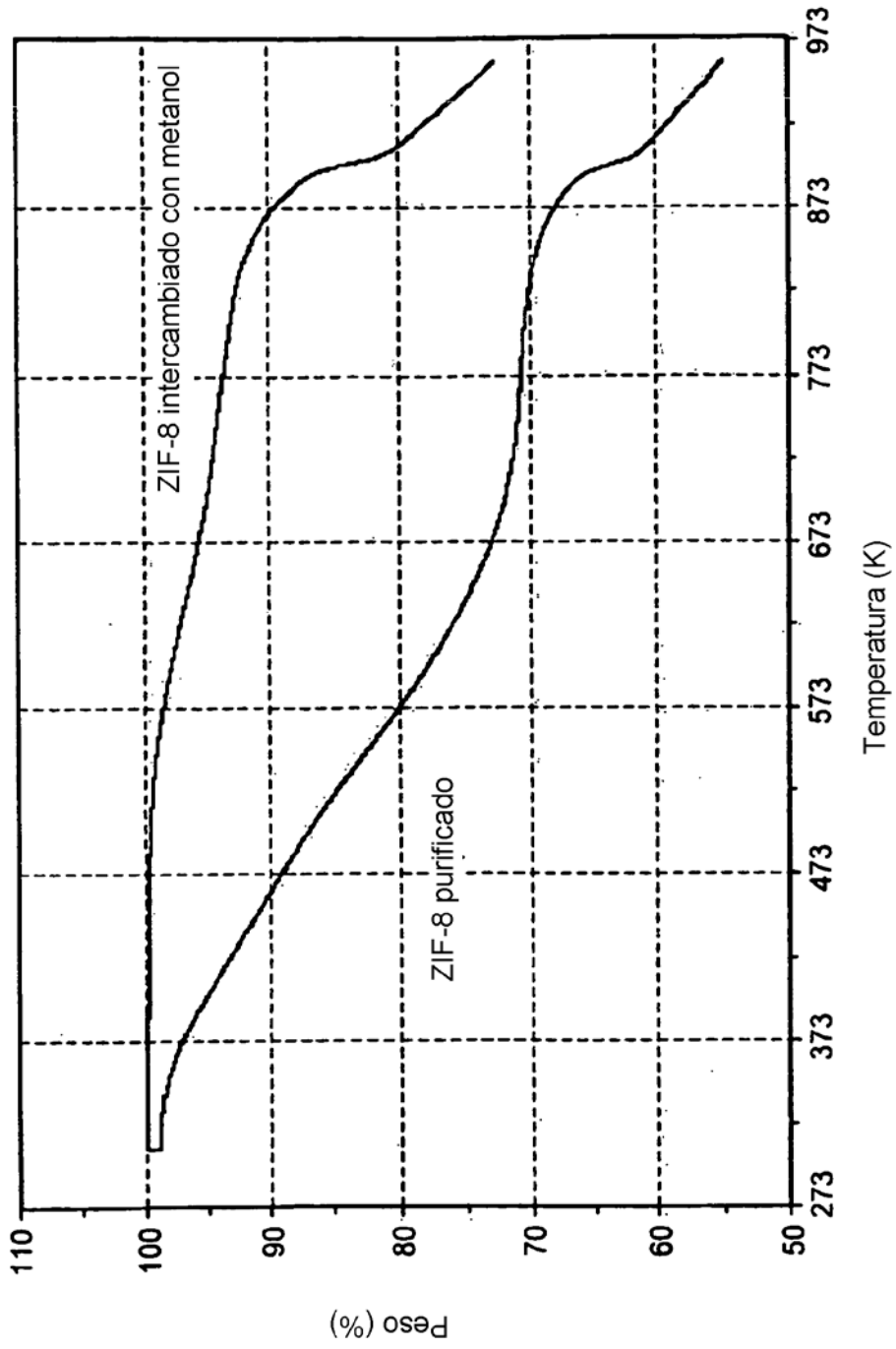
Análisis Termogravimétricos de ZIF-11

**FIG. 8**



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

**FIG. 9**



Análisis Termogravimétricos de ZIF-8

**FIG. 10**

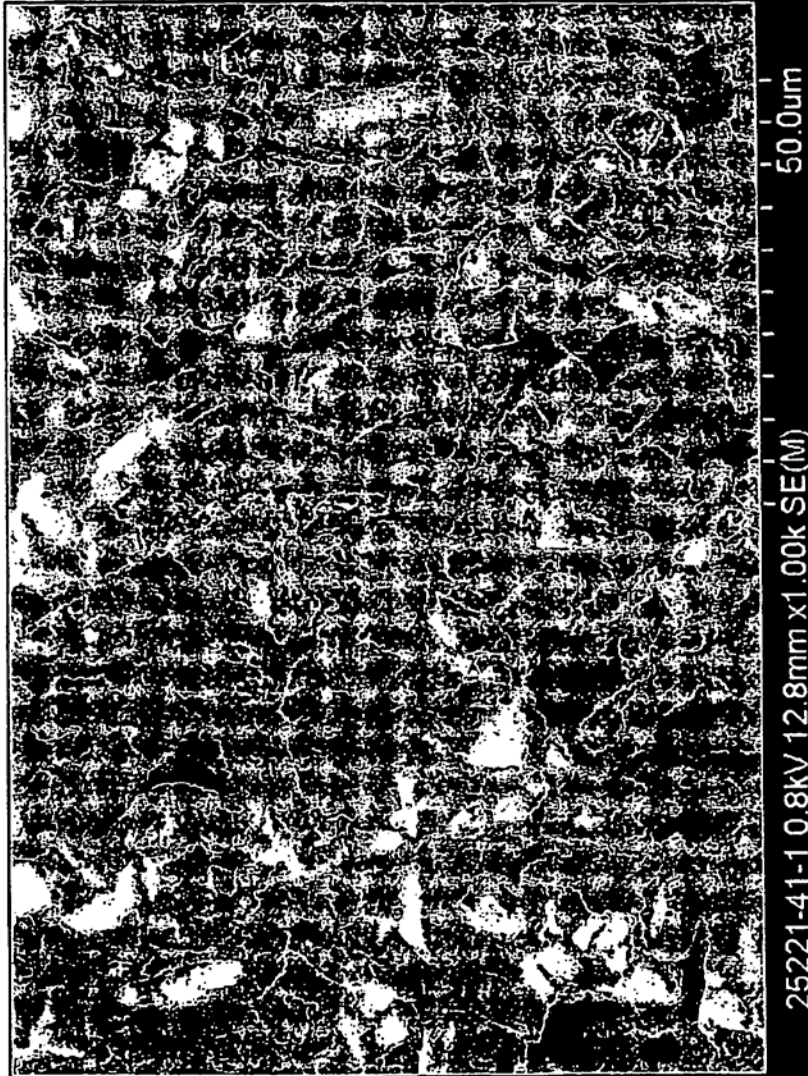
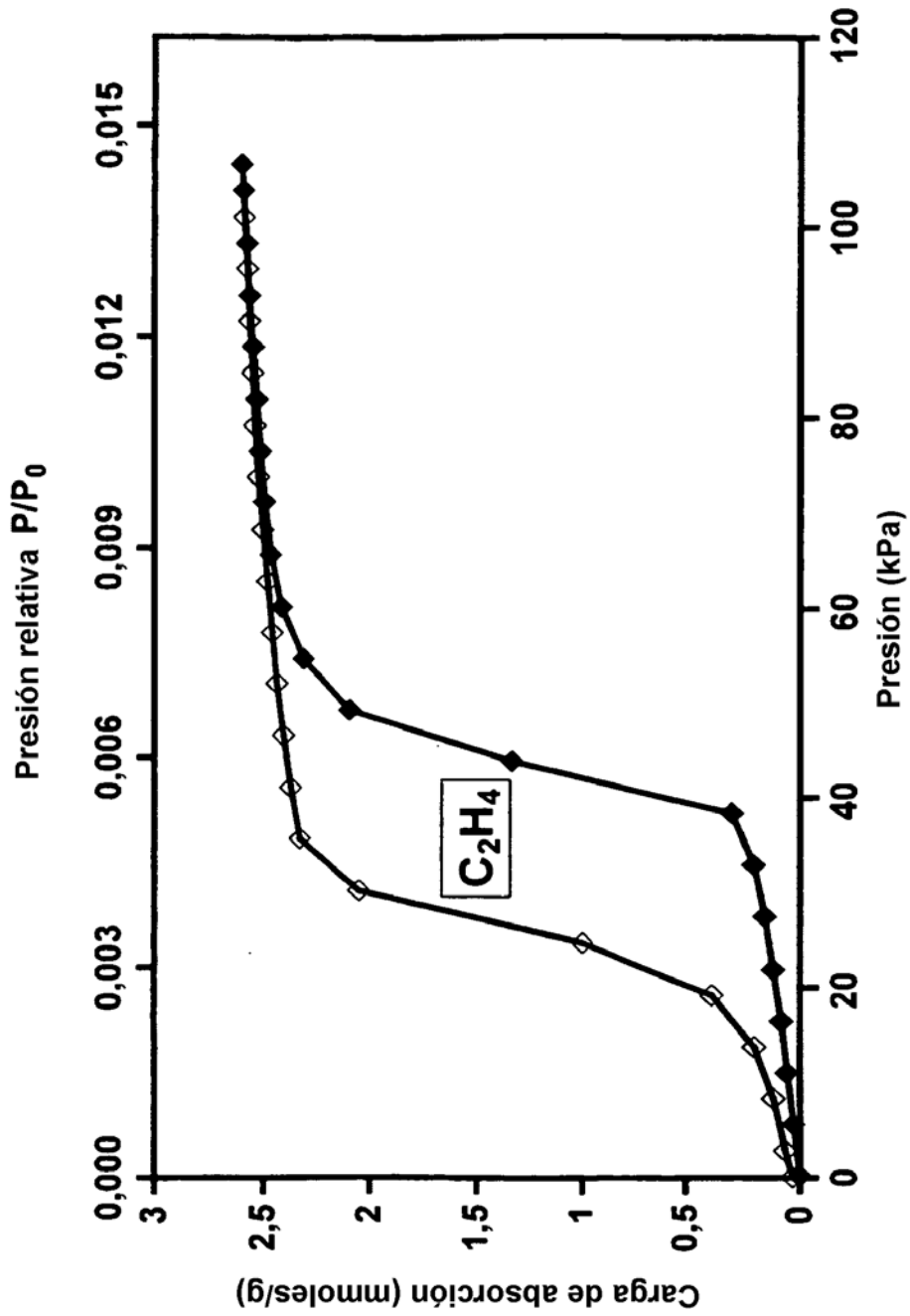


Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-7

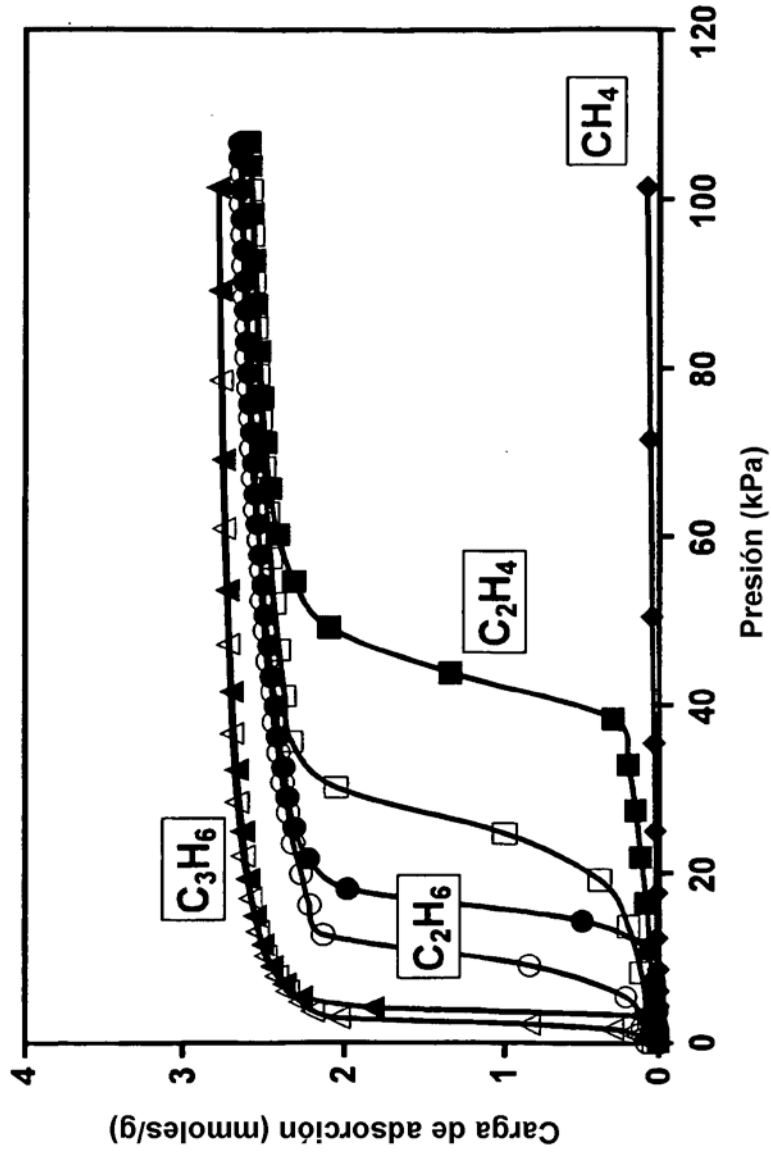
**FIG. 11**



Isoterma de ZIF-7 para  $C_2H_4$  a 301 K

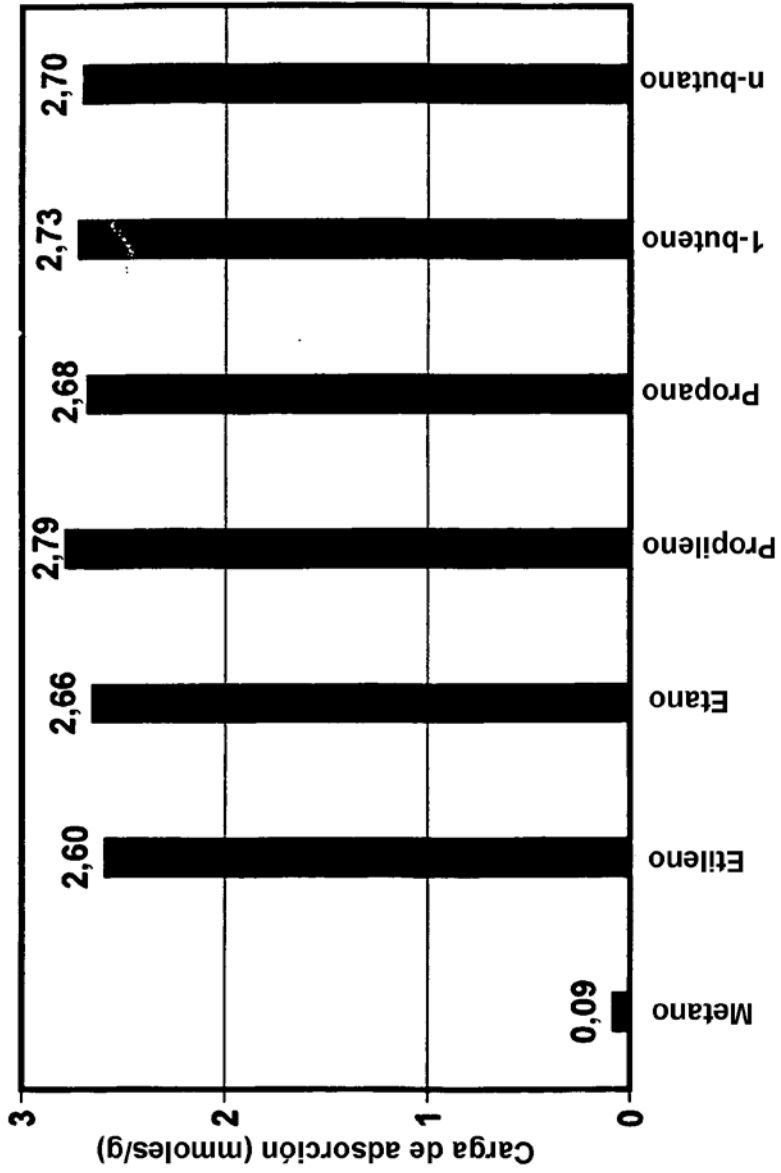
FIG. 12





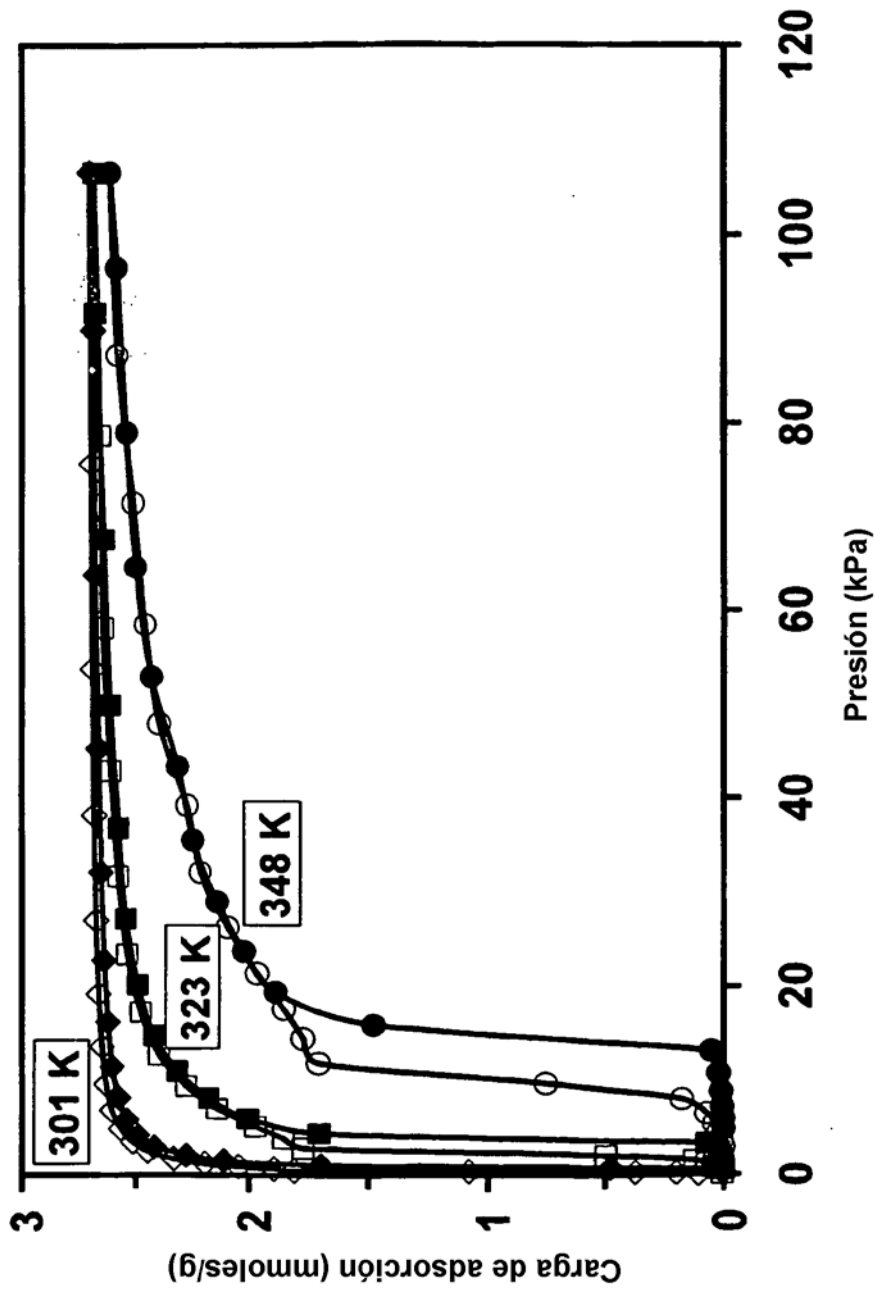
Isotermas de ZIF-7 para varios hidrocarburos a 301K

**FIG. 13**



Carga de adsorción para diversos hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 14**



Isotermas de ZIF-7 para butano normal a 301 K, a 323 K y a 348 K

**FIG. 15**

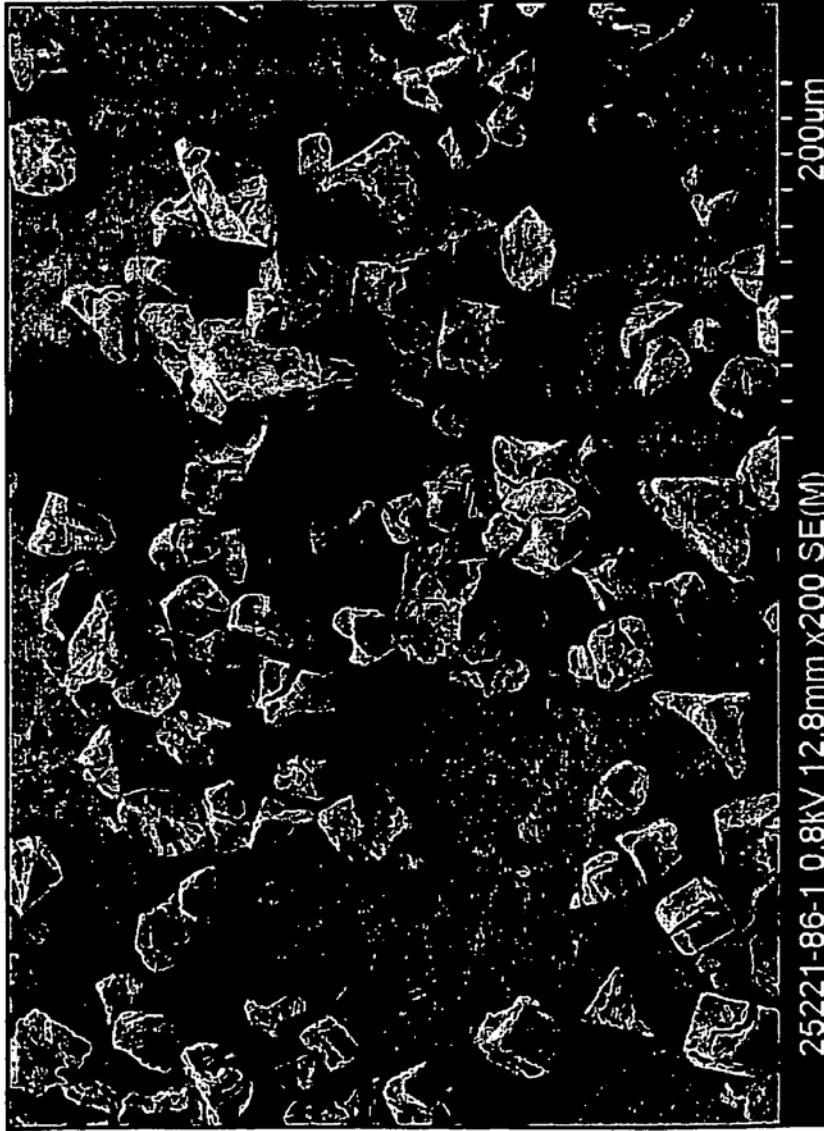
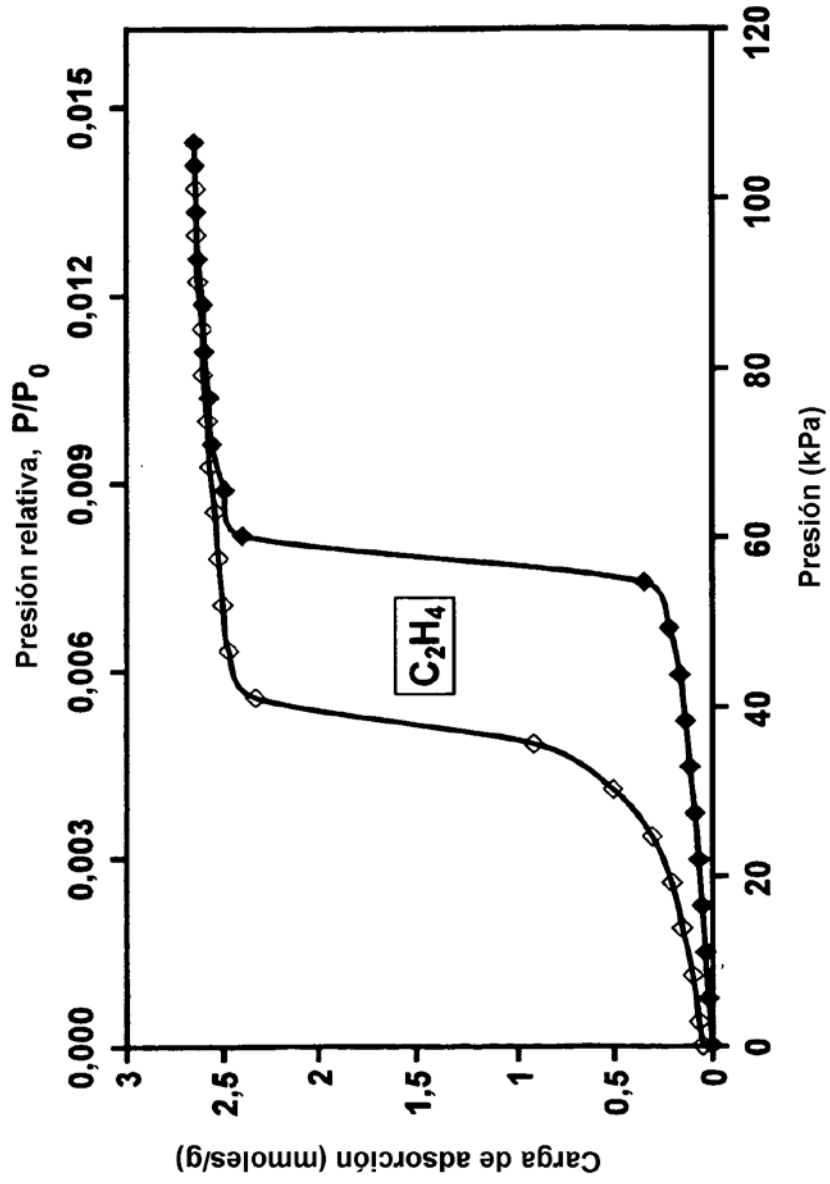


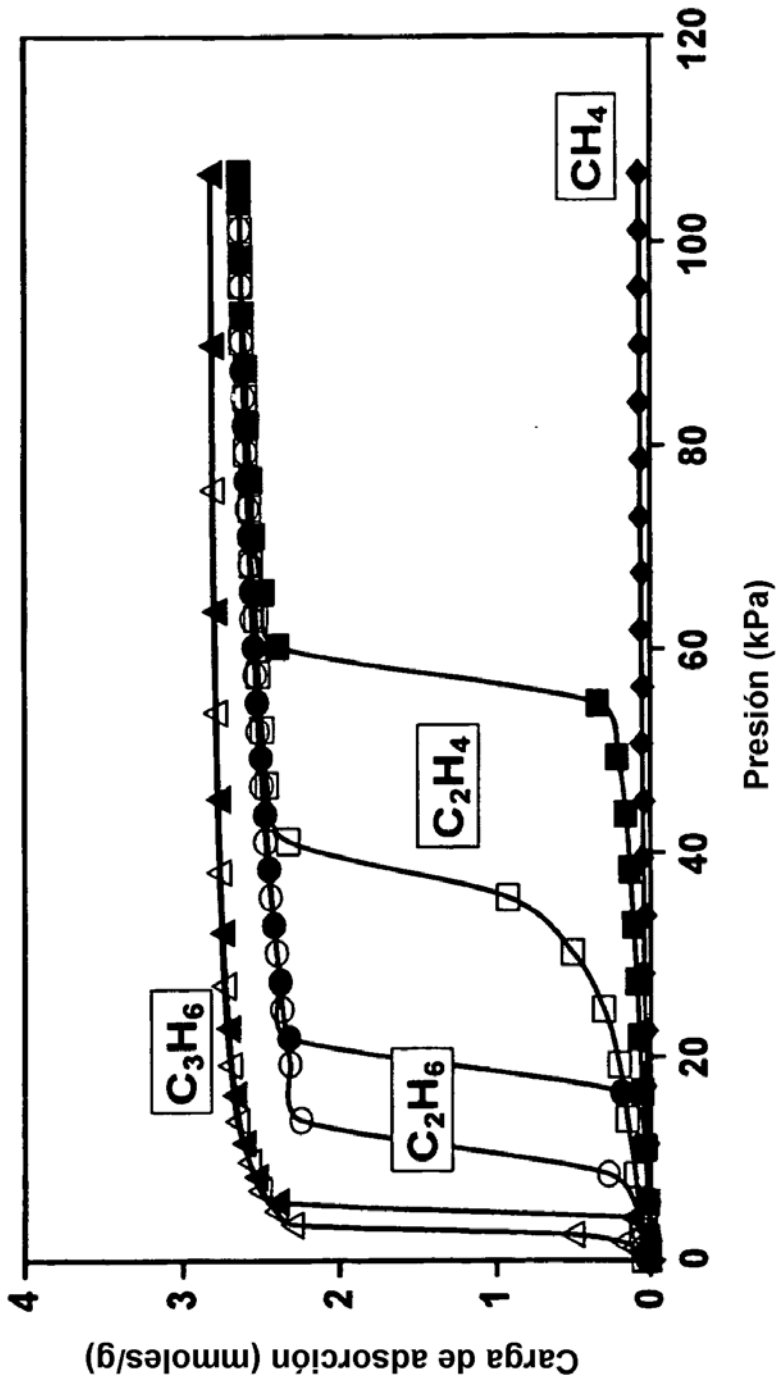
Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-9

**FIG. 16**



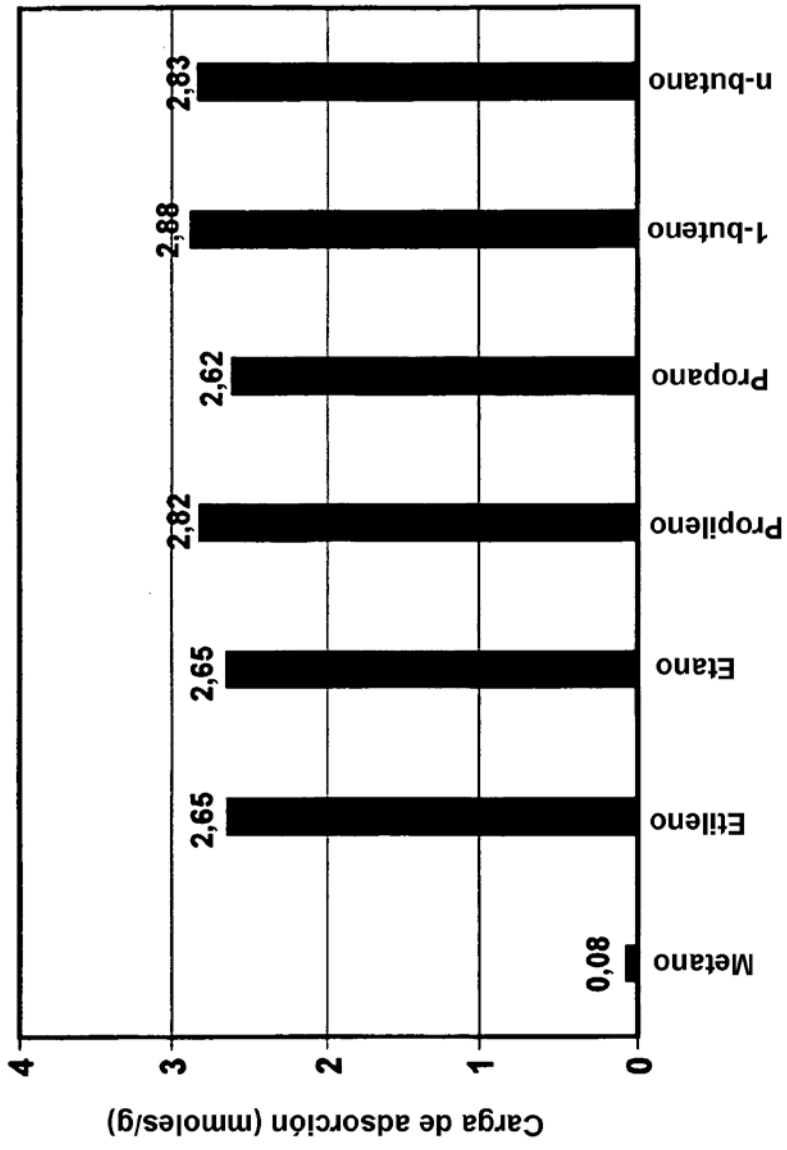
Isoterma de ZIF-9 para  $C_2H_4$  a 301 K

FIG. 17



Isotermas de ZIF-9 para diversos hidrocarburos a 301 K

**FIG. 18**



Carga de adsorción de ZIF-9 para diversos hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 19**



Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-1 (intercambiado con acetonitrilo)

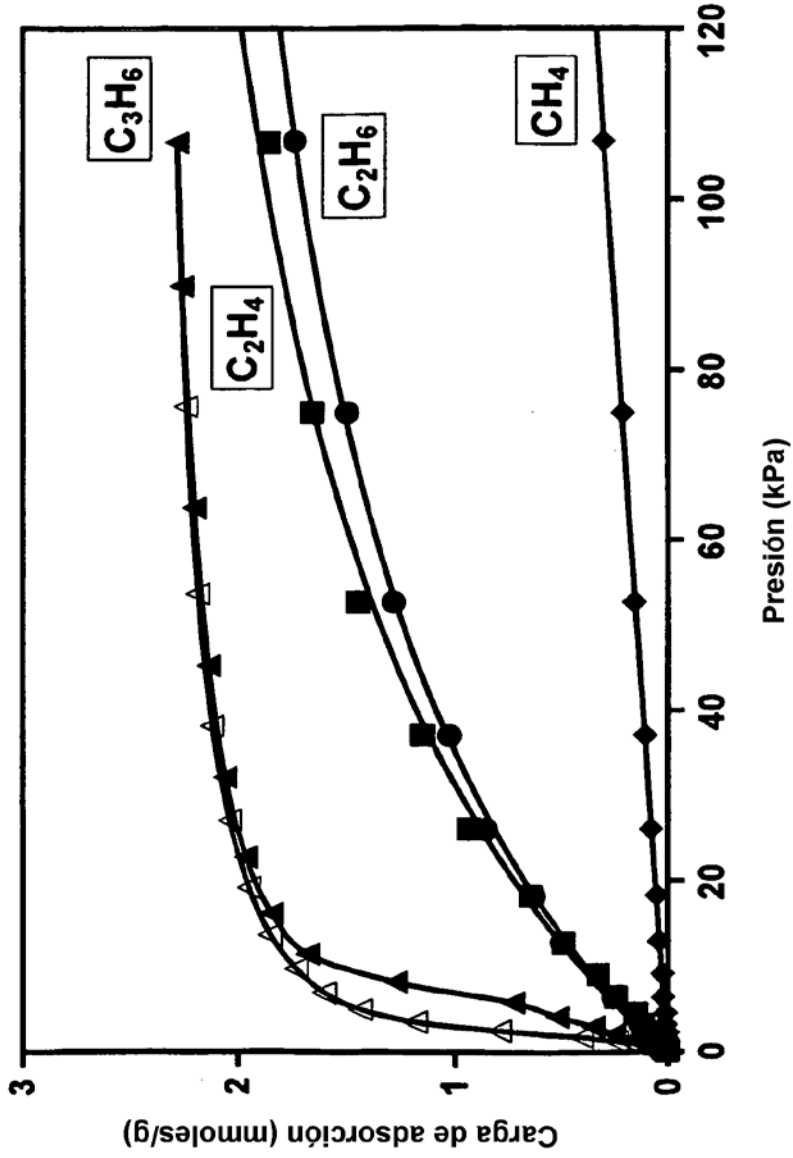
**FIG. 20**





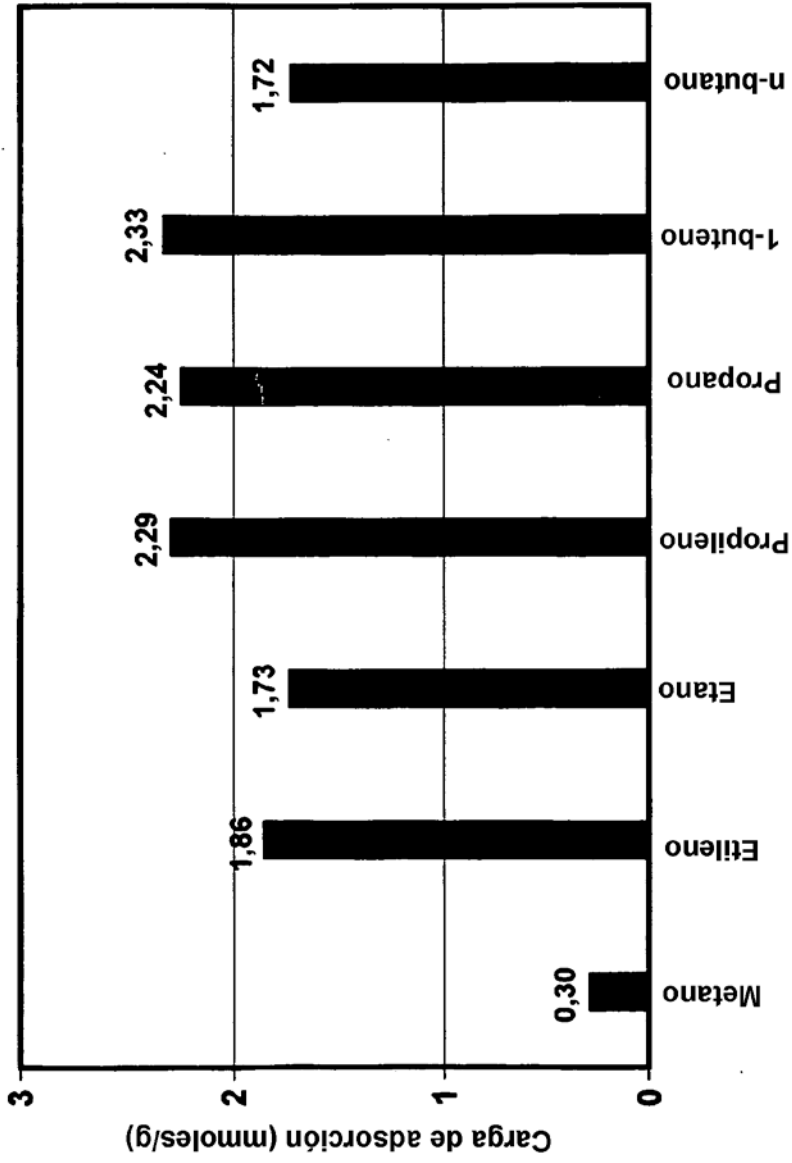
Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-1 (intercambiado con tolueno)

**FIG. 21**



Isotermas de ZIF-1 (intercambiado con acetonitrilo) para diversos hidrocarburos a 301 K

**FIG. 22**



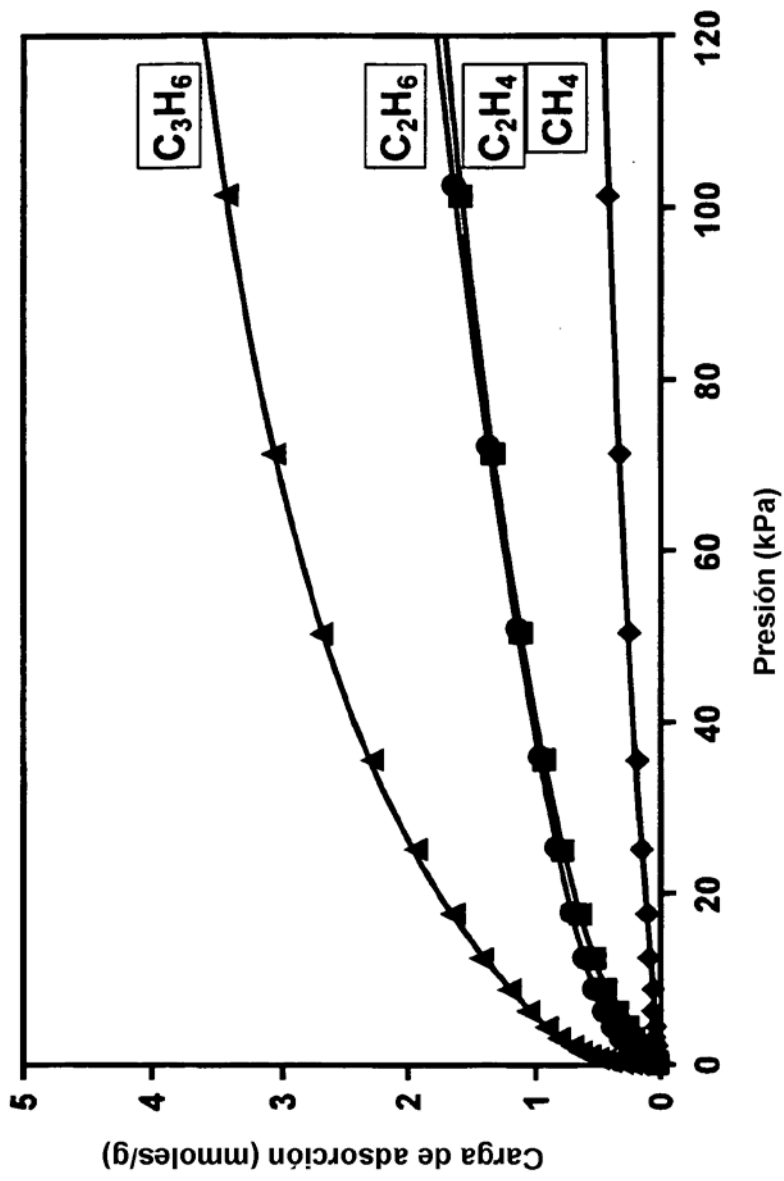
Carga de adsorción de ZIF-1 (intercambiado con acetonitrilo) para diversos hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 23**



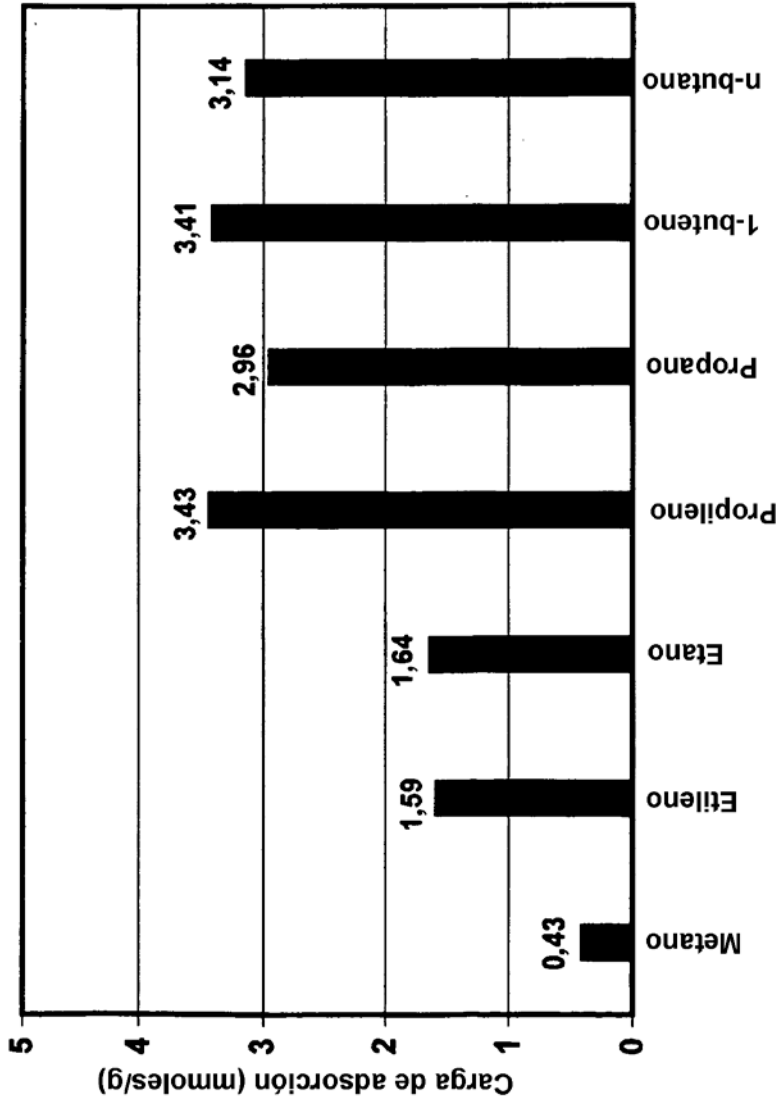
Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-11

**FIG. 24**



Isotermas de ZIF-11 para diversos hidrocarburos a 301 K

**FIG. 25**



Carga de adsorción de ZIF-11 para diversos hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 26**

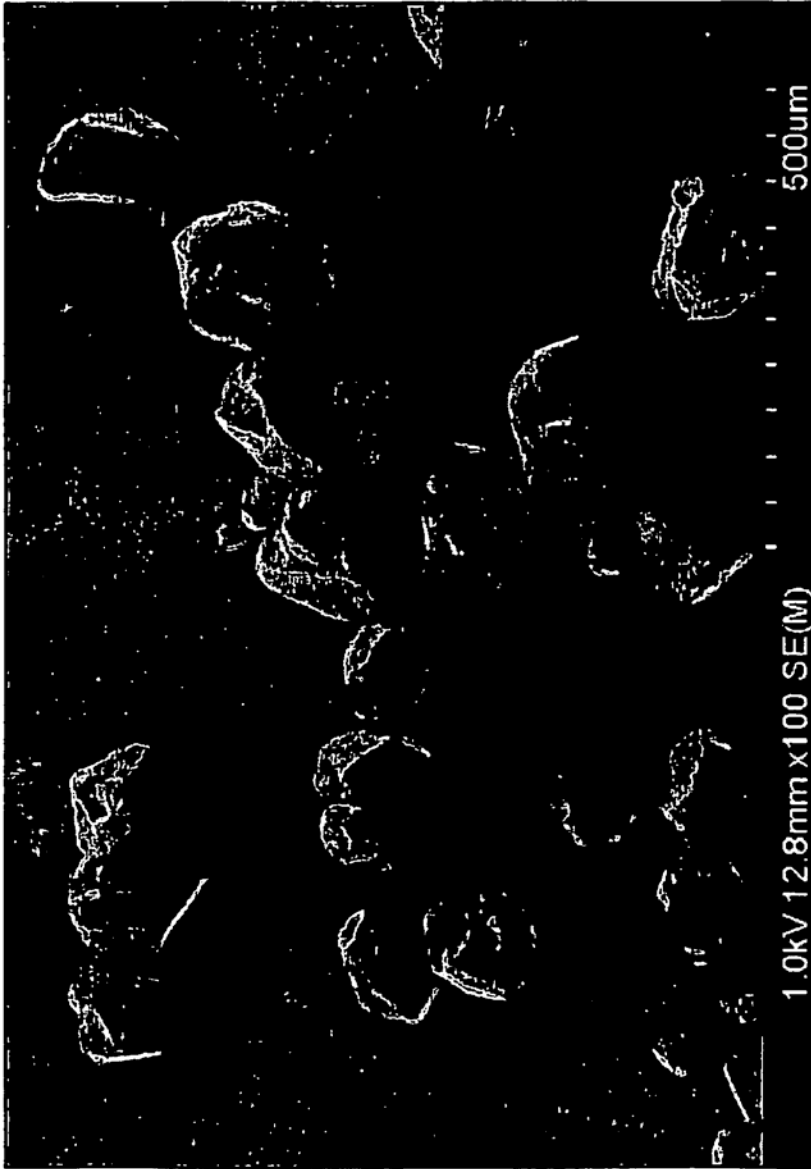
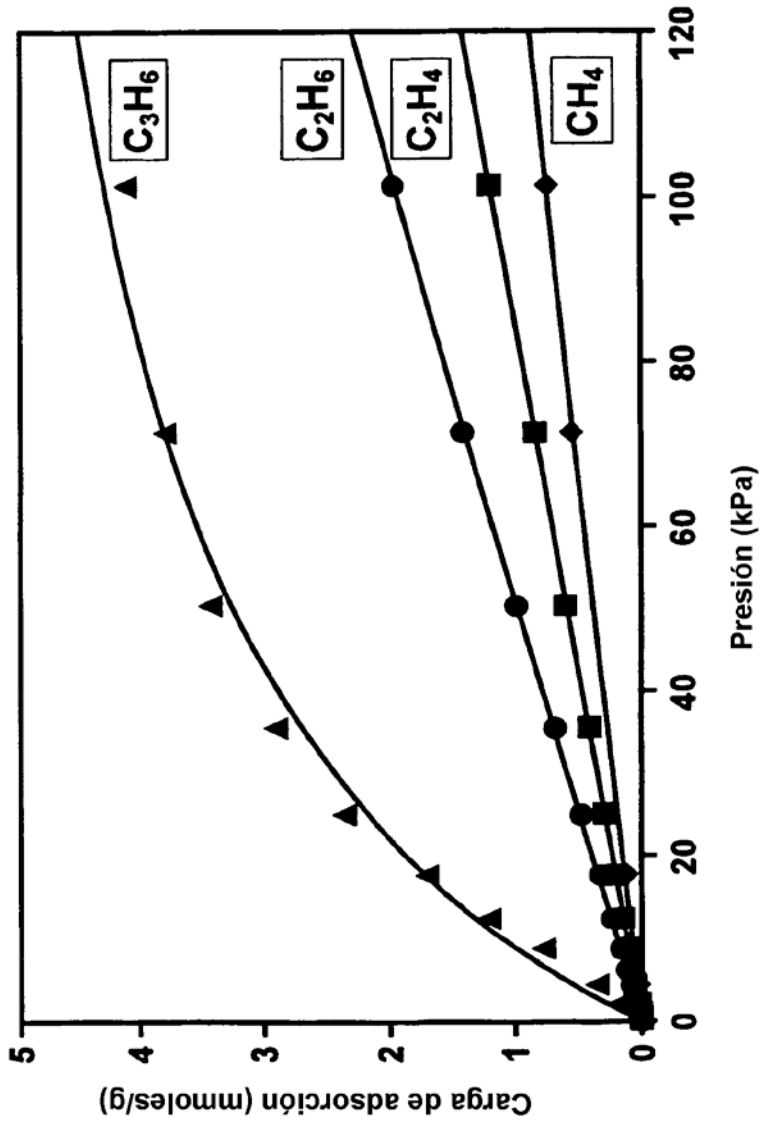


Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-8

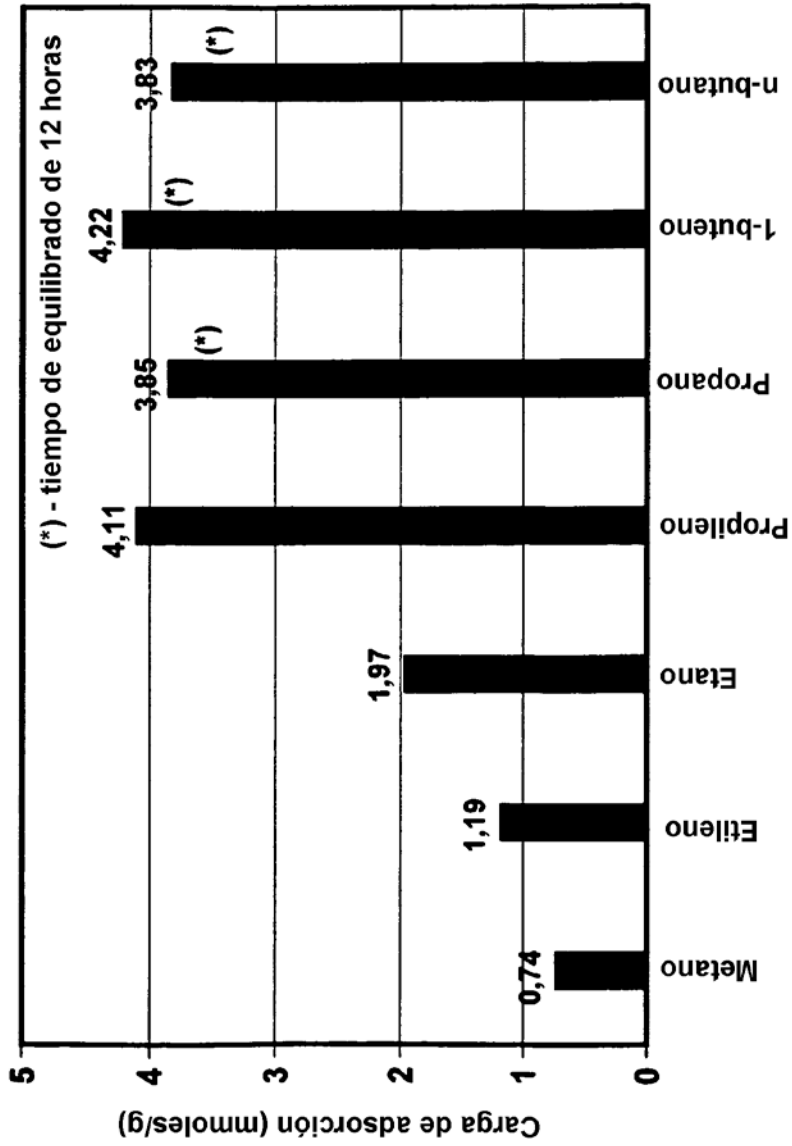
**FIG. 27**



Isotermas de ZIF-8 para diversos hidrocarburos a 301 K

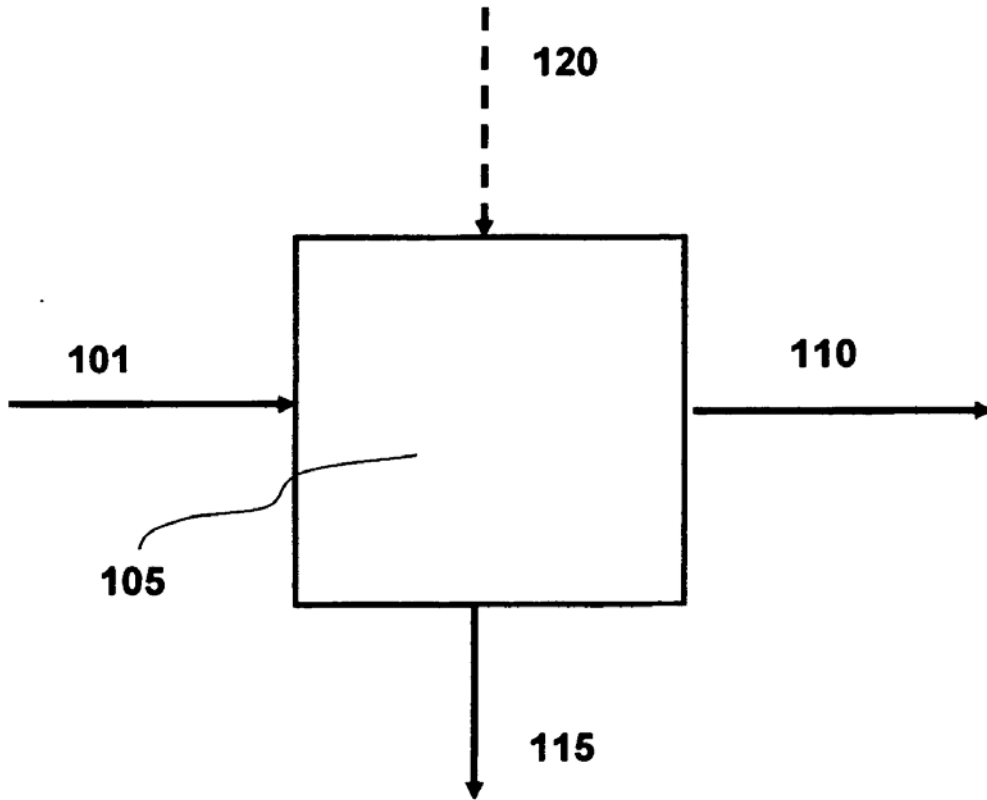
**FIG. 28**



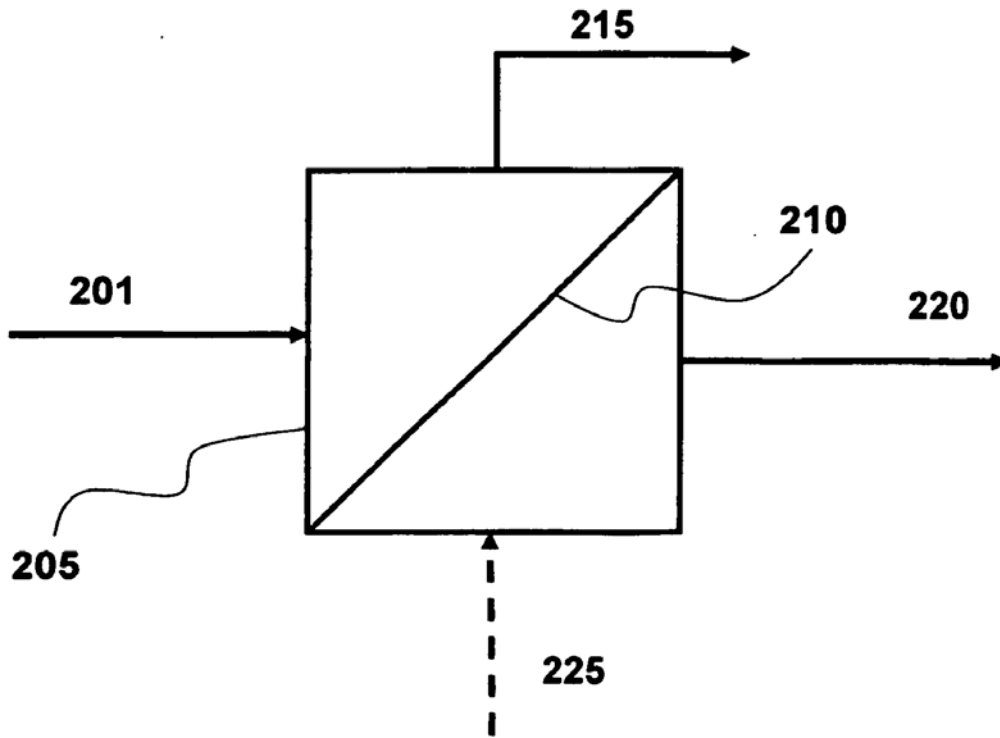


Carga de adsorción de ZIF-8 para diversos hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 29**



**FIG. 30**



**FIG. 31**