

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 814**

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: **09713131 .2**  
96 Fecha de presentación: **20.02.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2259861**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **Separación de hidrógeno de hidrocarburos usando materiales de armazón de imidazolato zeolítico**

30 Prioridad:  
21.02.2008 US 66550 P  
23.01.2009 US 321752  
30.01.2009 US 322363

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
31.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
31.05.2012

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 2 381 814 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 hidrógeno de hidrocarburos usando materiales de armazón de imidazolato zeolítico.

### CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a la separación selectiva de hidrógeno de hidrocarburos en corrientes que contienen tanto hidrógeno como hidrocarburos utilizando un material de armazón de imidazolato zeolítico. Preferiblemente, la corriente a separar se alimenta al presente procedimiento en una fase sustancialmente gaseosa. En realizaciones preferidas aquí, el material de armazón de imidazolato zeolítico se incorpora en una unidad de Adsorción por Variación, más preferiblemente una unidad de Adsorción por Variación de Presión o una unidad de Adsorción por Variación de Temperatura, de la que se produce una corriente rica en hidrógeno a partir de una corriente de alimentación que contiene tanto hidrógeno como compuestos de hidrocarburo.

### 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.

50 Sin embargo, no es fácil de encontrar materiales adecuados que discriminen específicamente entre gases difíciles de separar de una manera tanto eficiente como efectiva (esto es, que tengan tanto una buena selectividad de separación como una elevada capacidad de adsorción). Adicionalmente, muchos materiales adsorbentes conocidos en la técnica no se casan bien con los componentes adicionales en las corrientes, o son incapaces de soportar las condiciones severas 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 disponibles muy fácilmente. Los investigadores en la industria buscan continuamente materiales adsorbentes, configuraciones del procedimiento y 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 previa 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 que usan 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 desde el adsorbente. Los procedimientos que se llevan a cabo con este tipo de técnica de regeneración del adsorbente se denominan a menudo procedimientos de desplazamiento mediante purga con presión parcial ("PPSA"). Los procedimientos tales como PSA, TSA, desplazamiento mediante purga, y sus combinaciones, se denominan aquí 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 es recuperada 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/o 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 hidrógeno de corrientes de hidrógeno e hidrocarburos. Preferiblemente, las corrientes están asociadas con proceso del petróleo o petroquímico y/o

productos asociados.

5 La Publicación de Patente de los Estados Unidos de América nº US2007/0202038A1 describe una familia de materiales que se denominarán aquí como materiales de 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 fisorción 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.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

10 La presente invención es un procedimiento de separación que utiliza materiales que contienen ZIF para separar de forma efectiva hidrógeno de hidrocarburos en corrientes de alimentación del procedimiento que comprenden ambos componentes. Preferiblemente, las corrientes están asociadas con proceso del petróleo o petroquímico y/o productos asociados. Como se utiliza aquí, el término "hidrógeno" (o término equivalente " $H_2$ ") se define como hidrógeno molecular con la composición química  $H_2$ . Como se utiliza aquí, "hidrocarburo(s)" (o "HC") se define aquí  
15 como cualquier compuesto molecular que contiene al menos un átomo de carbono y al menos un átomo de hidrógeno.

Según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para separar  $H_2$  de una corriente de alimentación de procedimiento, que comprende:

- 20 a) poner en contacto un material adsorbente, compuesto de un material de armazón de imidazolato zeolítico, con una corriente de alimentación de procedimiento que comprende  $H_2$  y al menos un compuesto de hidrocarburo a una primera presión y una primera temperatura;
- b) adsorber al menos una porción del compuesto de hidrocarburo en el material adsorbente;
- c) producir una corriente de producto rica en  $H_2$ , en el que la corriente de producto rica en  $H_2$  tiene una mayor concentración de  $H_2$  en % en moles que la corriente de alimentación de procedimiento; y  
25 d) producir una corriente de producto pobre en  $H_2$ , a una segunda presión y una segunda temperatura, en el que la corriente de producto pobre en  $H_2$  tiene una menor concentración de  $H_2$  en % en moles que la corriente de alimentación de 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, ZIF-8, ZIF-9, y ZIF-11.

En otra realización preferida, el compuesto de hidrocarburos de  $C_{2+}$  se selecciona de  $CH_4$  (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).

35 Según una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para separar  $H_2$  de una corriente de alimentación de 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 de procedimiento que comprende  $H_2$  y al menos un compuesto de hidrocarburo a una primera presión y una primera temperatura;
- 40 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  $H_2$  en % en moles menor que la corriente de alimentación de procedimiento; y
- c) recuperar una primera corriente de retenido;

45 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-8, y ZIF-11.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

50 La FIGURA 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-7, sintetizada como tal e intercambiada con acetonitrilo, del Ejemplo 1 aquí. También se muestra en la figura el

patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de varillas verticales en la figura) para ZIF-7 basado en la estructura de cristal único de ZIF-7 dado a conocer en la "Referencia de Park" como se cita aquí.

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

- 5 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.

- 10 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.

- 15 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.

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.

- 20 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.

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

- 25 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.

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

- 30 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 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 para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.

- 35 La FIGURA 13 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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) a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 14 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.

- 40 La FIGURA 15 muestra las isotermas de adsorción de 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 para una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.

La FIGURA 16 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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) a 301 K y 106,6 kPa.

- 45 La FIGURA 17 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8.

La FIGURA 18 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con tolueno) del Ejemplo 8.

La FIGURA 19 muestra las isotermas de adsorción de 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 para una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8.

La FIGURA 20 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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) a 301 K y 106,6 kPa.

5 La FIGURA 21 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9.

La FIGURA 22 muestra las isotermas de adsorción de 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 para una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9.

10 La FIGURA 23 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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) a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 24 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10.

La FIGURA 25 muestra las isotermas de adsorción de 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 para una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10.

15 La FIGURA 26 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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) a 301 K y 106,6 kPa.

20 La FIGURA 27 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 a partir de hidrógeno (H<sub>2</sub>).

La FIGURA 28 es un diagrama simplificado que muestra una realización del procedimiento de la actual invención que utiliza un procedimiento de separación por membrana con un material selectivo que contiene ZIF para la separación selectiva de un componente de hidrocarburo a partir de hidrógeno (H<sub>2</sub>).

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 La presente invención se refiere a procedimientos para la separación de hidrógeno de hidrocarburos 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 "hidrógeno" (o término equivalente "H<sub>2</sub>") se define como hidrógeno molecular de composición química H<sub>2</sub>. Como se utiliza aquí, la expresión "hidrocarburo(s)" (o "HC") se definen aquí como cualquier compuesto molecular que contiene al menos un átomo de carbono y al menos un átomo de hidrógeno.

30 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 un estado sustancialmente gaseoso.

35 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 hidrógeno ("H<sub>2</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 hidrocarburos del H<sub>2</sub>. En una realización preferida, la corriente de alimentación a separar entrará en contacto con la membrana, en la que los hidrocarburos y el H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación estarán sustancialmente en fase gaseosa.

40 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 hidrocarburos de H<sub>2</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 al menos un componente de hidrocarburo con respecto a H<sub>2</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 hidrocarburo con respecto a H<sub>2</sub> de al menos alrededor de 10, preferiblemente al menos alrededor de 15, y muy preferiblemente al menos alrededor de 20. En una realización muy preferida, el material de ZIF escogido es tal que el componente de hidrocarburo específico a separar de la corriente que contiene hidrógeno es tal que relación de carga adsorbente para el componente de hidrocarburo específico con respecto a H<sub>2</sub> de al menos 50, y en algunas aplicaciones puede ser al menos 100. En una realización preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención se selecciona de ZIF-8, ZIF-11, ZIF-1, ZIF-7, y ZIF-9. En una realización más preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención se selecciona de ZIF-8, ZIF-11, y ZIF-1. En una realización más preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención es ZIF-8.

En realizaciones preferidas de la invención como se describe anteriormente, el componente de hidrocarburo se selecciona de metano (CH<sub>4</sub>), 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 hidrocarburo es etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). En otra realización más preferida, el componente de hidrocarburo es etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). En una realización muy preferida, el componente de hidrocarburo es metano (CH<sub>4</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 comprenden 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, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</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 hidrocarburo de H<sub>2</sub> 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 represurización 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.

5 Típicamente, al menos hay una etapa de adsorción en la que se pone en contacto una corriente de alimentación de procedimiento con el material adsorbente en un procedimiento de adsorción por variación. Las expresiones equivalentes “corriente de alimentación de 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 de 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 de procedimiento fluye a través del material adsorbente, al menos una porción del “primer componente” (o “componente fuertemente adsorbido”) de la corriente de alimentación de 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 H<sub>2</sub>” 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 de procedimiento sea mayor que la concentración molar del primer componente en la corriente de efluente.

20 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 pobre en H<sub>2</sub>” 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 de 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 hidrocarburo (por ejemplo, metano, etileno, etano, o propileno), y el “segundo componente”, como se describe anteriormente, es H<sub>2</sub>. 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 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 adsorción 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.

55 La Figura 27 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 hidrógeno (H<sub>2</sub>) y al menos un componente hidrocarbonado (es decir, “compuesto de hidrocarburo”), 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 componente hidrocarbonado con respecto a H<sub>2</sub> mayor que 5. Aquí, el componente



5 hidrocarbonado es adsorbido preferentemente por el material de ZIF en la unidad de PSA con respecto a H<sub>2</sub>. Durante al menos una etapa en el ciclo de la unidad de PSA, se extrae una corriente (110) rica en H<sub>2</sub> de la unidad (105) de PSA, en la que la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> tiene un contenido de H<sub>2</sub> en % en moles mayor que la corriente (101) de alimentación del procedimiento. Adicionalmente, durante al menos alguna otra etapa en el ciclo de la  
5 unidad de PSA, se extrae una corriente (115) pobre en H<sub>2</sub> de la unidad (105) de PSA, en la que la corriente (115) pobre en H<sub>2</sub> tiene un contenido de H<sub>2</sub> en % en moles menor que la corriente (101) de alimentación del procedimiento. En una realización preferida, la corriente (115) pobre en H<sub>2</sub> tiene también un contenido de componente hidrocarbonado en % en moles mayor que la corriente (101) de alimentación del procedimiento.

10 También se debería observar que se puede alimentar opcionalmente una corriente (120) de purga a la unidad de PSA 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 de procedimiento adsorbidos. Aunque en la Figura 27 se muestra una corriente (120) de purga en cocorriente con el flujo de la corriente (115) pobre en H<sub>2</sub> desorbida, se sabe por aquellos expertos en la técnica que las flechas del flujo como se dibujan en la Figura 27 no significan el  
15 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.

20 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.

25 En los procedimientos de PSA descritos aquí, se desea capturar un porcentaje (o "recuperación") significativo del H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación en la corriente rica en H<sub>2</sub> de la unidad de PSA. En realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 70% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA. Más preferiblemente, la corriente rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 80% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA, e incluso más preferiblemente, la corriente  
30 rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 85% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA. Estas realizaciones aseguran un nivel elevado de recuperación de hidrógeno en la corriente de producto de la corriente rica en H<sub>2</sub> de la presente invención.

35 Como alternativa, en los procedimientos de PSA descritos aquí, puede ser deseado producir una corriente rica en H<sub>2</sub> a partir de la unidad de PSA con una pureza elevada de hidrógeno (es decir, con mínima cantidad de contaminantes que no son hidrógeno). En realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente rica en H<sub>2</sub> contiene menos de 30% en moles de los compuestos hidrocarbonados presentes en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA. Más preferiblemente, la corriente rica en H<sub>2</sub> contiene menos de 20% en moles de los compuestos hidrocarbonados presentes en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA, e incluso más preferiblemente la corriente rica en H<sub>2</sub> contiene menos de 15% en moles de los compuestos hidrocarbonados presentes en la corriente de alimentación al procedimiento de PSA. Estas realizaciones aseguran un nivel elevado de pureza de hidrógeno en la corriente de producto de la corriente rica en H<sub>2</sub> de la presente invención.

40 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 hidrocarburo, "HC" (por ejemplo, metano, etileno, etano, o propileno), y el "segundo componente" como se describe anteriormente es hidrógeno, H<sub>2</sub>. 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 temperatura en la etapa de desorción mayores 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.

55 Una realización del procedimiento básico de TSA de la presente invención también se ilustra mediante la Figura 27, 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.

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 de procedimiento de los componentes mixtos alimentada a la entrada del procedimiento de PSA/TSA.

En realizaciones de los procedimientos de adsorción por variación de la presente invención, los materiales de ZIF se pueden incorporar en el procedimiento de adsorción por variación en muchas formas estructurales y/o en combinación con componentes adicionales. Los materiales de ZIF se pueden incorporar como cristalitas de tamaño y forma preferidos de dimensiones sustancialmente uniformes o con dimensiones distribuidas adecuadamente según una distribución preferida. Los cristalitas se pueden usar directamente según se producen en las etapas de síntesis, o se pueden formular más preferiblemente en agregados más grandes o se pueden incorporar en un material estructurado o matriz para proporcionar forma, estabilidad, y/o en combinación con otros materiales coadsorbentes complementarios que pueden satisfacer una variedad de otras funciones beneficiosas para el procedimiento global. Los ejemplos no limitantes incluyen incorporar el material de ZIF con un material aglutinante para formar una matriz que comprende un material aglutinante seleccionado de un polímero cristalino, un polímero no cristalino, un epoxi, un termoplástico, una arcilla, un material que contiene sílice, un material que contiene alúmina, y un material que contiene titanía. El material aglutinante también puede mostrar una estructura microporosa o mesoporosa. Adicionalmente, puede ser ventajoso añadir aditivos adecuadamente escogidos a esta material aglutinante. Estos aditivos se pueden usar para mejorar 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 ("A1PO"). En una realización preferida, el aditivo adicional es una zeolita. También se pueden incorporar en la matriz otros aditivos, tales como metales u otros materiales de elevada capacidad de adsorción calorífica y elevada conductividad calorífica, para ayudar en la captura y transferencia de al menos una porción del calor que se genera durante la etapa o etapas de adsorción exotérmicas del procedimiento de adsorción por variación, acortando de ese modo la duración del procedimiento cíclico, incrementando el rendimiento, y mejorando además la eficiencia global del material de ZIF para adsorber el componente o componentes selectos.

Cuando los materiales de ZIF se incorporan con un aglutinante, el material adsorbente se puede formular en formas geométricas óptimas, o se puede aplicar sobre sustratos soporte que mejoran adicionalmente la durabilidad del adsorbente y la velocidad a la que los componentes que se adsorben seleccionados se ponen en contacto con los sitios de adsorción del material de ZIF. Los ejemplos no limitantes incluyen perlas, extrusados, peletes formados, lechos estructurados, monolitos y fibras huecas, así como revestimientos aplicados a placas o fibras de estructura monolítica o fibras huecas. Dependiendo de la situación específica, la composición de la corriente de entrada, así como las composiciones de la corriente de producto, las condiciones del procedimiento y el diseño del equipo para el procedimiento de la presente invención, ciertas estructuras y/o composiciones de matriz pueden proporcionar eficiencias de separación y/o selectividades mejoradas para el procedimiento global.

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 los 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.

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 hidrocarburo (por ejemplo, metano, etileno, etano, o propileno) de hidrógeno, H<sub>2</sub>, 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 o compuestos de hidrocarburo con respecto a H<sub>2</sub>. 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 hidrocarburo con respecto a  $H_2$  mejora el gradiente de concentración para el compuesto de hidrocarburo 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 hidrocarburo con respecto a  $H_2$  a través de la membrana, dando como resultado una recuperación mejorada de  $H_2$  en la corriente de retenido del procedimiento de membrana.

En esta realización de la presente invención, una corriente de alimentación de procedimiento, que comprende un compuesto de hidrocarburo e hidrógeno,  $H_2$ , entra en contacto con un primer lado de una membrana que contiene ZIF, y al menos una porción de la corriente de alimentación de 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 pobre en  $H_2$ ") se obtiene del segundo lado de la membrana, y la corriente de permeado así obtenida tiene un menor % en moles de  $H_2$  que la corriente de alimentación de procedimiento. Las expresiones equivalentes "corriente de alimentación de 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  $H_2$ ") del primer lado de la membrana, que tiene un % en moles de  $H_2$  mayor que la corriente de alimentación de 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 28 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  $H_2$  y al menos un componente hidrocarbonado (o "compuesto de hidrocarburo"), 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 hidrocarbonado con respecto a  $H_2$  mayor que 5. Aquí, el componente hidrocarbonado es adsorbido preferentemente por el material de ZIF en la membrana selectiva con respecto a  $H_2$ . Aquí, una corriente (215) rica en  $H_2$  se extrae continuamente como un "retenido" de la unidad (205) de separación por membrana, en la que la corriente (215) rica en  $H_2$  tiene un contenido de  $H_2$  en % en moles mayor que la corriente (201) de alimentación del procedimiento. Una corriente (220) pobre en  $H_2$ , 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) pobre en  $H_2$  tiene un contenido de  $H_2$  en % en moles menor que la corriente (201) de alimentación del procedimiento. En una realización preferida, la corriente (220) pobre en  $H_2$  también tiene un contenido del componente hidrocarbonado 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 pobre en  $H_2$  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 pobre en  $H_2$  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 un al menos un componente hidrocarbonado con respecto a  $H_2$  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-8, ZIF-11, ZIF-1, ZIF-7, y ZIF-9. En una realización más preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención se selecciona de ZIF-8, ZIF-11, y ZIF-1. En una realización más preferida de la presente invención, el

material de ZIF utilizado en la presente invención es ZIF-8.

En realizaciones más preferidas, como se describe anteriormente, el componente hidrocarbonado en la corriente de alimentación de procedimiento para el procedimiento de separación por membrana se selecciona de metano (CH<sub>4</sub>), 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 incluso más preferida, el componente hidrocarbonado es etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). En otra realización incluso más preferida, el componente hidrocarbonado es etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). En la realización más preferida, el componente hidrocarbonado es metano (CH<sub>4</sub>).

Las membranas utilizadas en realizaciones de la presente invención pueden ser asimétricas, y pueden comprender varias capas de materiales diferentes. Para mejorar las características de transferencia de masa de estas estructuras de membranas asimétricas, una o más de estas capas puede ser un material poroso. Una capa selectiva delgada proporciona la mayor parte de la selectividad molecular en la estructura de membrana asimétrica, y, en una realización preferida, esta capa selectiva contiene el material de ZIF. En el lado de la alimentación, las moléculas son adsorbidas selectivamente en la capa selectiva, y en el lado del permeado las moléculas son desorbidas. La capa selectiva que contiene ZIF puede incluir opcionalmente otros materiales. Uno de los materiales que puede estar presente en la capa que contiene ZIF es un polímero. Cuando la capa que contiene ZIF contiene más de 10% en volumen de otro material, la capa selectiva se denomina una matriz mixta. Para mitigar el efecto de cualesquiera defectos u orificios en la capa selectiva, se puede incorporar en la estructura de membrana un revestimiento de reparación o capa de reparación.

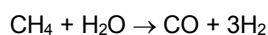
La membrana que contiene ZIF será típicamente parte de un módulo de membrana que incluye un alojamiento de presión. Los ejemplos no limitantes de estructuras de membrana que contienen ZIF, que se pueden incorporar en el módulo de membrana, son estructuras de membrana de fibra hueca, estructuras de membrana de láminas planas, y estructuras de membrana monolíticas. El módulo de membrana contendrá típicamente cierres herméticos para aislar las zonas de retenido y de permeado del módulo, y para evitar la derivación del flujo o la contaminación cruzada de la corriente o corrientes de retenido 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 hidrógeno, H<sub>2</sub>, de hidrocarburos, preferiblemente en, pero no limitada a, una corriente de fase gaseosa.

Una de tal aplicación general es la purificación de una corriente de gas de hidrógeno suministrada o generada. En las industrias de la refinería del petróleo y petroquímica, el manejo de las corrientes de gas de hidrógeno es una de las actividades más importantes e integradas en el procedimiento global para refinar combustibles del petróleo y la producción de productos petroquímicos e intermedios. Muchos de estos procedimientos específicos se basan en volúmenes muy significativos de hidrógeno para funcionalidad. En la mayoría de los casos, la corriente de hidrógeno debe tener una pureza de hidrógeno significativa y muy elevada (típicamente de alrededor de 80 a 99+ % en moles de hidrógeno) a fin de que el procedimiento funcione apropiadamente o al menos funcione eficientemente. Como tal, mientras que se produce algo de hidrógeno como un subproducto en procedimientos del petróleo y petroquímicos para uso, frecuentemente, el hidrógeno adicional se debe sintetizar o suministrar de otro modo desde una fuente exterior a los procedimientos de refinería del petróleo y petroquímica. En cualquier caso, frecuentemente al menos una porción de esta corriente que contiene hidrógeno comprende contaminantes, incluyendo hidrocarburos, y la corriente se debe purificar, o se purifica beneficiosamente, para uso posterior en procedimientos de refinería de petróleo y petroquímica que requieren un hidrógeno de alta pureza.

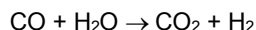
Uno de tales procedimientos habituales en la industria para producir hidrógeno es vía un procedimiento de reformado por vapor, que implica la conversión de metano (y otros hidrocarburos en el gas natural) en hidrógeno y monóxido de carbono mediante reacción con vapor sobre un catalizador adecuado, preferiblemente un catalizador a base de níquel. Sin embargo, se debería observar que aunque el procedimiento real produce una corriente de producto de hidrógeno de elevado contenido, esta corriente de producto contiene "compuestos contaminantes", incluyendo, pero sin limitarse a, metano y compuestos de hidrocarburos de peso de carbono superior, que necesitan ser eliminados a fin de mejorar la pureza del hidrógeno de la corriente. El reformado por vapor implica generalmente las siguientes etapas, como se ilustra para la conversión del metano:

a. El reformado implica hacer reaccionar metano con vapor a temperaturas elevadas, preferiblemente de alrededor de 850°C a alrededor de 900°C (1560°F – 1740°F) para producir un gas de síntesis (sin gas), una mezcla formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono;

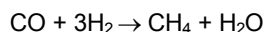


b. Una reacción de desplazamiento, típicamente denominada como reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), en la que el monóxido de carbono que se produce en la primera reacción se hace reaccionar con vapor sobre un catalizador para formar hidrógeno y dióxido de carbono. Esta etapa se realiza habitualmente en dos etapas que consisten en un desplazamiento de alta temperatura y un desplazamiento de baja temperatura. El desplazamiento de alta temperatura se lleva a cabo típicamente a alrededor de 350°C

(662°F), y el desplazamiento de baja temperatura a alrededor de 190°C a 210°C (374°F – 410°F).



5 c. El hidrógeno producido a partir del reformado del metano por vapor incluye típicamente pequeñas cantidades de monóxido de carbono, dióxido de carbono, y sulfuro de hidrógeno como impurezas, y, dependiendo de su uso pretendido, puede requerir una purificación adicional. Las etapas principales para la purificación es la metanación, que comprende una reacción exotérmica, catalítica de lecho fijo, de CO y CO<sub>2</sub> con hidrógeno a temperaturas de alrededor de 700°F a alrededor de 800°F sobre un catalizador de níquel sobre alúmina.



Los procedimientos de adsorción por variación y de separación por membrana de la presente invención se pueden utilizar para mejorar la pureza del hidrógeno de una corriente de gas que contiene hidrógeno producida mediante un procedimiento de reformado por vapor. En un procedimiento de adsorción por variación de la presente invención, una corriente de alimentación que contiene hidrógeno, producida mediante un procedimiento de reformado por vapor, se envía hasta una unidad de adsorción por variación de la presente invención que comprende un material de  
15 armazón de imidazolato zeolítico ("ZIF"), en el que la corriente se separa en al menos una corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> y una corriente desorbida pobre en H<sub>2</sub>. Aquí, la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> tiene una concentración en % en moles de hidrógeno mayor que la corriente de alimentación que contiene hidrógeno. La corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> producida mediante el procedimiento actual se puede utilizar posteriormente entonces como una corriente de  
20 alimentación de gas mejorada hacia unidades de hidroprocesamiento o de procesamiento químico en una refinería de petróleo o petroquímica.

Como se explica, estas corrientes de gas que contienen hidrógeno se producen a menudo por un fabricante central vía una variedad de procedimientos, y las corrientes de gas que contienen hidrógeno son compradas por refinerías de petróleo y petroquímicas. Por lo tanto, en una realización preferida similar, se utiliza un procedimiento de  
25 adsorción por variación de la presente invención de una manera similar para producir una corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> a partir de al menos una porción de la corriente de gas que contiene hidrógeno adquirida.

En una realización preferida de la presente invención, la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 27, comprende hidrógeno procedente de un procedimiento de reformado por vapor, e hidrocarburos, en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de  
30 alimentación de procedimiento se separa selectivamente de los componentes hidrocarbonados en la corriente de alimentación de procedimiento. En otra realización preferida de la presente invención, la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante el procedimiento de separación por membrana de la Figura 28, comprende hidrógeno procedente de un procedimiento de reformado por vapor, e hidrocarburos, en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación de procedimiento se separa selectivamente de los componentes  
35 hidrocarbonados en la corriente de alimentación de procedimiento. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 70% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento. Más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 80% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento, e incluso más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 85% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento.

Adicionalmente, el hidrógeno se puede producir interno a una refinería de petróleo vía un procedimiento de reformado catalítico. En el procedimiento de reformado catalítico, los hidrocarburos, preferiblemente en los intervalos de destilado a combustible nafta, se ponen en contacto con un catalizador de reformado, a temperaturas elevadas en presencia de hidrógeno. Estos procedimientos pueden ser típicamente de lecho fijo o las variedades de lecho  
40 continuo. Los procedimientos de reformado catalítico usan típicamente un catalizador que contiene platino, que se utiliza para mejorar el octano de las corrientes de alimentación de hidrocarburos vía reacciones de deshidrogenación. Estos procedimientos de reformado catalítico son conocidos por los expertos de pericia en la técnica.

Aunque el procedimiento de reformado catalítico es un productor neto de hidrógeno, la pureza del hidrógeno producido es típicamente considerablemente menor que la preferida para una operación óptima. Una porción de la corriente que contiene hidrógeno producida mediante el procedimiento de reformado catalítico se vuelve a reciclar a presión al procedimiento de reformado catalítico. El objeto de devolver parte del hidrógeno producido neto para el procedimiento es ayudar en la cinética del procedimiento, así como prevenir la coquización excesiva de los catalizadores del reformado de platino. Cuanto mayor es la pureza de la corriente reciclada que contiene hidrógeno, menor es el volumen total de la corriente de reciclaje requerida que contiene hidrógeno en el procedimiento. Esto da  
50 como resultado ahorros de energía significativos, así como permite mayores tasas de producción a partir de un conjunto dado de equipo de refinería. En una realización preferida, se utiliza un procedimiento de adsorción por  
55

variación o de separación por membrana de la presente invención en la corriente de reciclaje que contiene hidrógeno del procedimiento de reformado catalítico, en el que se produce una corriente de efluente rica en H<sub>2</sub>, y al menos una porción de la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> se vuelve a reciclar al procedimiento de reformado catalítico. En otra realización, al menos una porción de la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> producida mediante los procedimientos de la presente invención se exporta desde el procedimiento de reformado catalítico como una corriente que contiene hidrógeno producida neta.

En una realización preferida de la presente invención, la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 27, comprende hidrógeno procedente de un procedimiento de reformado catalítico, e hidrocarburos, en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación de procedimiento se separa selectivamente de los componentes hidrocarbonados en la corriente de alimentación de procedimiento. En otra realización preferida de la presente invención, la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante el procedimiento de separación por membrana de la Figura 28, comprende hidrógeno procedente de un procedimiento de reformado catalítico, e hidrocarburos, en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación de procedimiento se separa selectivamente de los componentes hidrocarbonados en la corriente de alimentación de procedimiento, y al menos una porción de la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> se recicla nuevamente al procedimiento de reformado catalítico. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 70% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento. Más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 80% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento, e incluso más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 85% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento.

También se pueden utilizar preferiblemente realizaciones de la presente invención para purificar corrientes de alimentación que contienen hidrógeno a diversas unidades de hidroprocesamiento que consumen hidrógeno, utilizadas en la refinería. Como se usa aquí, el término "hidroprocesamiento" se define como cualquier procedimiento de refinado del petróleo que es un consumidor neto de hidrógeno, en el que un catalizador se pone en contacto con una corriente de alimentación que contiene hidrocarburo en presencia de hidrógeno, dando como resultado de ese modo una corriente de producto que contiene hidrocarburo que tiene una distribución de compuestos de hidrocarburo molecular composicional diferente de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburo. Tales unidades de hidroprocesamiento incluyen, pero no se limitan a, unidades de hidrodesulfuración, hidrocrqueo, hidroisomerización, e hidrogenación. Estos procedimientos de refinado generales son bien conocidos por aquellos de pericia en la técnica.

En estos procedimientos, una corriente que contiene hidrocarburo se alimenta a la unidad de hidroprocesamiento, donde entra en contacto con un catalizador de hidroprocesamiento en un reactor de hidroprocesamiento en presencia de una corriente de alimentación que contiene hidrógeno. Una corriente de producto de la unidad de hidroprocesamiento se elimina del procedimiento y se separa en una corriente de producto hidrotratada y una corriente de producto que contiene hidrógeno. Preferiblemente, al menos una porción de la corriente de producto que contiene hidrógeno se recicla nuevamente a la unidad de hidroprocesamiento (o más correctamente, se recicla de nuevo al reactor de hidroprocesamiento). Sin embargo, esta corriente de producto que contiene hidrógeno reciclada posee una concentración de hidrógeno típicamente por debajo de la óptima para la unidad de hidroprocesamiento. La corriente de producto que contiene hidrógeno contiene hidrocarburos que contaminan de forma indeseable y diluyen la pureza del hidrógeno de la corriente de producto que contiene hidrógeno.

En una realización preferida, el procedimiento de adsorción por variación de la presente invención se utiliza para incrementar la concentración de hidrógeno de al menos una porción de la corriente de producto que contiene hidrógeno antes de reciclar la corriente de producto que contiene hidrógeno nuevamente a la unidad o reactor de hidroprocesamiento. Aquí, al menos una porción de la corriente de producto que contiene hidrógeno para una unidad de hidroprocesamiento se envía a una unidad de adsorción por variación de la presente invención que comprende un material de armazón de imidazolato zeolítico ("ZIF"), en la que la corriente se separa en al menos una corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> y una corriente desorbida pobre en H<sub>2</sub>. Aquí, la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> tiene una concentración en % en moles de hidrógeno mayor que la corriente de alimentación de producto que contiene hidrógeno al procedimiento de adsorción por variación. Al menos una porción de esta corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> se devuelve adicionalmente (o "recicla") al reactor de hidroprocesamiento, dando como resultado de ese modo comportamiento mejorado de la unidad de hidroprocesamiento. Este comportamiento mejorado se puede manifestar en un beneficio de producto hidroprocesado mejorado, una mayor producción de la unidad de hidroprocesamiento, menores costes energéticos, y/o menores costes de equipo, dependiendo del diseño de la unidad y de cómo se incorpora la presente invención en la operación de la unidad global. Con el conocimiento de la presente invención, la manera en la que implementar la presente invención a fin de obtener los beneficios particulares descritos es bien conocida por aquellos de pericia en la técnica.

También se debería señalar que aunque la pureza del hidrógeno en una unidad de hidroprocesamiento también se puede mejorar mejorando la pureza del hidrógeno en la corriente de producto que contiene hidrógeno utilizada como gas de reciclado, de forma similar la pureza en la unidad de hidroprocesamiento también se puede mejorar mejorando la pureza del hidrógeno en la corriente de alimentación que contiene hidrógeno. En esta realización, al

menos una porción de la corriente de alimentación que contiene hidrógeno para una unidad de hidroprocesamiento se envía a una unidad de adsorción por variación de la presente invención que comprende un material de armazón de imidazolato zeolítico ("ZIF"), en la que la corriente se separa en al menos una corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> y una corriente desorbida pobre en H<sub>2</sub>. Aquí, la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> tiene una concentración en % en moles de hidrógeno mayor que la corriente de alimentación de producto que contiene hidrógeno al procedimiento de adsorción por variación. Al menos una porción de esta corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> se envía nuevamente a la unidad de hidroprocesamiento (o más correctamente, al reactor de hidroprocesamiento) dando como resultado beneficios mejorados similares a los descritos anteriormente para tratar la corriente de producto que contiene hidrógeno, mediante una porción de la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> que se recicla entonces nuevamente al reactor de hidroprocesamiento.

En una realización preferida de la presente invención, la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 27, comprende hidrógeno procedente de un reactor de hidroprocesamiento, e hidrocarburos, en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación de procedimiento se separa selectivamente de los componentes hidrocarbonados en la corriente de alimentación de procedimiento. En otra realización preferida de la presente invención, la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante el procedimiento de separación por membrana de la Figura 28, comprende hidrógeno procedente de un reactor de hidroprocesamiento, e hidrocarburos, en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación de procedimiento se separa selectivamente de los componentes hidrocarbonados en la corriente de alimentación de procedimiento, y al menos una porción de la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> se recicla nuevamente al reactor de hidroprocesamiento. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 70% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento. Más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 80% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento, e incluso más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 85% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento.

En otra realización preferida, el procedimiento de adsorción por variación de la presente invención se utiliza para recuperar una corriente enriquecida en hidrógeno a partir de una corriente de gas de combustible. El gas de combustible comprende gases ligeros (predominantemente hidrógeno, hidrocarburos de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, y otros compuestos contaminantes) que se producen mediante procedimientos de refinería. Estos gases ligeros son capturados y almacenados generalmente a presiones bastante bajas (generalmente alrededor de 20 a 100 psig), y se usan principalmente como equipo de refinería de combustible, tal como para encender calentadores y/o calderas, utilizados en los procedimientos de refinería. Estas corrientes de gas de combustible son bien conocidas por aquellos de pericia en la técnica. Aunque los hidrocarburos ligeros no tienen un valor incremental elevado con respecto a ser utilizados como una fuente de combustible, el hidrógeno sí tiene un valor incremental elevado con respecto a ser utilizado como una fuente de combustible, puesto que es valioso en muchos de los procedimientos de hidroprocesamiento descritos anteriormente. El problema es que debido a su bajo valor de BTU, el hidrógeno no es una fuente de combustible deseable en comparación con los hidrocarburos en la corriente, y por lo tanto existe una razón económica significativa para recuperar una corriente de componente rico en hidrógeno a partir del gas de combustible de refinería.

En esta realización, al menos una porción del gas de combustible que contiene hidrógeno se envía a una unidad de adsorción por variación de la presente invención que comprende un material de armazón de imidazolato zeolítico ("ZIF"), en la que la corriente se separa en al menos una corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> y una corriente desorbida pobre en H<sub>2</sub>. Aquí, la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> tiene una concentración en % en moles de hidrógeno mayor que la corriente de producto que contiene hidrógeno. La corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> se puede utilizar entonces en procedimientos tales como los enunciados anteriormente, que requieren hidrógeno de alta pureza para operar. Típicamente, la corriente desorbida pobre en H<sub>2</sub> contendrá la mayoría de los hidrocarburos que están en la corriente de alimentación de gas de combustible, y se puede devolver para uso como un gas de combustible.

En una realización preferida de la presente invención, la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 27, comprende un gas de combustible de refinería que contiene hidrógeno, e hidrocarburos, en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación de procedimiento se separa selectivamente de los componentes hidrocarbonados en la corriente de alimentación de procedimiento. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 70% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento. Más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 80% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento, e incluso más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 85% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación de procedimiento.

Aún otra realización del procedimiento preferida de la actual invención es utilizar una unidad de PSA, TSA, o similar que contiene un material de ZIF, como se describe aquí, para la eliminación de hidrógeno procedente de la corriente de producto de craqueadores con vapor producida por una unidad de craqueo por vapor de etileno o propileno. Una "unidad de craqueo por vapor" como se describe es una unidad de procesamiento petroquímica en la que se craquea una corriente de hidrocarburo, que comprende hidrocarburos de C<sub>2</sub> y más pesados, a temperaturas

típicamente por encima de alrededor de 800°F (427°C) en presencia de vapor y la ausencia sustancial de hidrógeno adicional para producir una corriente de producto que contiene alquenos. Preferiblemente, estos alquenos son etileno y/o propileno. En estos procedimientos de craqueo por vapor, se produce hidrógeno, y es un “contaminante” en la corriente de producto rica en alquenos. La mayoría del hidrógeno en esta corriente de producto necesita ser eliminado a fin de purificar el producto alquénico producido.

En esta realización, al menos una porción del producto del craqueador por vapor que contiene hidrógeno se envía a una unidad de adsorción por variación de la presente invención que comprende un material de armazón de imidazolato zeolítico (“ZIF”), en la que la corriente de producto del craqueador por vapor se separa en al menos una corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> y una corriente desorbida pobre en H<sub>2</sub>. Aquí, la corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> tiene una concentración en % en moles de hidrógeno mayor que la corriente de producto de craqueador por vapor. La corriente de efluente rica en H<sub>2</sub> se puede utilizar entonces en otros procedimientos de refinado petroquímico o del petróleo que requieran una corriente que contiene hidrógeno. La corriente pobre en H<sub>2</sub> se desorbe del adsorbente que contiene ZIF produciendo una corriente de producto alquénico de pureza mejorada.

Esta realización de la presente invención se ilustra mediante la configuración de la Figura 27, en la que la corriente (101) de alimentación de procedimiento, como se ejemplifica mediante los procedimientos por variación (PSA o TSA) de la Figura 27, comprende una corriente de producto de craqueador por vapor que contiene hidrógeno y alquenos de C<sub>2+</sub> (tales como etileno y/o propileno), en la que el H<sub>2</sub> en la corriente de producto de craqueador por vapor se separa selectivamente de los componentes alquénicos presentes en la corriente de producto de craqueador por vapor. En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 70% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de producto de craqueador por vapor. Más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 80% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de producto de craqueador por vapor, e incluso más preferiblemente, la corriente (110) rica en H<sub>2</sub> contiene al menos 85% en moles del H<sub>2</sub> presente en la corriente de producto de craqueador por vapor.

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 que comprenden ciertos ZIFs. Se ha descubierto aquí que algunos de los materiales de ZIF muestran una característica valiosa en el diseño y operación de procedimientos de PSA, así como una elevada relación de carga adsorbente para componentes hidrocarbonados con respecto a H<sub>2</sub>.

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. Como se puede observar mediante las cargas de hidrógeno e hidrocarburo, en particular para ZIF-1, ZIF-11 y ZIF-8 mostrados en las Figuras 20, 23 y 26, respectivamente, los materiales de ZIF como se usan en la presente invención tienen cargas significativas para hidrocarburos, mientras que las cargas adsorbentes para hidrógeno son virtualmente no existentes en condiciones esencialmente atmosféricas. Esto demuestra claramente su idoneidad para la separación a baja presión de hidrógeno de las corrientes contaminadas con hidrocarburos. 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 tal separación sustancial de hidrógeno de los compuestos de hidrocarburo es muy atractiva, especialmente en procedimientos tales como la recuperación de gas de combustible de refinería o de gas de desecho, en la que las corrientes del procedimiento pueden estar disponibles a presiones relativamente bajas.

Con respecto a cargas elevadas a bajas presiones, por ejemplo, la muestra de ZIF-8 del Ejemplo 5 y su carga de adsorción correspondiente a 301 K y 106,6 kPa del Ejemplo 10 muestran una capacidad para metano, de alrededor de 0,74 mmoles/g de metano a estas condiciones de presión y temperatura sustancialmente atmosféricas (véase la Figura 26). Para los hidrocarburos de C<sub>2</sub>, la capacidad para ZIF-8 es alrededor de 1,0 mmoles/g a estas condiciones de presión y temperatura sustancialmente atmosféricas. Esta capacidad aumenta hasta alrededor de 3,5 mmoles/g a estas condiciones de presión y temperatura sustancialmente atmosféricas para los hidrocarburos de C<sub>3+</sub>. Como se explica anteriormente, los materiales de ZIF, tales como ZIF-1, ZIF-11 y ZIF-8, pueden ser materiales adsorbentes valiosos para los procedimientos de PSA, TSA, y PSA/TSA de baja presión.

Se debería observar que aunque los procedimientos de la presente invención para la separación de compuestos hidrocarbonados de H<sub>2</sub> en corrientes de alimentación de procedimiento 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 hidrocarbonados de H<sub>2</sub>, 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



5 contienen ZIF para separar un compuesto hidrocarbonado de H<sub>2</sub> en una corriente de alimentación de procedimiento que contiene ambos componentes, es deseable que el compuesto hidrocarbonado permee selectivamente a través del procedimiento de membrana que contiene ZIF, produciendo al menos una corriente de retenido rica en H<sub>2</sub>, en el que la corriente de retenido rica en H<sub>2</sub> tiene un % en moles de H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>, en el que la corriente de permeado pobre en H<sub>2</sub> tiene un % en moles 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.

10 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.

15 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.

## EJEMPLOS

20 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, que se cita aquí como la "Referencia de Park".

30 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.

### Ejemplo 1

40 En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-7. El armazón de ZIF-7 tiene una composición química de ZnL<sub>2</sub> (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).

45 En la síntesis del material de ZIF-7, se disolvieron 9,00 g de nitrato de cinc tetrahidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 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".

50 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).

55 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.

5 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).

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

15 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

20 En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-9. El armazón de ZIF-9 tiene una composición química de  $CoL_2$  (en la que L = bencimidazolato, es decir, el anión de bencimidazol) y una topología definida por los cationes de Co que es idéntica al tipo de 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).

25 En la síntesis del material de ZIF-9, se disolvieron 1,26 g de nitrato de cobalto hexahidratado ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 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".

30 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).

35 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.

40 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).

45 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 valor de 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).

50 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 14 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  $ZnL_2$  (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. Mc-Cusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Ámsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-1, se disolvieron 1,25 g de nitrato de cinc tetrahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 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 sustituyó 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  $P2_1/c$ ,  $a = 9,699$  Å,  $b = 15,185$  Å,  $c = 16,555$  Å,  $\beta = 116,9^\circ$ , mientras que el patrón de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo está indexado al mismo grupo espacial con  $a = 10,098$  Å,  $b = 14,649$  Å,  $c = 17,300$  Å,  $\beta = 119,5^\circ$ , y el patrón de ZIF-1 intercambiado con tolueno está indexado a un grupo espacial de simetría ortorrómbica  $Pnn2$ , con  $a = 15,708$  Å,  $b = 9,455$  Å,  $c = 16,969$  Å. 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,  $Pbca$ ,  $a = 9,679$  Å,  $b = 24,114$  Å,  $c = 24,450$  Å).

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 17 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) producida. La Figura 18 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  $ZnL_2$  (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 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 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".

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).

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.

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).

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

### Ejemplo 5

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).

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

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).

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.

5 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).

10 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 24 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-8 producida.

### Ejemplos 6-10

15 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 hidrógeno 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 hidrocarbonado en el equilibrio se midió a diversas presiones de adsorbato hasta 106,6 kPa. A fin de capturar cualquier comportamiento histerético potencial, para cada isoterma se midió la mitad de los puntos experimentales en el modo de adsorción (es decir, incrementando la presión desde vacío hasta la presión máxima de 106,6 kPa), y la otra mitad de los puntos experimentales se midió en el modo de desorción (es decir, disminuyendo la presión desde la presión máxima de 106,6 kPa hasta vacío). En todos los experimentos, se usó un software de ordenador LabVIEW® para ajustar, controlar y monitorizar automáticamente la secuencia de etapas seguida en cada experimento.

20 La alimentación de adsorbato se llevó al colector de alimentación desde botellas de lectura o desde tuberías de suministro domésticas que contienen gases e hidrocarburos de pureza elevada. El colector de la alimentación estaba en contacto con el adsorbente situado en el soporte de muestras de la microbáscula. La presión del adsorbato en el colector de la alimentación se controló entre vacío y 106,6 kPa mediante un sistema de medición y control de MKS® Tipo 146, que estaba conectado al ordenador vías comunicaciones 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 35 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.

Para medir las propiedades de adsorción de los ZIFs para hidrógeno como adsorbato en los Ejemplos 6-10, se siguieron las mismas etapas básicas como se describen anteriormente para los hidrocarburos, con la excepción general de que no se midieron múltiples puntos de adsorción de hidrógeno entre vacío y 106,6 kPa. En su lugar, la adsorción de hidrógeno para cada uno de los adsorbentes de ZIF en los Ejemplos 6-10 se midieron solamente a la presión de ensayo completa de 106,6 kPa. No se llevaron a cabo ensayos para medir las propiedades de desorción

de hidrógeno de los ZIFs.

### Ejemplo 6

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos de isotermas 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 de hidrocarburo 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 las isotermas de adsorción 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) en ZIF-7 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 de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en kPa. 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). 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 C<sub>2+</sub>, y por lo tanto las curvas adsorción y desorción para metano en este régimen se solapan para ZIF-7.

Para el ensayo de hidrógeno como el adsorbato en este experimento, se preparó una muestra de ZIF-7 de la misma manera como se describe anteriormente para las medidas de adsorción/desorción de hidrocarburos anteriormente. Se tomó sólo una lectura de adsorción de hidrógeno para ZIF-7 a la presión de ensayo completa de 106,6 kPa. No se llevó a cabo ninguno de los ensayos de desorción de hidrógeno para ZIF-7.

La Figura 13 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-7 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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 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 C<sub>2+</sub> a 106,6 kPa @ 301 K fueron todas mayores que aproximadamente 2,60 mmoles/g. La carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue significativamente menor a aproximadamente 0,09 mmoles/g. El hidrógeno medido adsorbido fue casi inexistente, a sólo alrededor de 0,01 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub> es aproximadamente 9,0, ilustrando una selectividad significativa del material de ZIF-7 por CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub>. Sin embargo, incluso más notablemente, en estas condiciones, las relaciones de cargas adsorbentes para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a H<sub>2</sub> son mayores que aproximadamente 260, ilustrando la selectividad sorprendentemente elevada del material de ZIF-7 por los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a H<sub>2</sub>. Estas propiedades hacen al ZIF-7 un material adecuado para uso en la presente invención.

### Ejemplo 7

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos 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.

Para el ensayo de cada adsorbato de hidrocarburo 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 14 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de esta muestra. La Figura 15 muestra las isotermas de adsorción 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) en ZIF-9 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 de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, en kPa. 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). 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 C<sub>2+</sub>, y por lo tanto las curvas adsorción y desorción para metano en este régimen se solapan para ZIF-9.

Para el ensayo de hidrógeno como el adsorbato en este experimento, se preparó una muestra de ZIF-9 de la misma manera como se describe anteriormente para las medidas de adsorción/desorción de hidrocarburos anteriormente. Se tomó sólo una lectura de adsorción de hidrógeno para ZIF-9 a la presión de ensayo completa de 106,6 kPa. No se llevó a cabo ninguno de los ensayos de desorción de hidrógeno para ZIF-9.

La Figura 16 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-9 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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 anteriormente. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, las cargas de absorción del material de ZIF-9 para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> a 106,6 kPa @ 301 K fueron todas mayores que aproximadamente 2,62 mmoles/g. La carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue significativamente menor a aproximadamente 0,08 mmoles/g. El hidrógeno medido adsorbido fue casi inexistente, a sólo alrededor de 0,02 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub> es aproximadamente 4,0, ilustrando una selectividad moderada del material de ZIF-9 por CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub>. Sin embargo, incluso más notablemente, en estas condiciones, las relaciones de cargas adsorbentes para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a H<sub>2</sub> son mayores que aproximadamente 131,0, ilustrando la selectividad sorprendentemente elevada del material de ZIF-9 por los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a H<sub>2</sub>. Esto hace al ZIF-9 un material adecuado para uso en la presente invención.

### Ejemplo 8

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos 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.

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 17 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de la muestra de ZIF-1 intercambiada con acetonitrilo.

Para el ensayo de cada adsorbato de hidrocarburo en 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 18 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de la muestra de ZIF-1 intercambiada con tolueno.

La Figura 19 muestra las isotermas 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.

Para el ensayo de hidrógeno como el adsorbato en este experimento, se preparó una muestra de ZIF-1, intercambiada con acetonitrilo, de la misma manera como se describe anteriormente para las medidas de adsorción/desorción de hidrocarburos anteriormente. Se tomó sólo una lectura de adsorción de hidrógeno para ZIF-1 a la presión de ensayo completa de 106,6 kPa. No se llevó a cabo ninguno de los ensayos de desorción de hidrógeno para ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo.

La Figura 20 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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 absorción 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 todas mayores que aproximadamente 1,73 mmoles/g. La carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue aproximadamente 0,30 mmoles/g. El hidrógeno medido adsorbido fue sólo alrededor de 0,05 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub> es aproximadamente 6,0, ilustrando una selectividad significativa del material de ZIF-1 por CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub>. Sin embargo, incluso más notablemente, en estas condiciones, las relaciones de cargas adsorbentes para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a H<sub>2</sub> fueron mayores que aproximadamente 34,6. Esto hace al ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo un material adecuado para uso en la presente invención.

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

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

Para el ensayo de cada adsorbato de hidrocarburo 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 21 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de esta muestra. La Figura 22 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.

Para el ensayo de hidrógeno como el adsorbato en este experimento, se preparó una muestra de ZIF-11 de la misma manera como se describe anteriormente para las medidas de adsorción/desorción de hidrocarburos anteriormente. Se tomó sólo una lectura de adsorción de hidrógeno para ZIF-11 a la presión de ensayo completa de 106,6 kPa. No se llevó a cabo ninguno de los ensayos de desorción de hidrógeno para ZIF-11.

La Figura 23 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-11 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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 @ 301 K fueron todas mayores que aproximadamente 1,59 mmoles/g. La carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue aproximadamente 0,43 mmoles/g. El hidrógeno medido adsorbido fue sólo alrededor de 0,08 mmoles/g. En estas condiciones, la relación de carga adsorbente para CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub> es aproximadamente 5,4, ilustrando una selectividad significativa del material de ZIF-11 por CH<sub>4</sub> con respecto a H<sub>2</sub>. Sin embargo, incluso más notablemente, en estas condiciones, las relaciones de cargas adsorbentes para los compuestos de hidrocarburos de C<sub>2+</sub> con respecto a H<sub>2</sub> fueron mayores que aproximadamente 19,9. Esto hace al ZIF-11 un material adecuado para uso en la presente invención.

#### Ejemplo 10

En este ejemplo, se llevaron a cabo experimentos 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.

Para el ensayo de cada adsorbato de hidrocarburo 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 24 se muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de esta muestra. La Figura 25 muestra las isothermas de adsorción de ZIF-8 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.

Para el ensayo de hidrógeno como el adsorbato en este experimento, se preparó una muestra de ZIF-8 de la misma manera como se describe anteriormente para las medidas de adsorción/desorción de hidrocarburos anteriormente. Se tomó sólo una lectura de adsorción de hidrógeno para ZIF-8 a la presión de ensayo completa de 106,6 kPa. No se llevó a cabo ninguno de los ensayos de desorción de hidrógeno para ZIF-8.

La Figura 26 es una gráfica de barras que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-8 para H<sub>2</sub> (hidrógeno), 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. Se debería de observar que las cargas de adsorción para 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) a presión de ensayo total se dejaron equilibrar durante 12 horas. Como se puede ver a partir de esta gráfica de barras, las cargas de adsorción del material de ZIF-8 para todos los compuestos de hidrocarburos a 106,6 kPa @ 301 K fueron todas mayores que aproximadamente 0,74 mmoles/g. El hidrógeno medido adsorbido fue casi esencialmente inexistente, a alrededor de 0,00 mmoles/g. Notablemente, en estas condiciones, la relación de carga adsorbente para todos los compuestos hidrocarbonados con respecto a H<sub>2</sub> se aproxima a infinito, ilustrando una selectividad extraordinaria del material de ZIF-8 por hidrocarburos con respecto a H<sub>2</sub>. Esto hace al ZIF-8 un material no sólo adecuado para uso en la presente invención, sino un material preferido para uso en la presente invención.



## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar H<sub>2</sub> de una corriente de alimentación de un procedimiento, que comprende:
- 5 poner en contacto un material adsorbente compuesto de material de armazón de imidazolato zeolítico con una corriente de alimentación de procedimiento que comprende H<sub>2</sub> y al menos un compuesto hidrocarbonado a una primera presión y una primera temperatura;
  - adsorber al menos una porción del compuesto hidrocarbonado en el material adsorbente;
  - 10 producir una corriente de producto rica en H<sub>2</sub>, en el que la corriente de producto rica en H<sub>2</sub> tiene una concentración de H<sub>2</sub> en % en moles mayor que la corriente de alimentación de procedimiento; y
  - 15 producir una corriente de producto pobre en H<sub>2</sub> a una segunda presión y segunda temperatura, en el que la corriente de producto pobre en H<sub>2</sub> tiene una concentración de H<sub>2</sub> en % en moles menor que la corriente de alimentación de procedimiento;
- 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, ZIF-8, ZIF-9, y ZIF-11.
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 el material de armazón de imidazolato zeolítico tiene una relación de carga adsorbente para el compuesto hidrocarbonado con respecto a H<sub>2</sub> de al menos 5, y en el que la relación de carga adsorbente para el compuesto hidrocarbonado con respecto a H<sub>2</sub> se mide a 301 K y 106,6 kPa.
4. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIF-1, ZIF-8 y ZIF-11.
5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la presión parcial del compuesto hidrocarbonado en la etapa a) es mayor que la presión parcial del compuesto hidrocarbonado en la etapa d).
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 la reivindicación 7, en el que el tiempo del ciclo es menor que alrededor de 1 minuto.
9. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto de hidrocarbonado se selecciona de 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).
10. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de producto de procedimiento de reformado por vapor, compuesta de hidrógeno y metano.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente que contiene hidrógeno, producida mediante un procedimiento de reformado catalítico.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente que contiene hidrógeno a un procedimiento de hidrotreamiento.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende un gas de combustible de refinería.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de producto de craqueador por vapor, y el compuesto hidrocarbonado se selecciona de etileno y propileno.
15. Un procedimiento para separar H<sub>2</sub> de una corriente de alimentación de 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 de procedimiento que comprende H<sub>2</sub> y al menos un compuesto hidrocarbonado a una primera presión y una primera temperatura;

5 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 H<sub>2</sub> en % en moles menor que la corriente de alimentación de procedimiento; y

c) recuperar una primera corriente de retenido;

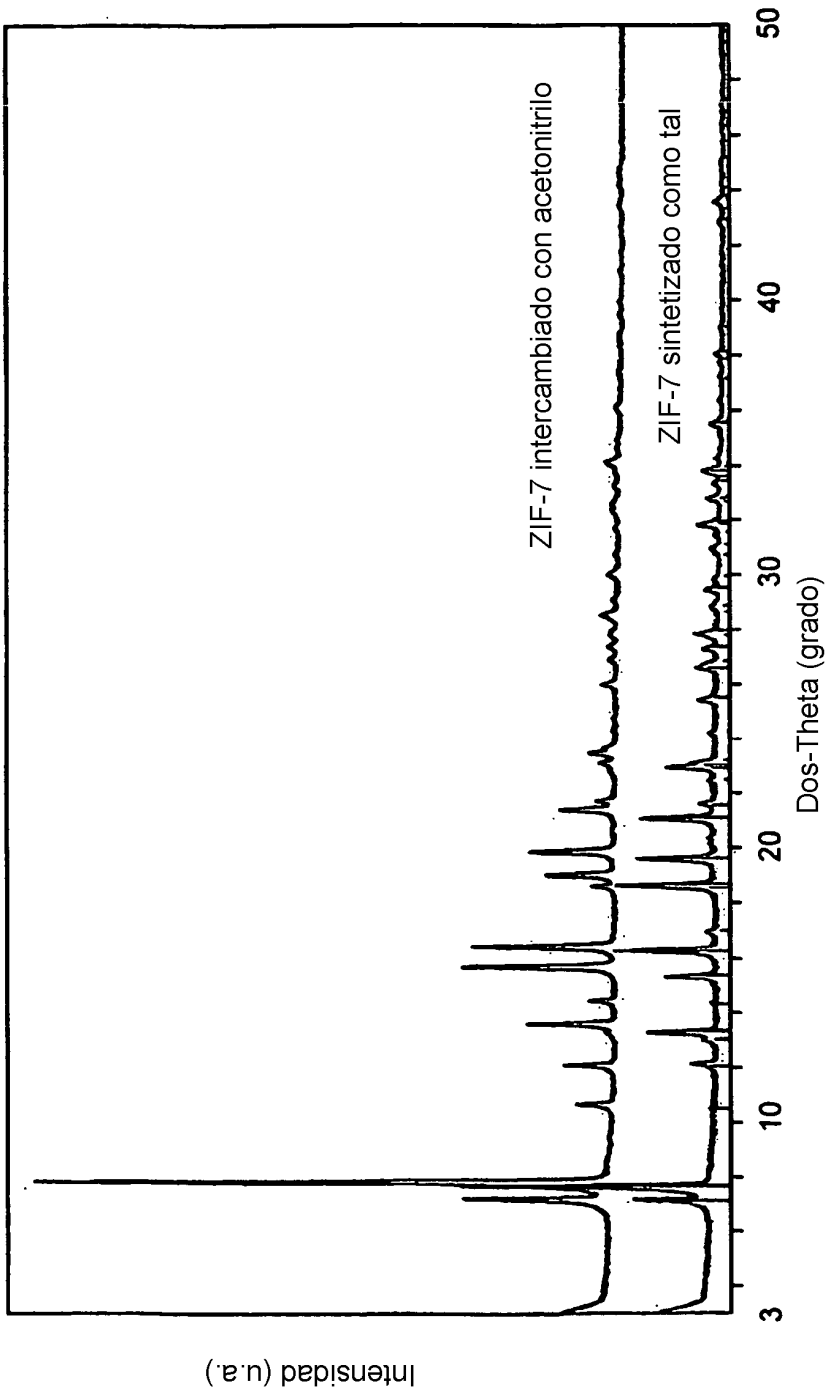
10 en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico tiene una estructura de armazón en la que cada vértice de la estructura de armazón comprende un único ión metálico, y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de armazón está enlazado mediante átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado, y en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIT-1 y ZIF-1.

16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico tiene una relación de carga adsorbente para el compuesto hidrocarbonado con respecto a H<sub>2</sub> de al menos 10.

15 17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 15-16, en el que el contenido de H<sub>2</sub> en % en moles de la primera corriente de retenido es mayor que el contenido de H<sub>2</sub> en % en moles de la corriente de alimentación de procedimiento.

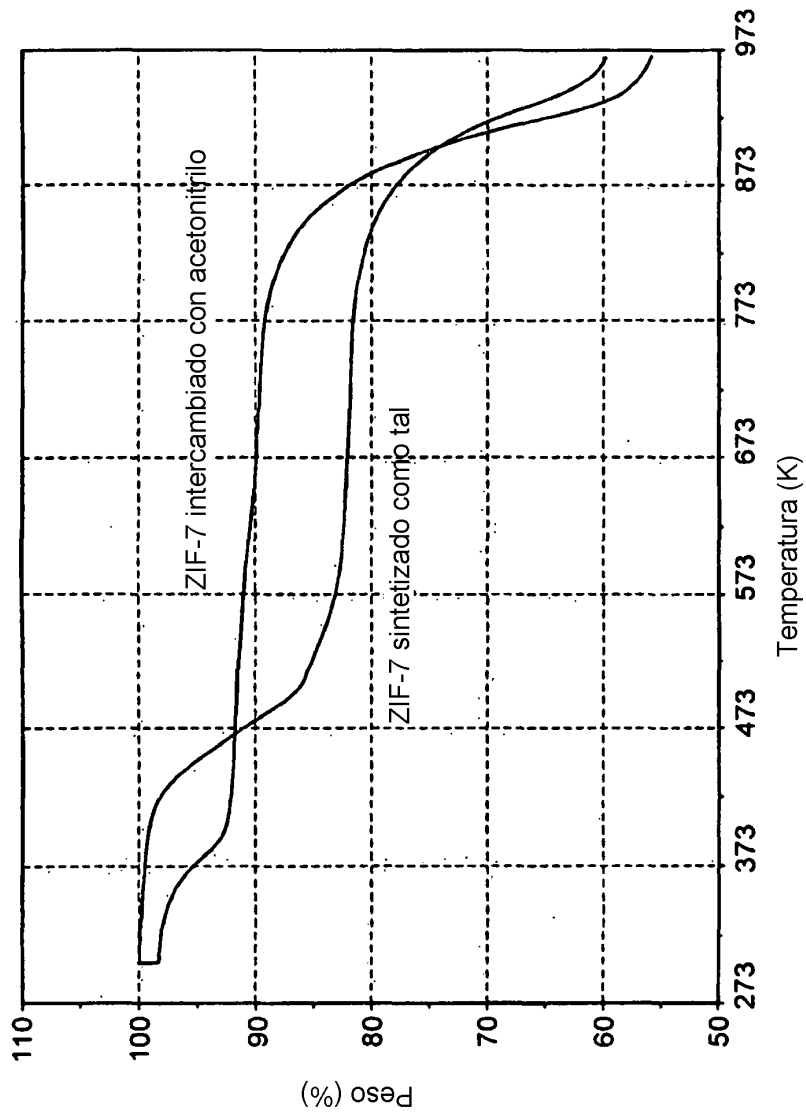
20 18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 15-17, en el que el material de armazón de imidazolato zeolítico tiene una relación de carga adsorbente para el compuesto hidrocarbonado con respecto a H<sub>2</sub> de al menos 5, y en el que la relación de carga adsorbente para el compuesto hidrocarbonado con respecto a H<sub>2</sub> se mide a 301 K y 106,6 kPa.

19. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 15-18, en el que la corriente de alimentación de procedimiento comprende una corriente de producto de procedimiento de reformado por vapor, compuesta de hidrógeno y metano.



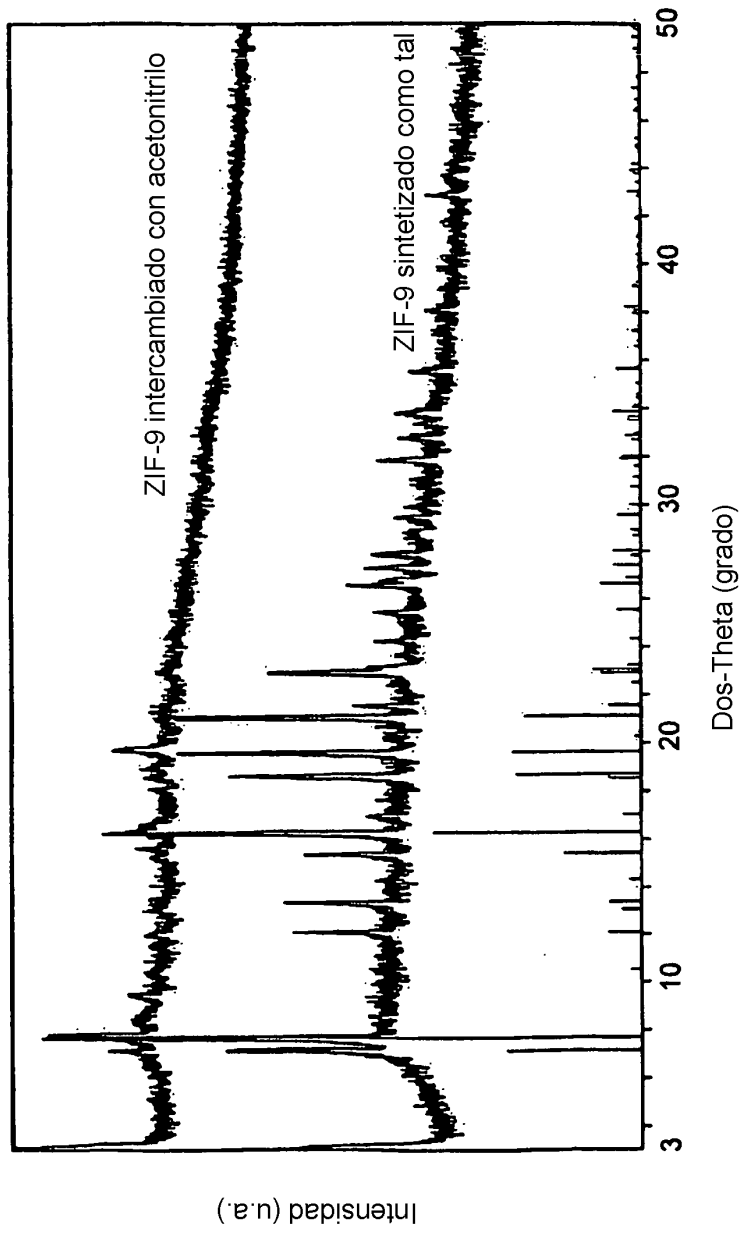
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-7

**FIG. 1**



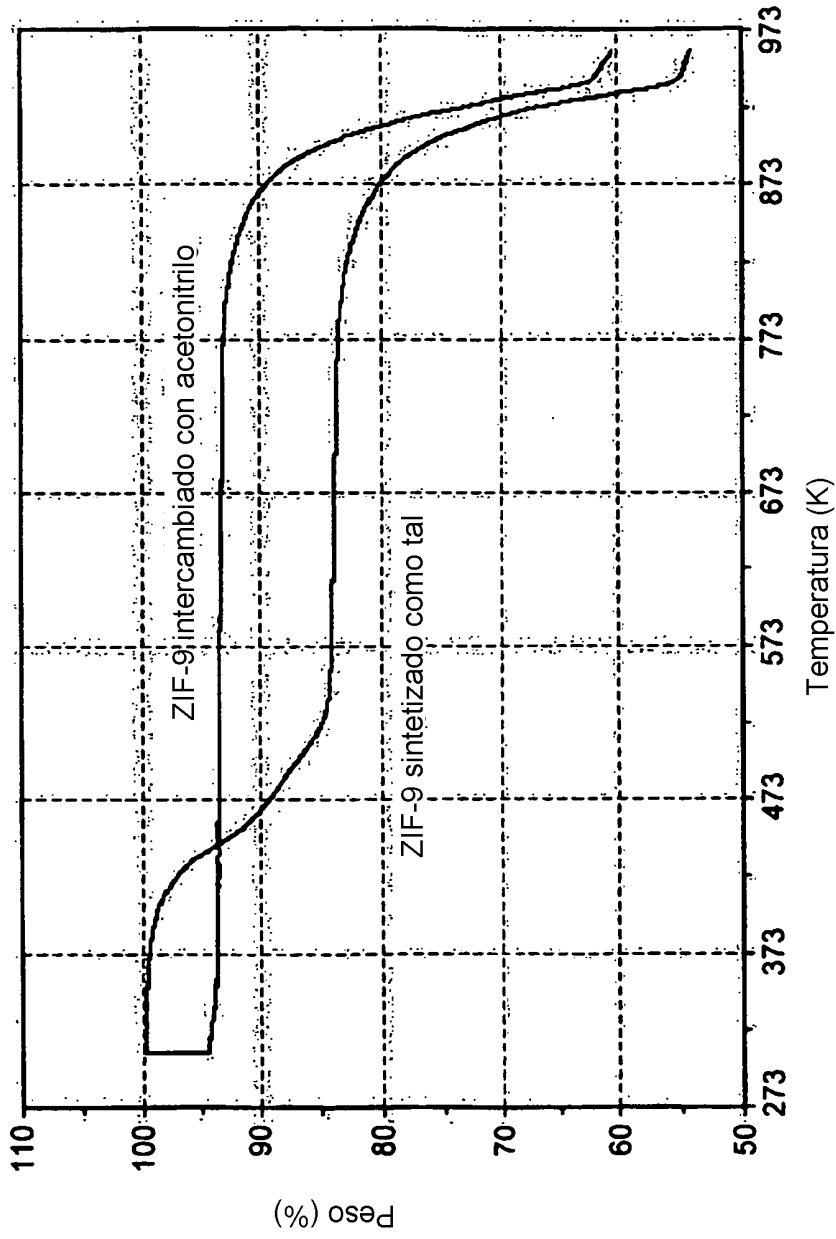
Análisis Termogravimétricos de ZIF-7

**FIG. 2**



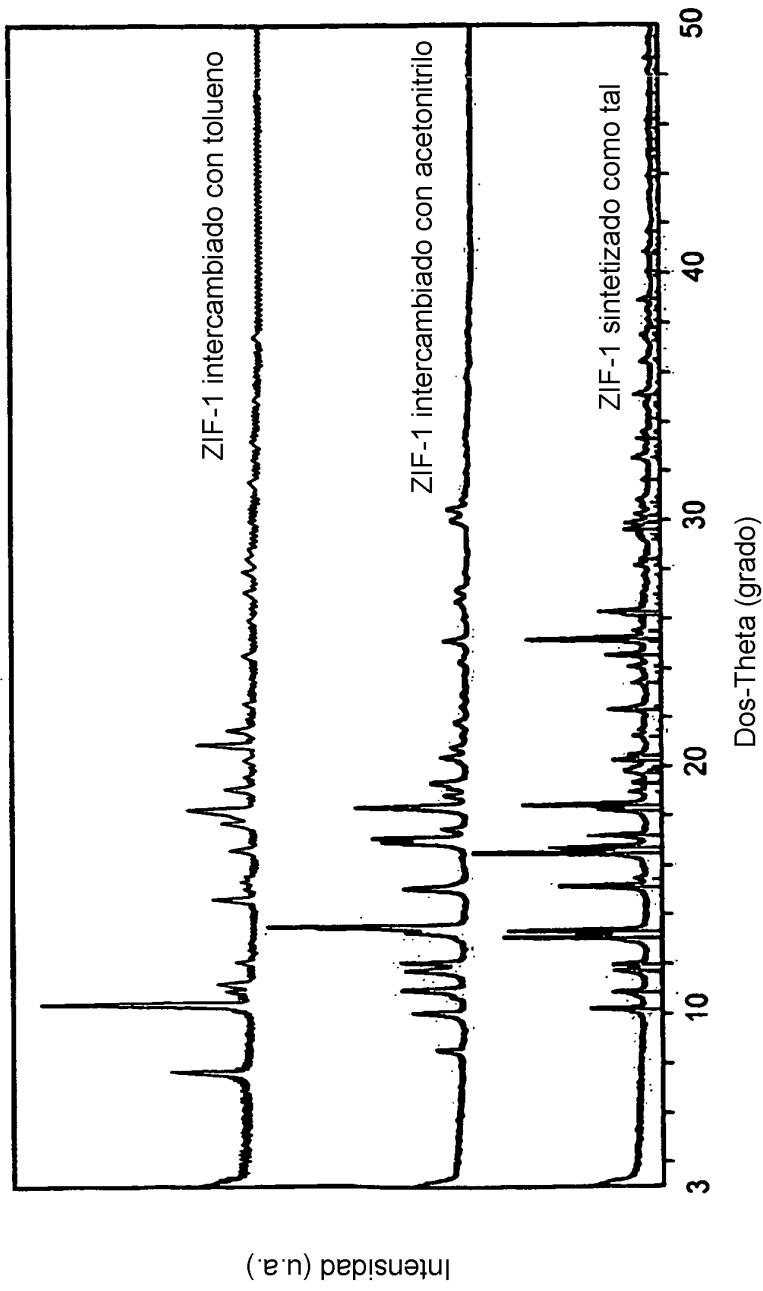
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-9

**FIG. 3**



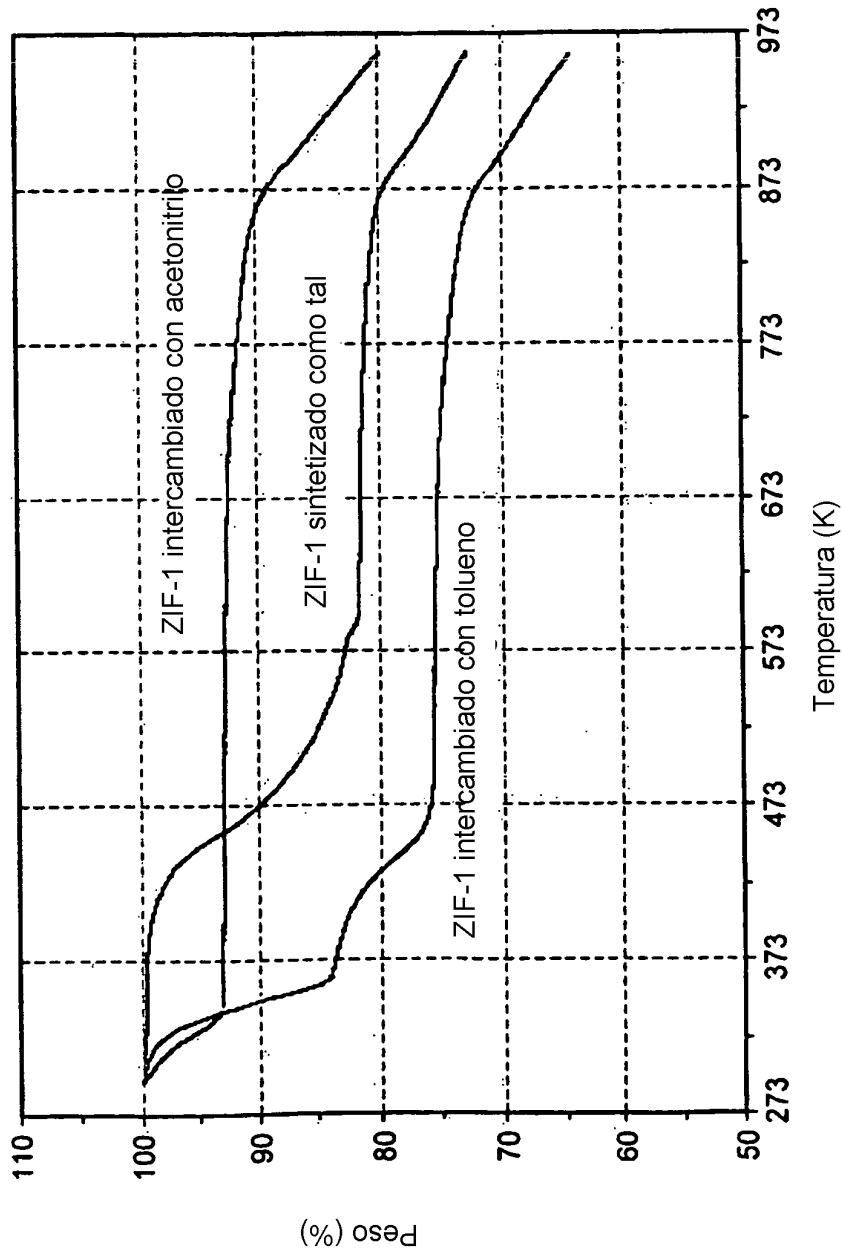
Análisis Termogravimétricos de ZIF-9

**FIG. 4**



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

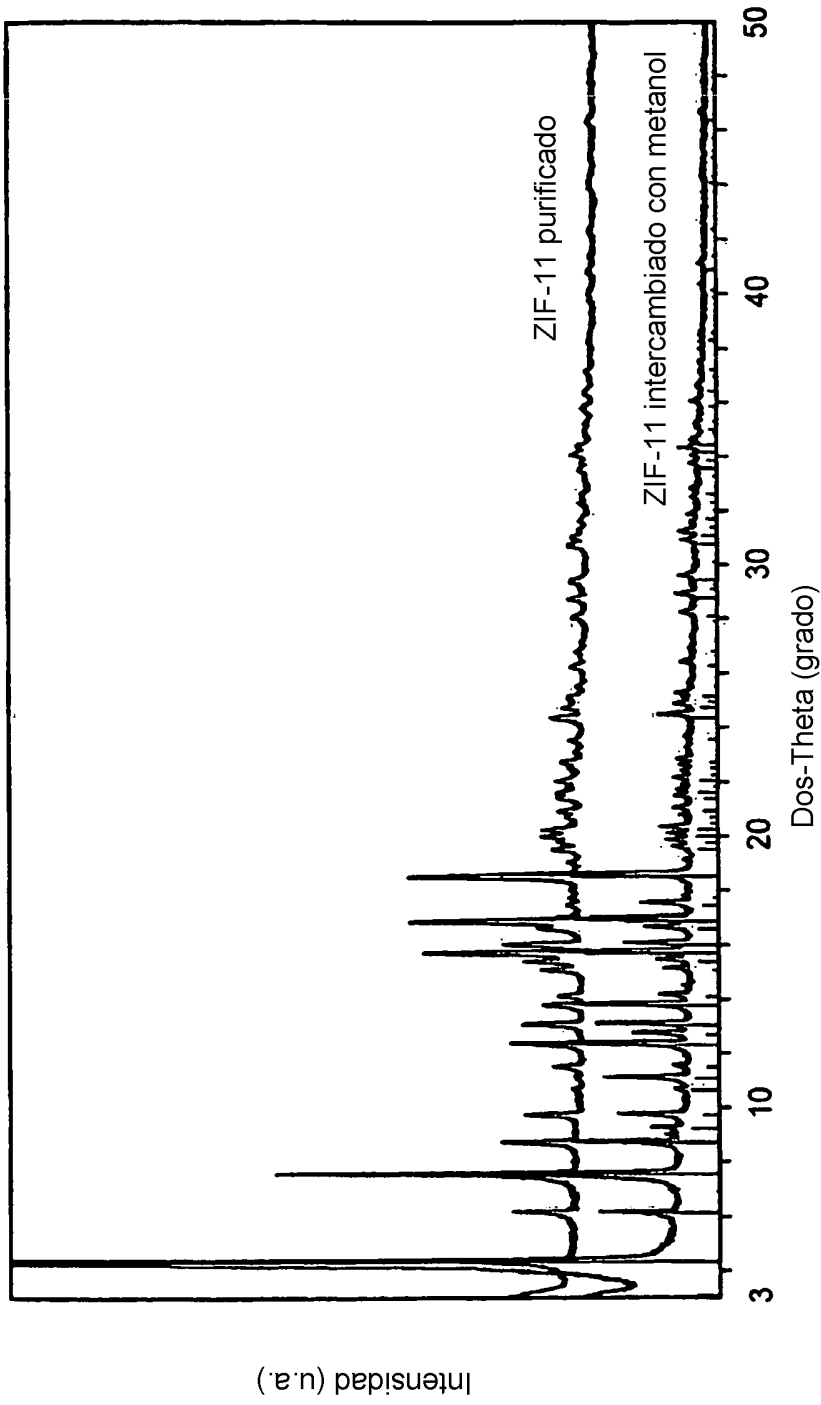
**FIG. 5**



Análisis Termogravimétricos de ZIF-1

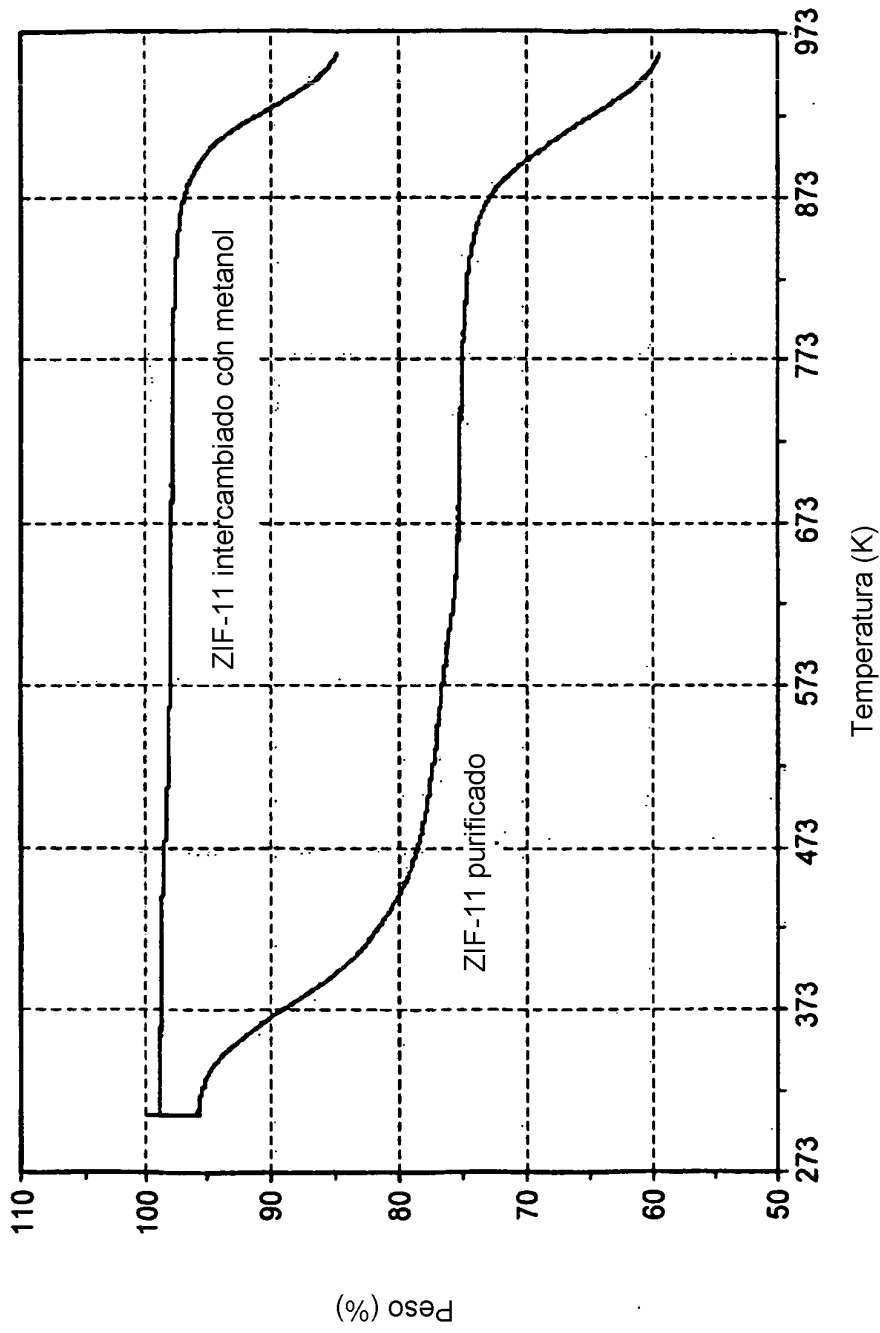
**FIG. 6**





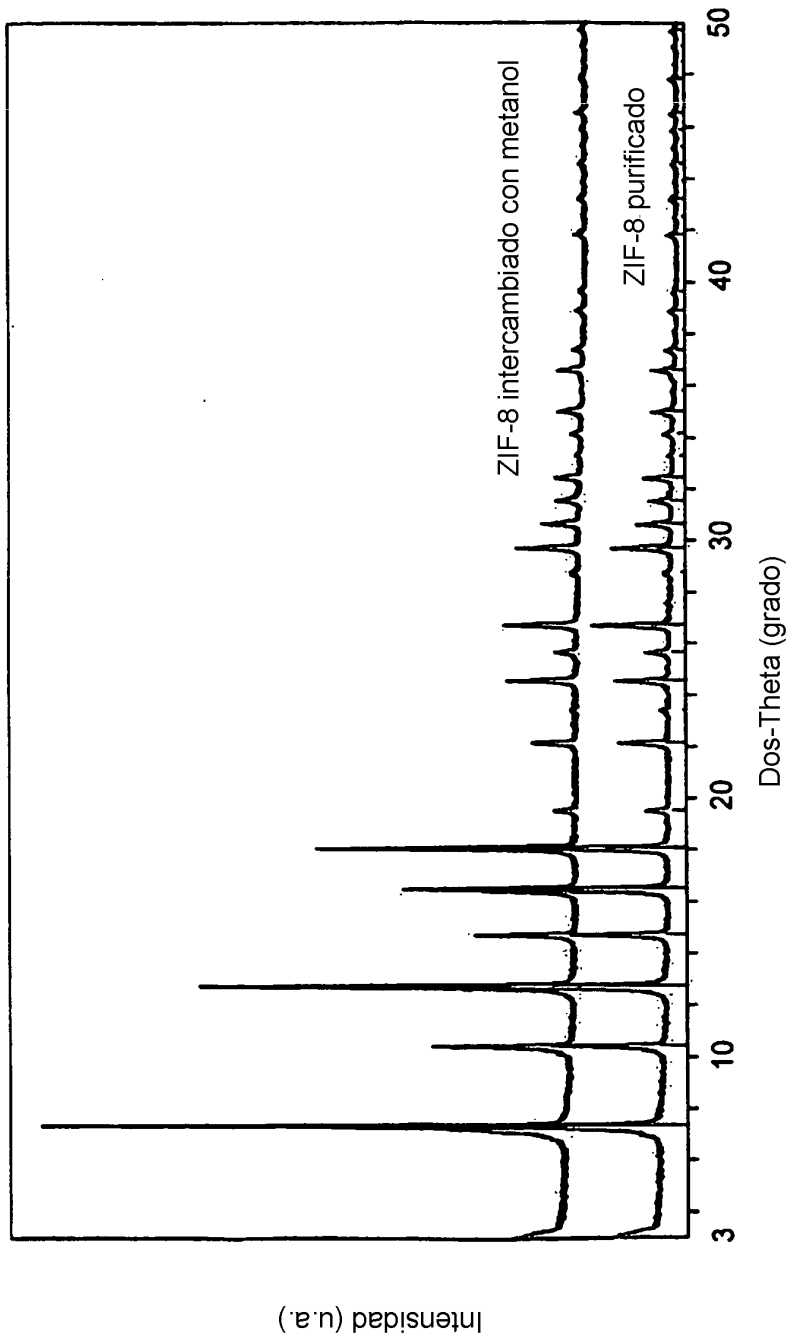
Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de ZIF-11

**FIG. 7**



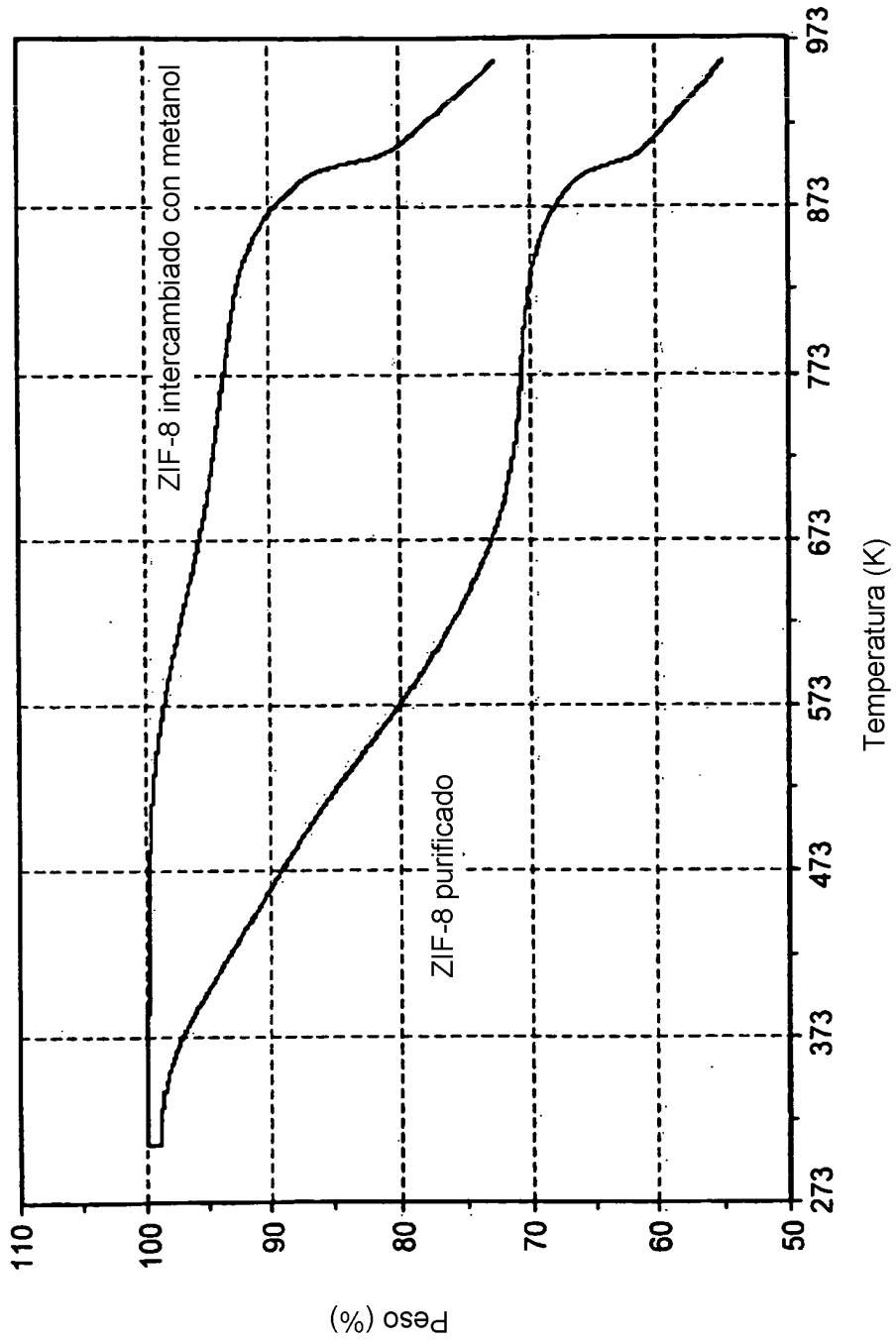
Análisis Termogravimétricos de ZIF-11

**FIG. 8**



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

**FIG. 9**



Análisis Termogravimétricos de ZIF-8

**FIG. 10**

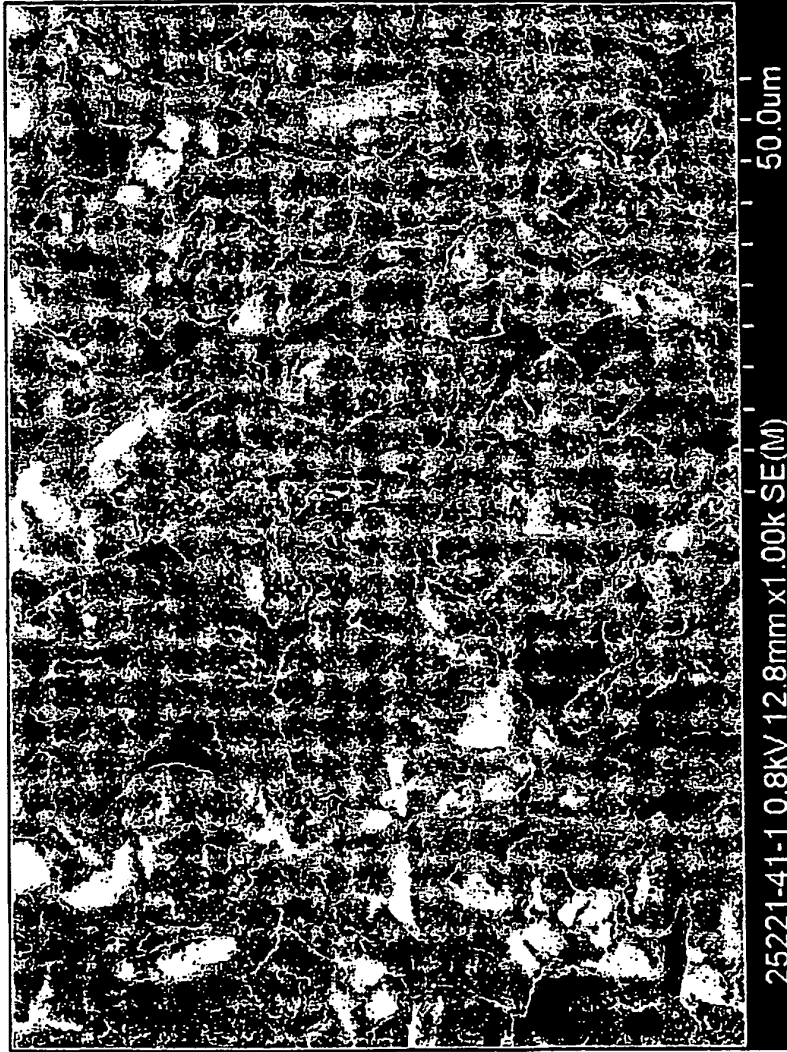
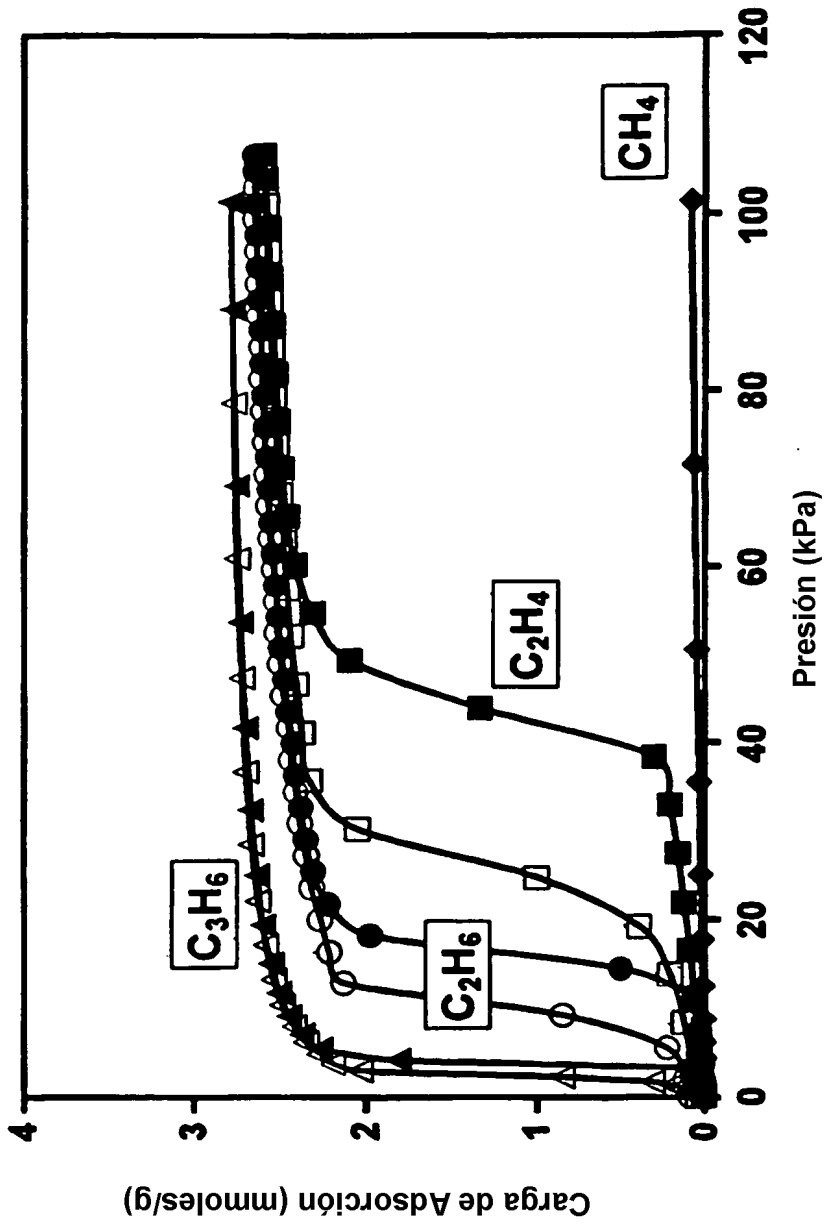


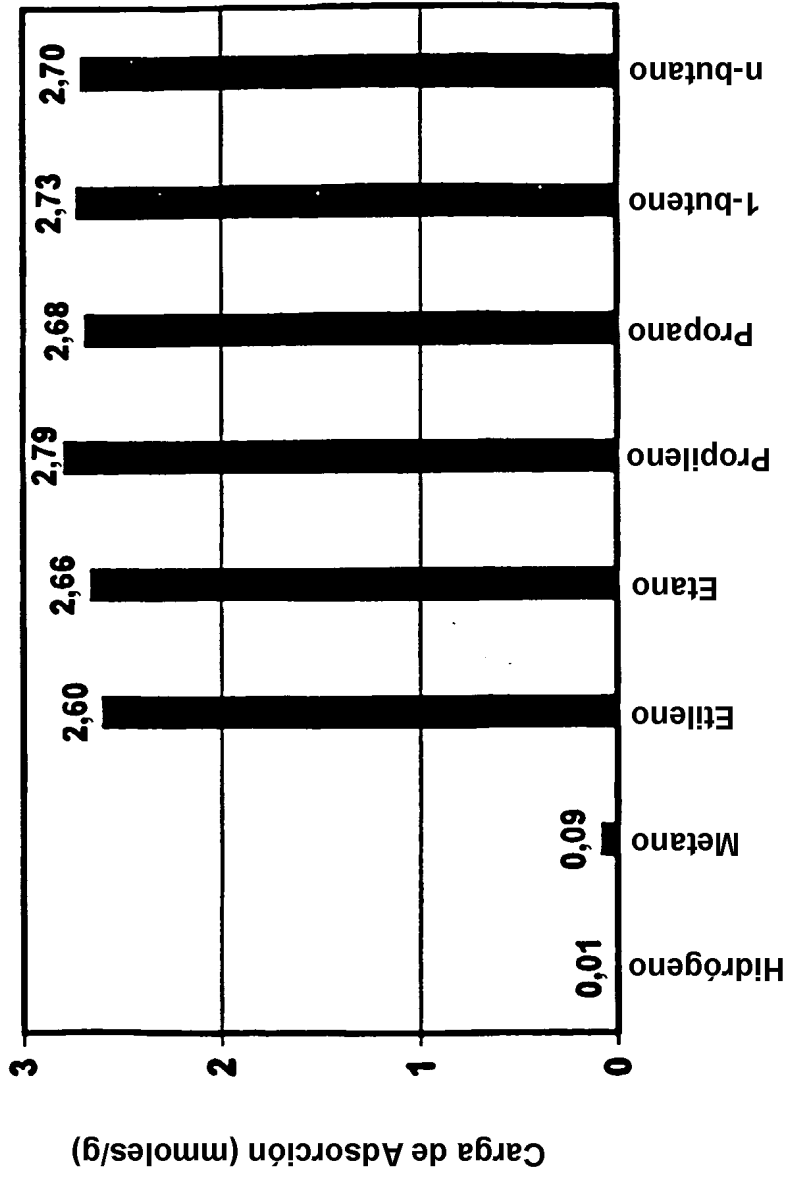
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-7

**FIG. 11**



Isotermas de ZIF-7 para diversos hidrocarburos a 301 K

**FIG. 12**



Carga de Adsorción de ZIF-7 para Hidrógeno y Diversos Hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 13**

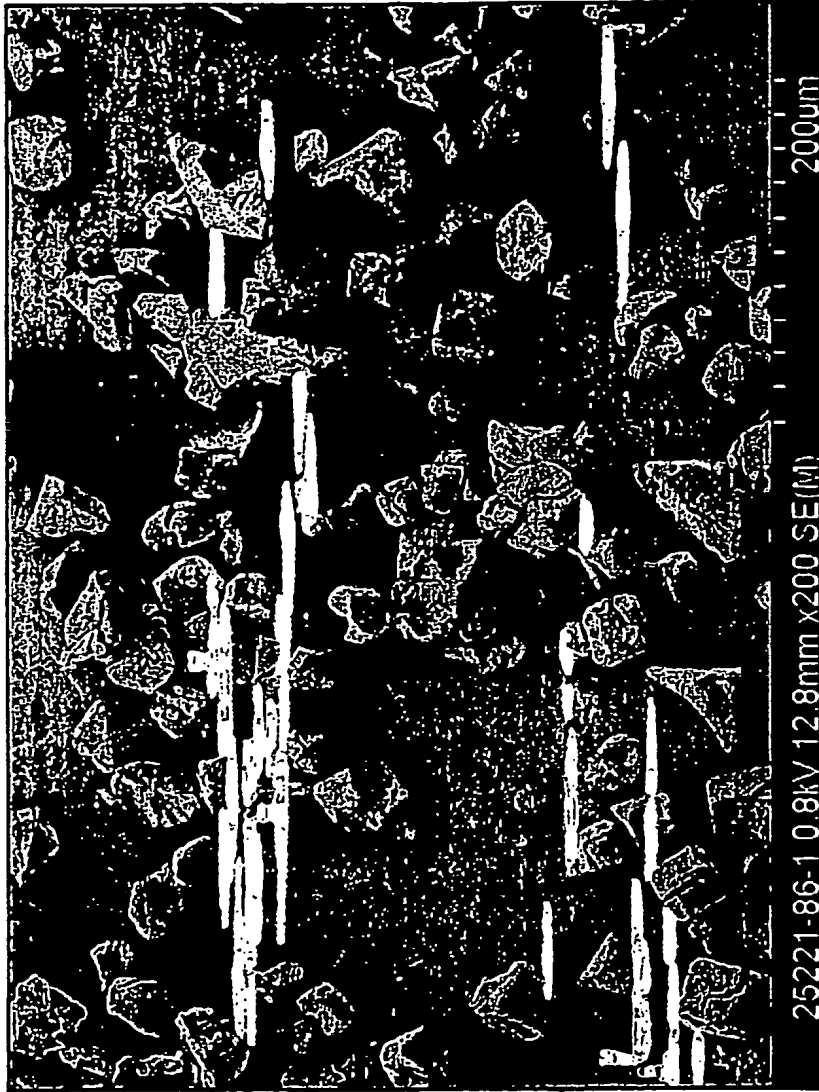
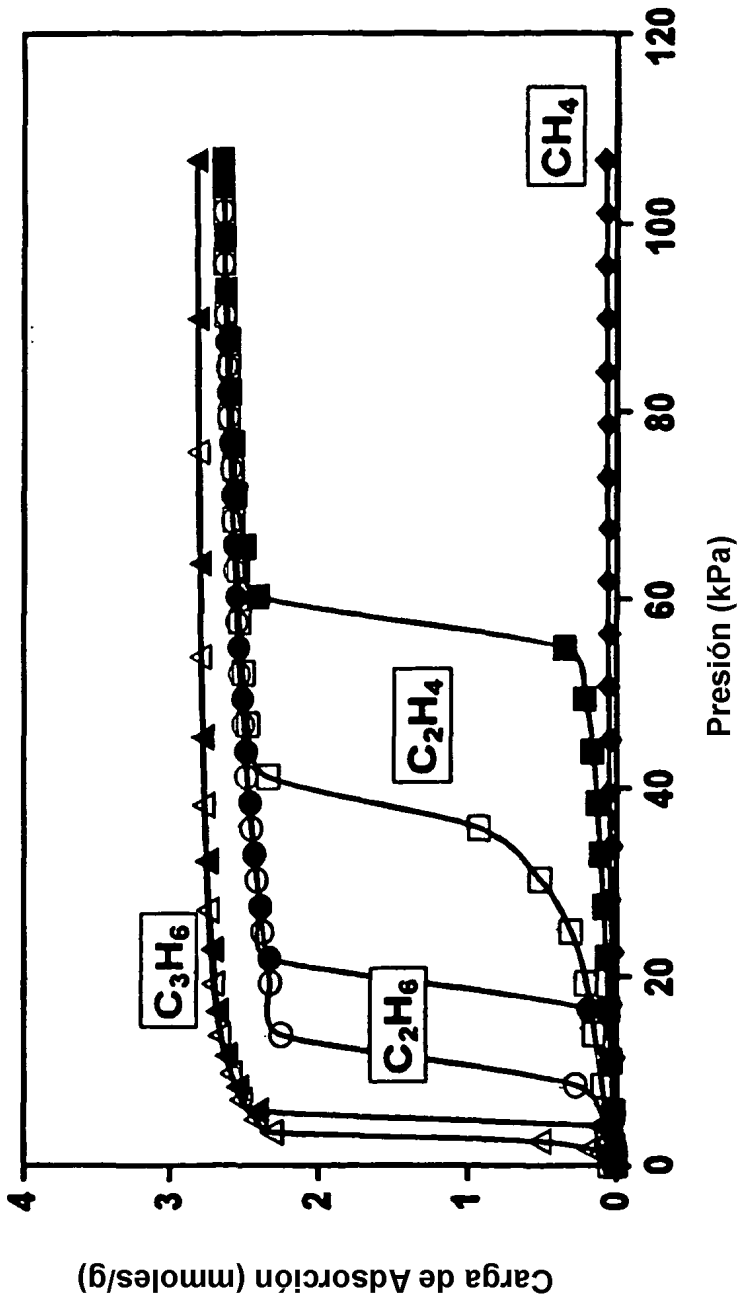


Imagen de microscopia eletrónica de barrido de ZIF-9

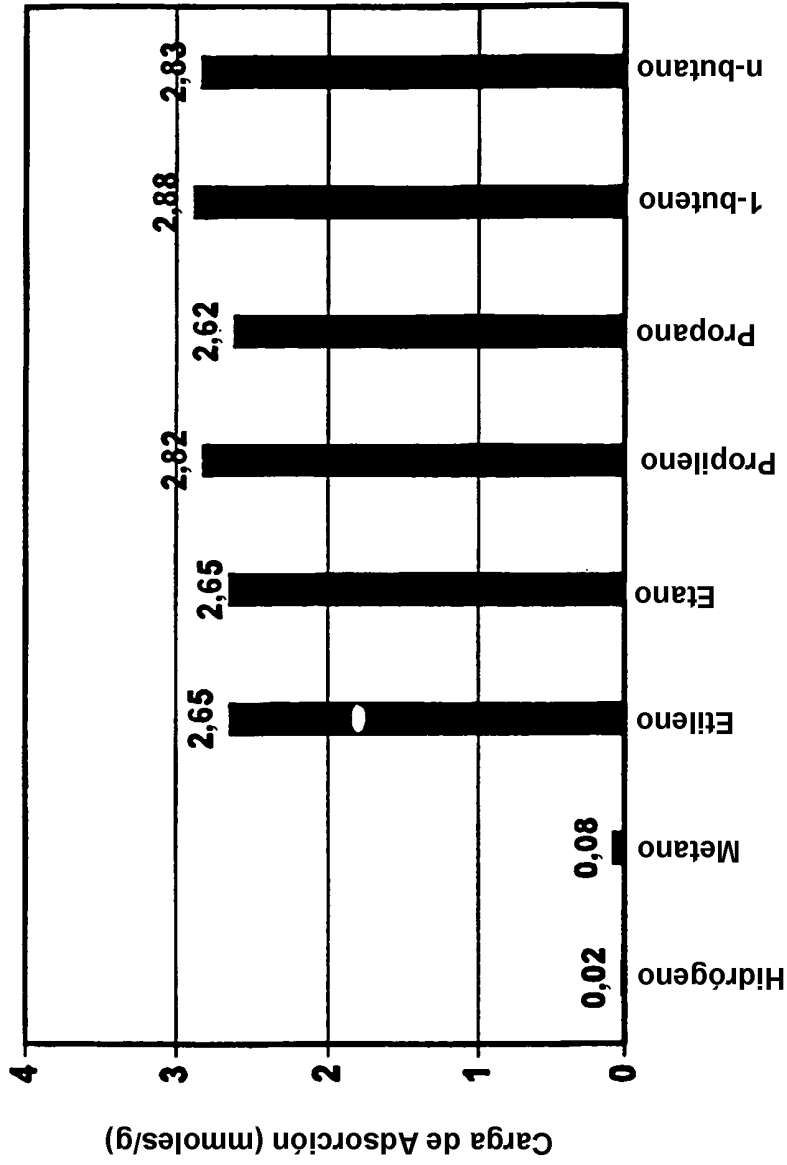
**FIG. 14**





Isotermas de ZIF-9 para Diversos Hidrocarburos a 301 K

**FIG. 15**



Carga de Adsorción de ZIF-9 para Hidrógeno y Diversos Hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 16**



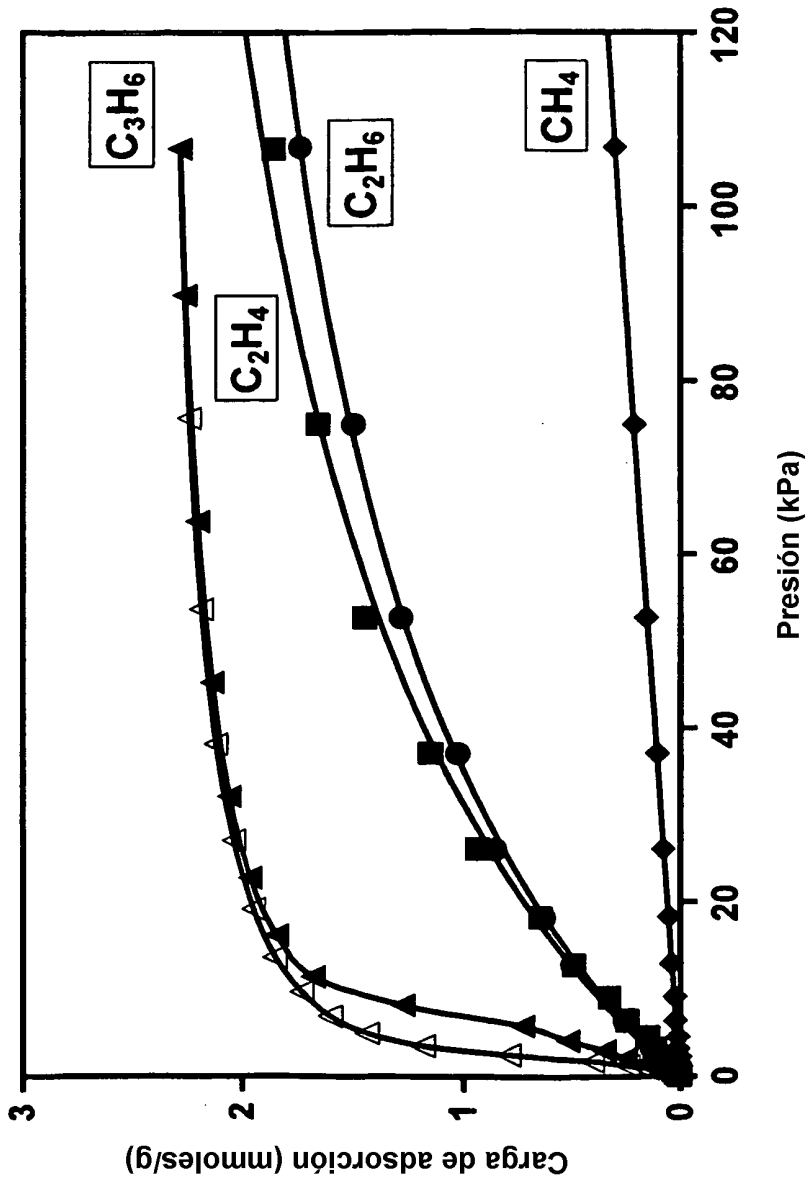
Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-1 (intercambio con acetonitrilo)

**FIG. 17**



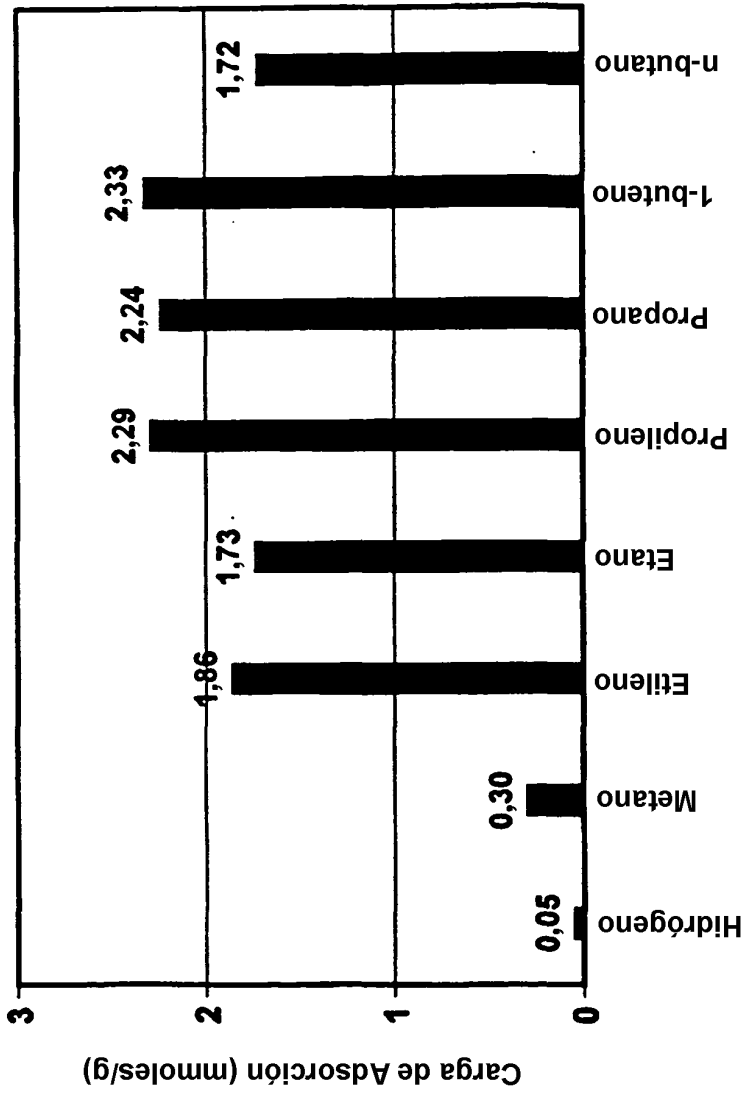
Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-1 (intercambio con tolueno)

**FIG. 18**



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

**FIG. 19**



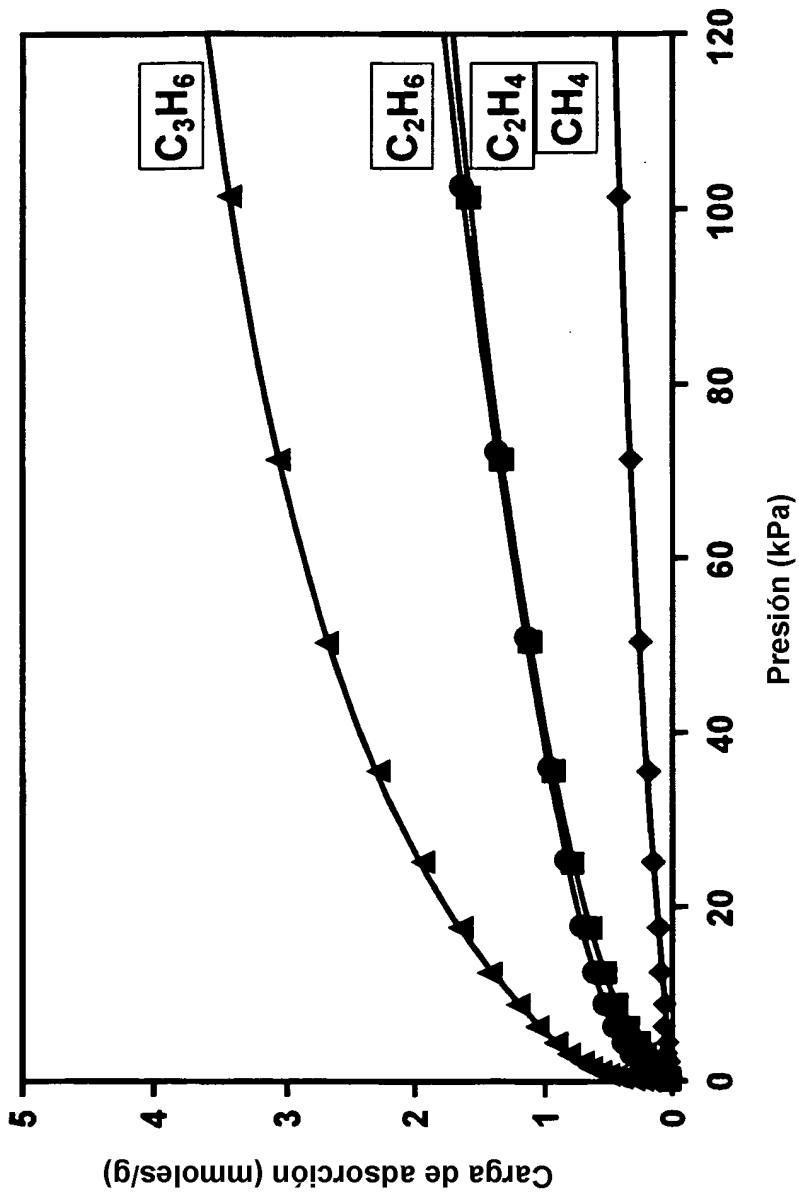
Carga de Adsorción de ZIF-1 (intercambiado con acetonitrilo) para Hidrógeno y Diversos Hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 20**



Imagen de microscopia electrónica de barrido de ZIF-11

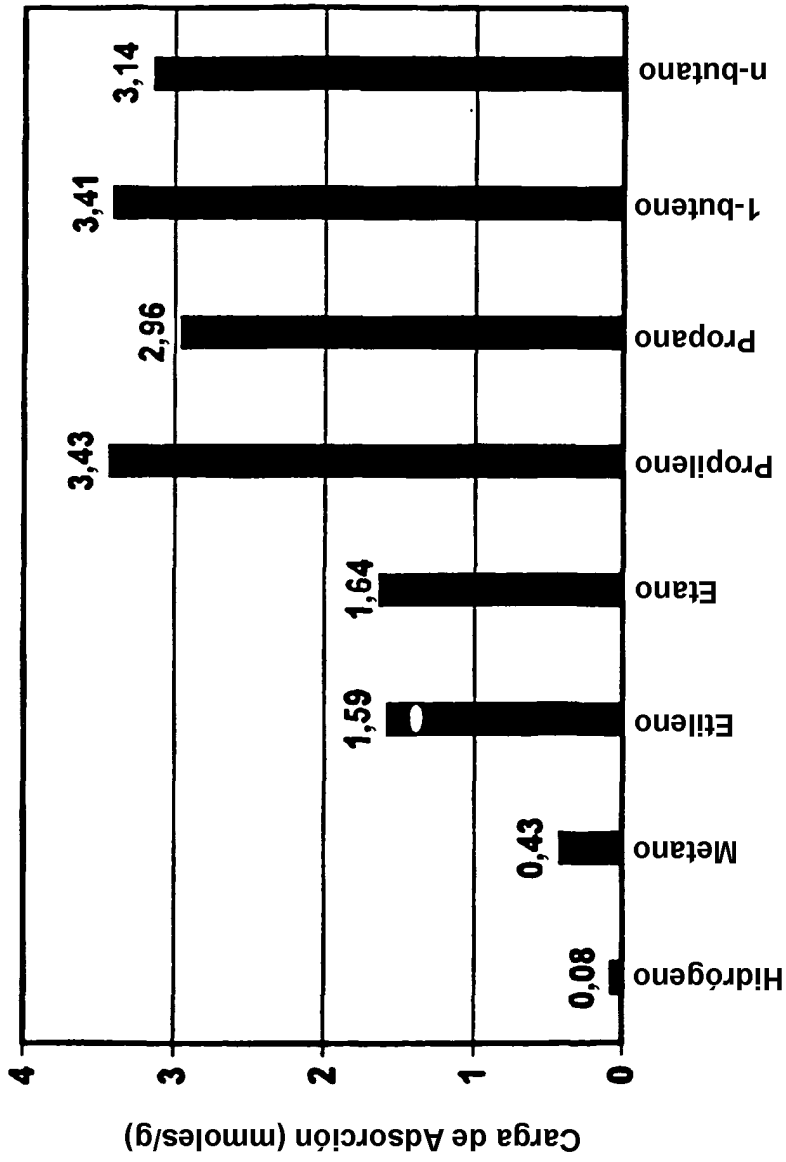
**FIG. 21**



Isotermas de ZIF-11 para diversos hidrocarburos a 301 K

FIG. 22





Carga de Adsorción de ZIF-11 para Hidrógeno y Diversos Hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 23**

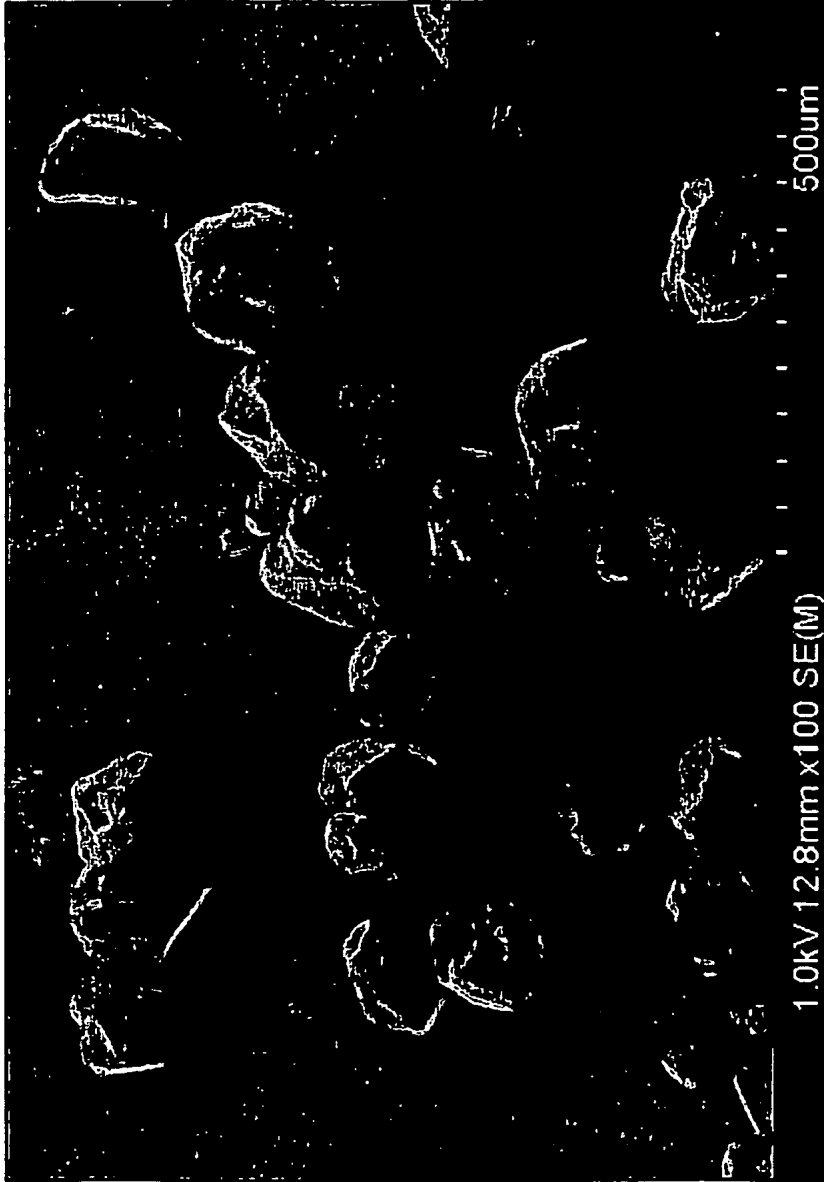
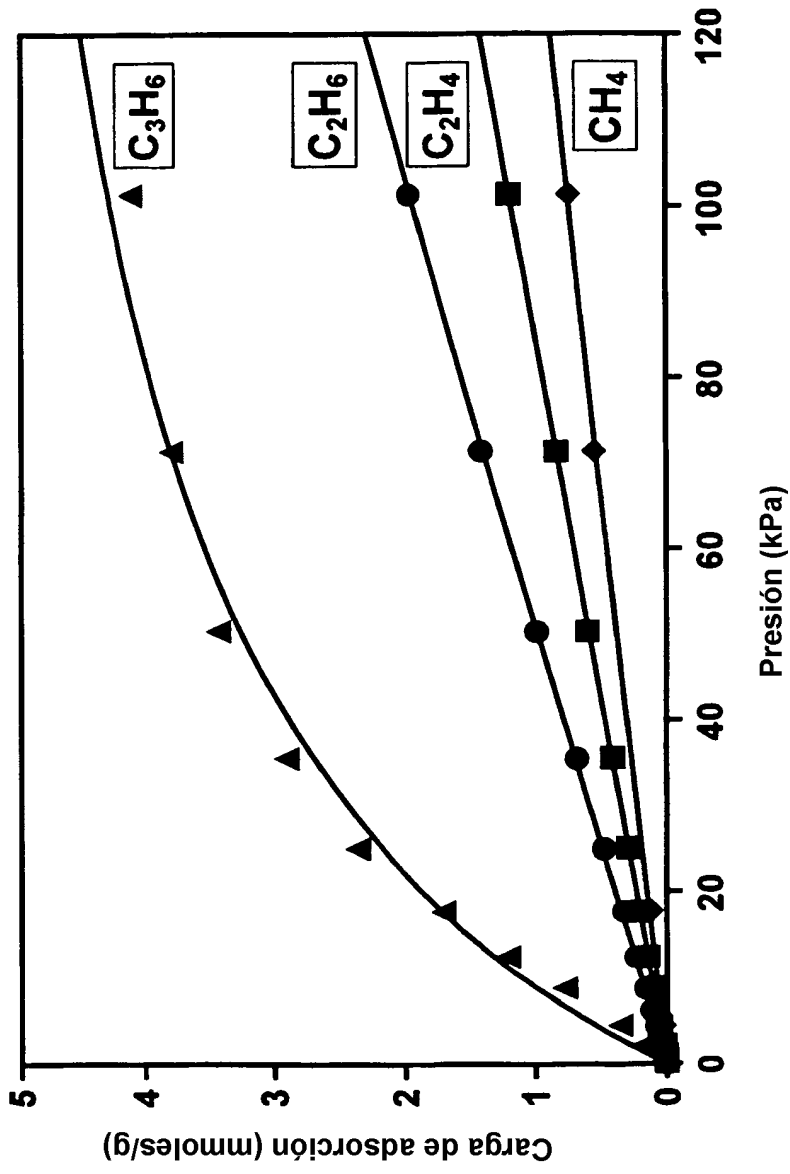


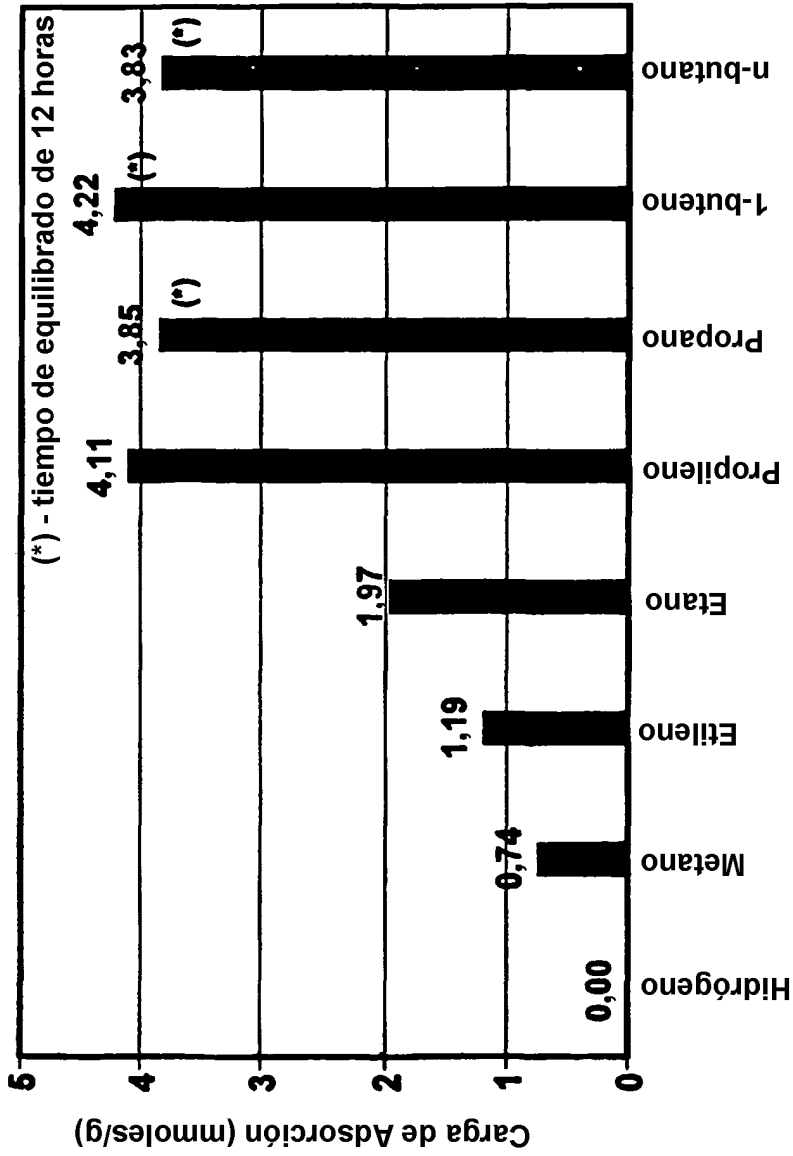
Imagen de microscopía electrónica de barrido de ZIF-8

**FIG. 24**



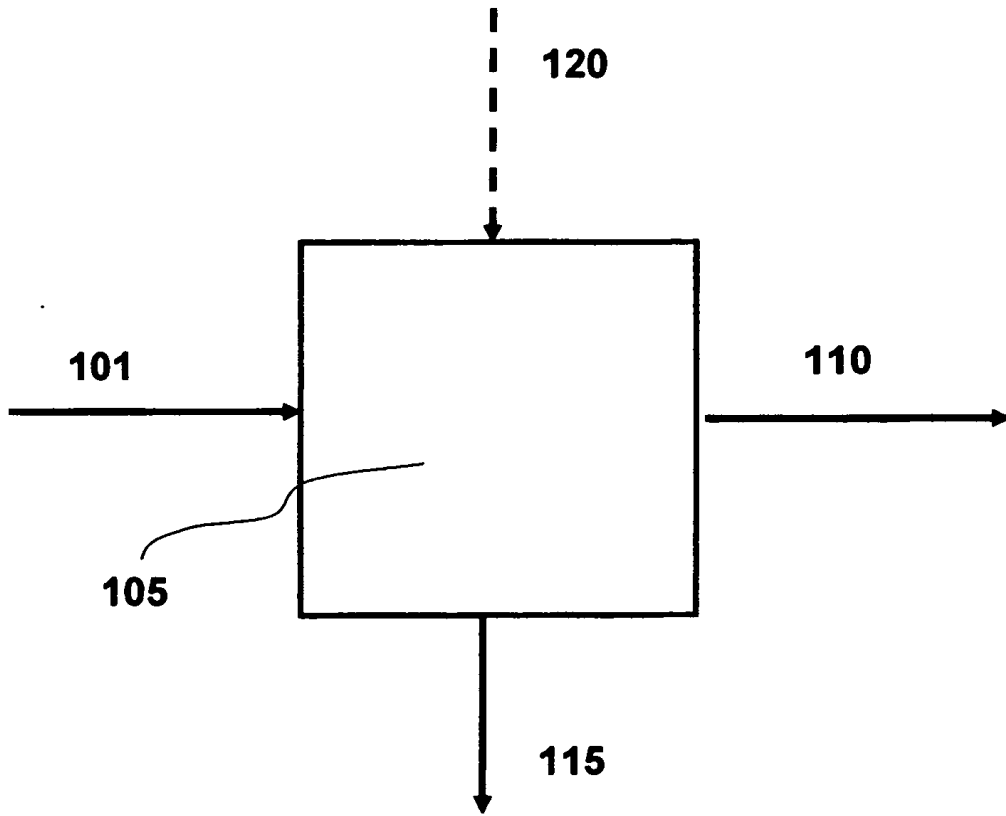
Isotermas de ZIF-8 para diversos hidrocarburos a 301 K

**FIG. 25**

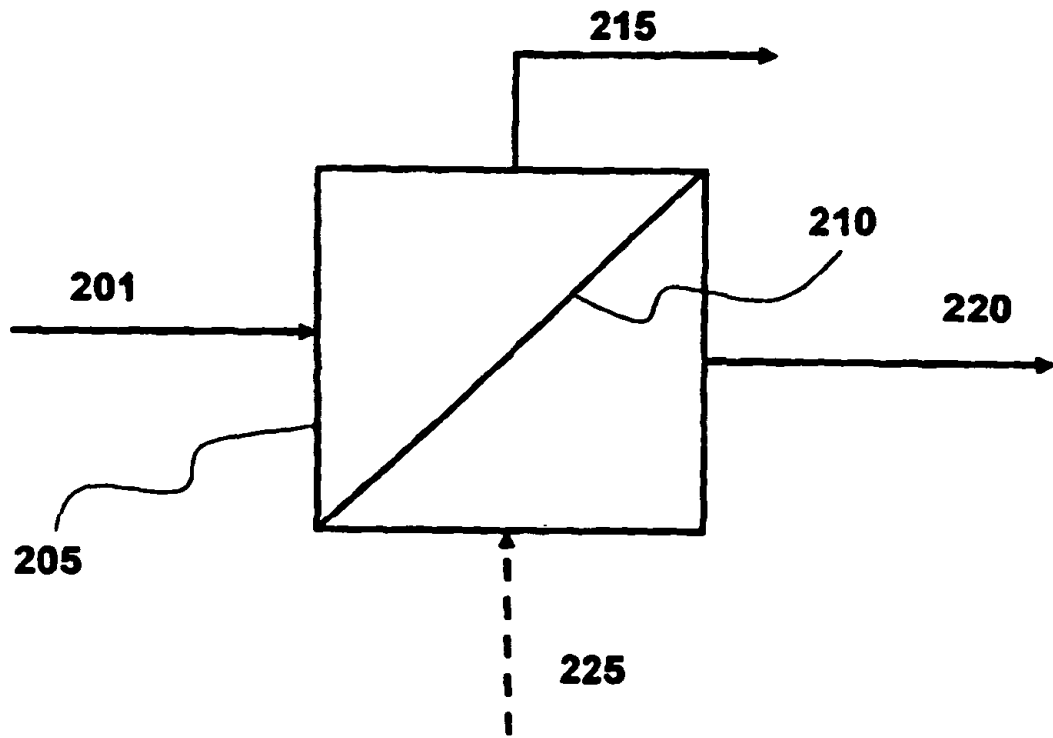


Carga de Adsorción de ZIF-8 para Hidrógeno y Diversos Hidrocarburos a 301 K y 106,6 kPa

**FIG. 26**



**FIG. 27**



**FIG. 28**