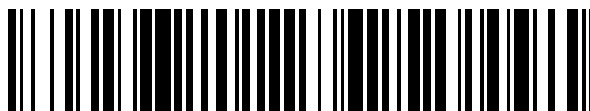


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 414**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/02** (2006.01)  
**B01D 53/22** (2006.01)  
**B01D 71/02** (2006.01)  
**B01J 20/00** (2006.01)  
**C01B 3/50** (2006.01)  
**B01J 20/22** (2006.01)  
**B01D 67/00** (2006.01)  
**C01B 3/56** (2006.01)  
**B01D 69/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2009 E 09713210 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2249946**

54 Título: **Separación de dióxido de carbono a partir de metano utilizando materiales estructurales de imidazolato zeolíticos**

30 Prioridad:

**21.02.2008 US 66550 P**  
**23.01.2009 US 321752**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.12.2015**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY (100.0%)**  
**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;**  
**DECKMAN, HARRY, W. y**  
**REYES, SEBASTIAN, C.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 553 414 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Separación de dióxido de carbono a partir de metano utilizando materiales estructurales de imidazolato zeolíticos

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a la separación selectiva de dióxido de carbono ("CO<sub>2</sub>") a partir de metano ("CH<sub>4</sub>") en corrientes que contienen tanto dióxido de carbono como metano utilizando un material estructural de imidazolato zeolítico ("ZIF"). Preferiblemente, la corriente a separar se alimenta al presente procedimiento en una fase sustancialmente gaseosa. En realizaciones preferidas, la presente invención se utiliza en un proceso para separar dióxido de carbono de corrientes de gas natural, preferiblemente para el secuestro de al menos una parte del dióxido de carbono presente en el gas natural.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La separación de gas es un proceso importante utilizado en diversas industrias, particularmente en la producción de combustibles, productos químicos, productos petroquímicos y productos de especialidad. Una separación de gas se puede lograr mediante una diversidad de métodos que, asistidos por el calor, sólidos, o por otros medios, generalmente explota las diferencias en las propiedades físicas y/o químicas de los componentes a separar. P. ej., ,  
 15 la separación de gas se puede lograr mediante la licuefacción parcial o mediante la utilización de un material adsorbente sólido que preferentemente retiene o adsorbe un componente más fácilmente adsorbido con respecto a un componente menos fácilmente adsorbido de la mezcla de gas, o por varias otras técnicas de separación de gases conocidas en la industria. Uno de tales procesos de separación de gases puesto en práctica comercialmente es la adsorción por oscilación de presión ("PSA"). Procesos de PSA, cuando se opera bajo ciertas condiciones,  
 20 permiten que un componente selectivo o componentes en una mezcla de gas sean adsorbidos preferentemente dentro de la estructura de poros de materiales adsorbentes porosos con respecto a un segundo componente o componentes en la mezcla de gas. La cantidad total adsorbida de cada componente en el material (es decir, la capacidad de adsorción) y la selectividad de la adsorción de un componente específico sobre otro componente puede mejorarse a menudo haciendo funcionar el proceso en condiciones de presión y temperatura específicas, ya  
 25 que tanto la presión como la temperatura influyen en la carga de adsorción de los componentes en un grado diferente. La eficiencia del proceso de PSA se puede mejorar aún más mediante la implementación de etapas de procesamiento tales como el uso de corriente o corrientes de purga que de manera óptima han elegido la composición, las presiones y temperaturas. Sin embargo, relativamente pocos materiales adsorbentes tienen selectividades de separación, capacidades de adsorción y otras propiedades beneficiosas (tales como inercias químicas y físicas y durabilidad) de manera que sean capaces de funcionar como adsorbentes comercialmente  
 30 viables y rentables en un proceso de PSA.

Algunos materiales adsorbentes son capaces de adsorber una mayor cantidad de un componente que de otro componente bajo ciertas condiciones. Ciertos componentes pueden no ser selectivamente adsorbidos o pueden no ser adsorbidos a un nivel aceptable que conduciría a un proceso económicamente viable. Sin embargo, si existen  
 35 diferencias considerables en las propiedades de adsorción para los componentes selectivos en un material adsorbente, procesos de PSA se pueden utilizar para separar eficazmente ciertos gases componentes de una mezcla. P. ej., , si se hace pasar una mezcla de gases tal como aire a una cierta presión y temperatura a través de un recipiente que contiene un material adsorbente que adsorbe selectivamente más oxígeno que nitrógeno, al menos una parte del oxígeno contenido en la corriente de alimentación se quedará en el adsorbente y el gas que  
 40 sale del recipiente se verá enriquecido en nitrógeno. Cuando el lecho alcanza una fracción seleccionada de su capacidad total para adsorber oxígeno, éste se puede regenerar mediante diversas técnicas de oscilación de presión, liberando de este modo el oxígeno adsorbido (y cualquier otro componente de gas asociado), que luego puede ser capturado y aislado como una corriente de producto separada. El material adsorbente que ahora ha sido  
 45 "desorbido" del oxígeno puede entonces ser reutilizado y las diversas etapas del ciclo del proceso de PSA se repiten a fin de permitir una operación continua.

Sin embargo, encontrar materiales adecuados que discriminan específicamente entre difícil de separar gases tanto de una manera eficiente como eficaz (es decir, que tienen tanto una buena selectividad de separación como una alta capacidad de adsorción) no se encuentran fácilmente. Adicionalmente, muchos materiales adsorbentes conocidos en la técnica no se retienen bien en los componentes adicionales en las corrientes o son incapaces de mantener las  
 50 severas condiciones de presión y/o temperatura, incluyendo las condiciones cíclicas, requeridas por los procesos. Por lo tanto, materiales adsorbentes comercialmente adecuados, y lo que es más importante, de valor comercial no

están muy fácilmente disponibles. Los investigadores en la industria buscan continuamente materiales adsorbentes mejorados, configuraciones de proceso y condiciones operativas para hacer a estos procesos de separación económicamente viables.

5 Una enseñanza temprana de un proceso de PSA que tiene un sistema multi-lecho se encuentra en la patente de EE.UU. N° 3.430.418, en donde se describe un sistema que tiene al menos cuatro lechos. Esta patente '418 describe una secuencia de procesamiento de PSA cíclico que incluye en cada lecho: (1) una mayor adsorción de presión con liberación del efluente producto desde el extremo del producto del lecho; (2) despresurización en iso-corriente a una presión intermedia con liberación de gas de espacio vacío desde el extremo de producto del mismo; (3) despresurización en contracorriente a una presión inferior; (4) purga; y (5) represurización. El gas de espacio vacío liberado durante la etapa de despresurización en iso-corriente se emplea comúnmente para fines de compensación de la presión y para proporcionar gas de purga a un lecho en su presión de desorción inferior. Otros procesos de PSA convencionales utilizando tres lechos adsorbentes se describen en la patente de EE.UU. N° 3.738.087.

15 Otro proceso de separación de gas industrialmente importante es la oscilación por adsorción de temperatura ("TSA"). Los procesos de TSA, cuando se opera bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, permiten que algunos componentes sean adsorbidos selectivamente frente a los demás dentro de la estructura de poros de un material adsorbente. En este proceso, una corriente que contiene componentes a separar fluye a través de un material adsorbente en donde uno o más de los componentes son adsorbidos selectivamente frente a otro componente o componentes. Una corriente de efluente, reducida en concentración del o de los componentes adsorbidos selectivamente se obtiene durante esta "fase" o "etapa" de adsorción del proceso de TSA. En este proceso, después de que el material adsorbente ha adsorbido una cierta cantidad del o de los componentes deseados, la temperatura del adsorbente se incrementa, y el o los componentes adsorbidos selectivamente se liberan, o desorben a partir de los materiales adsorbentes y pueden ser recogidos por separado de la corriente efluente en esta etapa del ciclo de proceso global de TSA. Al oscilar cíclicamente la temperatura de lechos adsorbentes, los procesos de TSA se pueden utilizar para separar componentes en una mezcla cuando se utilizan con un adsorbente que adsorbe selectivamente uno o más de los componentes de la corriente en la mezcla de alimentación con respecto a uno o más componentes diferentes de la corriente que comprende la mezcla de alimentación.

30 Procesos de PSA y TSA no necesitan ser mutuamente excluyentes. Un proceso de PSA/TSA combinado se puede utilizar, p. ej., , mediante el aumento de la temperatura de los materiales adsorbentes durante la etapa de purga a baja presión de un proceso de PSA convencional para mejorar la desorción del o de los componentes adsorbidos selectivamente en el proceso. La temperatura del lecho se puede reducir entonces (o se puede permitir que se reduzca) durante la parte de adsorción del ciclo de PSA para mejorar las características de adsorción y/o capacidad de adsorción del material.

35 Además de utilizar la presión y la temperatura para regenerar el lecho de adsorción, el adsorbente puede regenerarse con una purga que se hace fluir a través del lecho adsorbente de una manera que desplaza moléculas adsorbidas del adsorbente. Los procesos que se llevan a cabo con este tipo de técnica de regeneración de adsorbente se denominan a menudo procesos de desplazamiento de purga de presión parcial ("PPSA"). Procesos tales como de PSA, TSA, desplazamiento de purga, y una combinación de los mismos se denominan en esta memoria procesos por adsorción de oscilación. Estos procesos por adsorción de oscilación pueden llevarse a cabo con ciclos rápidos (es decir, ciclos de corta duración), en cuyo caso se denominan tecnologías por adsorción de oscilación térmica de ciclo rápido (RCTSA), adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido (RCPSA) y adsorción por oscilación de presión parcial de ciclo rápido o por adsorción de purga de desplazamiento (RCPPSA).

45 Adicionalmente, los procesos de separación de membrana se pueden utilizar para la separación de componentes de los gases en una mezcla. En un proceso de separación de membrana, uno o más componentes de la corriente mixta contacta con un lado de un material de la membrana y una parte de la corriente mixta penetra a través de la membrana y se recupera desde el otro lado del material de la membrana como una corriente de "permeado". En este proceso, la corriente de permeado tiene una concentración más alta (en % en moles, % en peso o % en volumen tal como se define por el proceso) de un componente seleccionado de la corriente mixta que inicialmente contacta con la membrana. Una corriente de "retenido" también se obtiene del primer lado de la membrana que tiene una menor concentración (en % en moles, % en peso o % en volumen tal como se define por el proceso) de un componente seleccionado de la corriente mixta que inicialmente contacta con la membrana. De esta manera, se realiza una separación de los componentes, lo cual resulta en un valor más alto para las dos corrientes separadas (es decir, las corrientes de retenido y permeado) que la corriente mixta original que se alimenta al proceso de separaciones de membrana. Las condiciones físicas en el lado del permeado de la membrana (p. ej., , presión, temperatura y

condiciones de purga) se eligen de modo que haya un gradiente de potencial químico a través de la membrana que sea favorable para impulsar el componente seleccionado desde el lado de alimentación al lado de permeado de la membrana.

5 Existe una necesidad en la técnica de procesos por adsorción de oscilación y/o de membrana mejorados que utilizan materiales adsorbentes para la separación selectiva de componentes de la corriente gaseosa. En particular, existe una necesidad en la técnica de procesos por adsorción de oscilación y/o de membrana mejorados que utilizan materiales adsorbentes para la separación selectiva y la eliminación de dióxido de carbono a partir de metano en corrientes que contienen dióxido de carbono y metano.

10 La Publicación Patente de Estados Unidos N° US2007/0202038A1 describe una familia de materiales a la que se hace referencia en esta memoria como materiales estructurales de imidazolato zeolíticos (o "ZIF"s). Esta publicación describe en detalle la síntesis y caracterización estructural y volumen de poros de diversos materiales ZIF. Incluye la caracterización por fisisorción a baja temperatura ( $N_2$  y  $H_2$  a 77K y Ar a 87K) de estructuras ZIF seleccionadas, pero no describe propiedades de adsorción de estos materiales en condiciones de presión y temperatura que serían relevantes para los procesos de separación de gases e hidrocarburos de interés en  
15 aplicaciones industriales.

El documento US 4 775 396 A describe un procedimiento de adsorber  $CO_2$  en un material estructural zeolítico a partir de una corriente de alimentación que contiene  $CO_2$  y  $CH_4$ .

El documento US 2006/0079725 A describe un proceso de separar  $CO_2$  de una corriente de alimentación que contiene  $CO_2$  y  $CH_4$ , utilizando una membrana compuesta por un material estructural zeolítico.

20 Hayashi et al: "Zeolite A Imidazolate framework", The Institution of electrical engineers, Stevenage, GB; Julio de 2007 (07-2007), describen la utilización de ZIF-20 para adsorber  $CO_2$  a partir de una mezcla gaseosa de  $CO_2/CH_4$ .

### **SUMARIO DE LA INVENCION**

25 La presente invención es un proceso de separación que utiliza materiales que contienen ZIF para separar eficazmente dióxido de carbono,  $CO_2$ , a partir de metano,  $CH_4$ , en corrientes de alimentación del proceso compuestas de ambos componentes.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento según la reivindicación 1.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento según la reivindicación 11.

30 En otras realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente de alimentación del proceso se compone de un gas natural, un gas producido sintéticamente, un gas producido de vertedero o un gas producido biogénicamente.

En realizaciones aún más preferidas de la presente invención, el material estructural de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIF-7 y ZIF-9.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

35 La FIGURA 1 son los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-7 tal como se sintetizan e intercambiadas con acetonitrilo del Ejemplo 1 en esta memoria. El patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de palito vertical en la figura) para ZIF-7 sobre la base de la estructura cristalina única de ZIF-7 reseñado en la "Referencia de Park" como se indica en esta memoria también se muestra en la figura.

40 La FIGURA 2 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA"s) para las muestras de ZIF-7 tal como se sintetizan e intercambiadas con acetonitrilo del Ejemplo 1 en esta memoria.

- 5 La FIGURA 3 son los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-9 tal como se sintetizan e intercambiadas con acetonitrilo del Ejemplo 2 en esta memoria. El patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de palito vertical en la figura) para ZIF-9 sobre la base de la estructura cristalina única de ZIF-9 reseñado en la "Referencia de Park" como se indica en esta memoria también se muestra en la figura.
- La FIGURA 4 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA"s) para las muestras de ZIF-9 tal como se sintetizan e intercambiadas con acetonitrilo del Ejemplo 2 en esta memoria.
- 10 La FIGURA 5 son los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-1 tal como se sintetizan, intercambiadas con acetonitrilo e intercambiadas con tolueno del Ejemplo 3 en esta memoria. El patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de palito vertical en la figura) para ZIF-1 sobre la base de la estructura cristalina única de ZIF-1 reseñado en la "Referencia de Park" como se indica en esta memoria también se muestra en la figura.
- La FIGURA 6 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA"s) para las muestras de ZIF-1 tal como se sintetizan, intercambiadas con acetonitrilo e intercambiadas con tolueno del Ejemplo 3 en esta memoria.
- 15 La FIGURA 7 son los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-11 purificadas e intercambiadas con metanol del Ejemplo 4 en esta memoria. El patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de palito vertical en la figura) para ZIF-11 sobre la base de la estructura cristalina única de ZIF-11 reseñado en la "Referencia de Park" como se indica en esta memoria también se muestra en la figura.
- 20 La FIGURA 8 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA"s) para las muestras de ZIF-11 purificadas e intercambiadas con metanol del Ejemplo 4 en esta memoria.
- La FIGURA 9 son los patrones de difracción de rayos X de polvo ("PXRD") experimentales de las muestras de ZIF-8 purificadas e intercambiadas con metanol del Ejemplo 5 en esta memoria. El patrón de PXRD calculado (mostrado como los patrones de palito vertical en la figura) para ZIF-8 sobre la base de la estructura cristalina única de ZIF-8 reseñado en la "Referencia de Park" como se indica en esta memoria también se muestra en la figura.
- 25 La FIGURA 10 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA"s) para las muestras de ZIF-8 purificadas e intercambiadas con metanol del Ejemplo 5 en esta memoria.
- 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 CO<sub>2</sub> a 301 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.
- 30 La FIGURA 13 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> y la isoterma de adsorción de CH<sub>4</sub> a 301 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.
- La FIGURA 14 es un histograma que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 5 para el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa.
- 35 La FIGURA 15 muestra las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 301 K, 308 K y 323 K para una muestra de ZIF-7 del Ejemplo 6.
- La FIGURA 16 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.
- La FIGURA 17 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 301 K para una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.
- 40 La FIGURA 18 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> y la isoterma de adsorción de CH<sub>4</sub> a 301 K para una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7.

La FIGURA 19 es un histograma que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-9 del Ejemplo 7 para el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 20 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8.

5 La FIGURA 21 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con tolueno) del Ejemplo 8.

La FIGURA 22 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> y la isoterma de adsorción de CH<sub>4</sub> a 301 K para una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8.

10 La FIGURA 23 es un histograma que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) del Ejemplo 8 para el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 24 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9.

15 La FIGURA 25 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> y la isoterma de adsorción de CH<sub>4</sub> a 301 K para una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9.

La FIGURA 26 es un histograma que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-11 del Ejemplo 9 para el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa.

La FIGURA 27 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10.

20 La FIGURA 28 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> y la isoterma de adsorción de CH<sub>4</sub> a 301 K para una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10.

La FIGURA 29 es un histograma que compara las cargas de adsorción de una muestra de ZIF-8 del Ejemplo 10 para el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 La presente invención está dirigida a procesos para la separación de dióxido de carbono ("CO<sub>2</sub>") a partir de metano ("CH<sub>4</sub>") en corrientes que contienen tanto dióxido de carbono como metano utilizando adsorbentes compuestos de materiales estructurales de imidazolato zeolíticos ("ZIF"). Preferiblemente, los materiales estructurales de imidazolato zeolíticos se utilizan en un proceso de adsorción por oscilación. La expresión general "proceso de adsorción por oscilación", tal como se utiliza en esta memoria, debe tomarse como que incluye procesos de adsorción por oscilación de presión ("PSA"), procesos de adsorción por oscilación de temperatura ("TSA"), procesos de desplazamiento de purga de presión ("PPSA"), procesos de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido ("RCPSA"), procesos de adsorción por oscilación de temperatura de ciclo rápido ("RCTSA"), procesos de desplazamiento de purga de presión de ciclo rápido ("RCPPSA"), así como combinaciones de estos procesos de adsorción por oscilación. En una realización preferida, la corriente a separar se alimenta al proceso en un estado sustancialmente gaseoso.

30 En otras realizaciones preferidas de la presente invención, materiales estructurales de imidazolato zeolíticos ("ZIF") adsorbentes se incorporan en un material de membrana para la separación selectiva de dióxido de carbono ("CO<sub>2</sub>") a partir de metano ("CH<sub>4</sub>") en corrientes que contienen tanto dióxido de carbono como metano. Los materiales ZIF se utilizarán preferentemente en un material de membrana matricial para facilitar la separación de CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub>. En una realización preferida, la corriente de alimentación a separar se pondrá en contacto con la membrana en donde el CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> en la corriente de alimentación estarán sustancialmente en una fase gaseosa.

Materiales "estructurales de imidazolato zeolítico" (o "ZIF") se definen en esta memoria como estructuras cristalinas microporosas que tienen topologías estructurales que se encuentran comúnmente en zeolitas y/o en otros materiales cristalinos, en donde cada uno de los vértices de la estructura de marco se compone de un único ion metálico y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de marco está enlazada por átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado. Los términos "microporo" o "microporoso", tal como se utilizan en esta memoria, se definen como un diámetro de poro o un material que contiene diámetros de poro de menos de o igual a 2,0 nm (20 Å), respectivamente. Descripciones y la síntesis de algunos de los materiales ZIF que pueden ser utilizados en la presente invención se describen en la Publicación de Patente de Estados Unidos N° US 2007/0202038A1, expedida a Yaghi et al., que se incorpora en esta memoria como referencia.

La solicitante de la presente invención ha descubierto que los materiales ZIF pueden selectivamente separar CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub> en corrientes que contienen ambos componentes. Además, esto puede conseguirse en condiciones de presión, temperatura y composiciones que son relevantes para los procesos industriales. Con el fin de separar dos componentes de una mezcla, la carga de adsorción (p. ej. en mmol/g) para el primer componente debe ser mayor que la carga de adsorción (p. ej., en mmol/g) para el segundo componente. A pesar de que los esquemas de proceso pueden estar diseñadas para funcionar a bajas relaciones de carga de adsorción (en mmol/g) para el primer componente frente a la carga de adsorción (en mmol/g) para el segundo componente, se prefiere que esta "relación de carga de adsorción para el CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub>" para el material de ZIF utilizado sea al menos 10. Dado que el tamaño del equipo necesario, los gastos y costos de operación tienden a reducirse significativamente en relaciones de carga de adsorción superiores, los procesos de separaciones se vuelven mucho más atractivos utilizando materiales y condiciones que conducen a relaciones de carga de adsorción superiores. En realizaciones más preferidas de la presente invención, el material de ZIF utilizado en la presente invención tiene una relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos aproximadamente 15, incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente 20, y lo más preferiblemente, de al menos aproximadamente 25 .

La relación descrita anteriormente es una propiedad para un par adsorbato-adsorbente específico, en condiciones dadas de presión y temperatura. Esta relación se denomina en esta memoria "relación de adsorción de carga" o, más particularmente, "relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub>". Esta relación se define en esta memoria como una cantidad adimensional que es igual a la carga de adsorción (en mmol/g) para el primer componente, dividida por la carga de adsorción (en mmol/g) para el segundo componente para un material adsorbente específico a una presión y temperatura específica. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "primer componente" es sinónima del componente dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y la expresión "segundo componente" es sinónima del componente metano, CH<sub>4</sub>. Tal como se utiliza en esta memoria, aunque se prefiere que la carga de adsorción para cada componente sobre un material de ZIF particular, se mida bajo las condiciones de presión y temperatura parcial del componente operativo para el sistema, a menudo es más ventajoso medir la carga de adsorción para una ZIF particular para cada material componente a más condiciones "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 de adsorción para dos componentes (p. ej., CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) se puede medir ya sea a una presión parcial operativa de los componentes específicos y las condiciones de temperatura de funcionamiento de la corriente de alimentación en contacto con el adsorbente con contenido en ZIF, o en las condiciones de ensayo de un solo componente elegido en esta memoria para que sea 301 K (28°C) y 106,6 kPa (800 torr). A menos que se indique lo contrario, se utilizaron estas últimas condiciones en los ensayos de las muestras en los ejemplos de esta memoria, que pueden ser duplicados fácilmente en una instalación de pruebas de laboratorio.

Materiales ZIF que exhiben significativamente grandes relaciones de carga de adsorción se pueden utilizar en procesos de adsorción por oscilación de la presente invención para separar de forma eficaz y económica CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub> en corrientes que contienen ambos componentes. Cada uno de estos procesos de adsorción por oscilación se compone de una serie de "etapas" que incluyen una diversidad de etapas de adsorción y desorción que en combinación conducen a un "ciclo" de adsorción por oscilación que se repite periódicamente. Dado que típicamente se utilizan múltiples lechos adsorbentes, su sincronización en el tiempo apropiada conduce a la producción continua de productos. Un ciclo de adsorción por oscilación completo en un lecho adsorbente particular comprende, por lo tanto, todas las etapas de adsorción y desorción que se toman, comenzando con el primer contacto de la mezcla de gas de alimentación con el adsorbente exento de adsorbato o sustancialmente exento de adsorbato y continuando a través de la última etapa de desorción que regenera el adsorbente en su estado exento de adsorbato o sustancialmente exento de adsorbato y que, además, incluye cualesquiera etapas de represurización y/o de purga adicionales que se pueden producir a partir de entonces para llevar el "ciclo" de nuevo a la primera puesta en contacto de la mezcla de gas de alimentación con el adsorbente exento de adsorbato o sustancialmente exento de adsorbato que ha comenzado el "ciclo". En este punto, se inicia el siguiente "ciclo" de adsorción por oscilación y el ciclo se repite posteriormente.

Típicamente, hay al menos una etapa de adsorción, en la que una corriente de alimentación del proceso se pone en contacto con el material adsorbente en un proceso de adsorción por oscilación. Las expresiones equivalentes "corriente de alimentación del proceso" o "corriente de entrada", tal como se utilizan en esta memoria en las realizaciones de adsorción por oscilación de la presente invención es la corriente de componente mixto que comprende al menos dos componentes a separar que está en contacto con el material adsorbente durante el ciclo de adsorción. Durante esta etapa del proceso, la corriente de alimentación del proceso contacta con el material adsorbente en determinadas condiciones de temperatura y presión de proceso, y dado que la corriente de alimentación del proceso fluye a través del material adsorbente, al menos una parte del "primer componente" (o "componente fuertemente adsorbido") de la corriente de alimentación del proceso es adsorbida preferentemente por el material adsorbente con respecto a un "segundo componente" (o "componente débilmente adsorbido"). Durante esta etapa una "corriente de efluente" (o " corriente de producto pobre en CO<sub>2</sub>" en esta memoria) se retira del proceso de adsorción por oscilación, en el que el número total de moles del primer componente en el proceso de adsorción por oscilación es mayor que el número total de moles del primer componente del proceso de adsorción por oscilación durante esta etapa de adsorción. Aunque no es necesario, se prefiere que la concentración molar del primer componente en la corriente de alimentación del proceso sea mayor que la concentración molar del primer componente en la corriente del efluente.

El proceso de adsorción por oscilación también está compuesto por al menos una etapa de desorción en la que al menos una parte del primer componente que ha sido adsorbido preferencialmente por el material adsorbente se recupera en lo que se denomina en esta memoria como una "corriente desorbida" (o "corriente de producto rica en CO<sub>2</sub>" en esta memoria). Durante esta etapa, las condiciones del proceso en el proceso de adsorción por oscilación se cambian para permitir que al menos una parte del primer componente sea desorbida del material adsorbente y sea recogida como una "corriente desorbida". Esta desorción puede ser inducida por una oscilación de la presión, una oscilación de la temperatura, la introducción de una corriente parcial de desplazamiento de purga de presión, o una combinación de las mismas. En una realización preferida, la concentración molar del primer componente en la corriente desorbida es mayor que la concentración molar del primer componente en la corriente de alimentación del proceso. 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 del efluente.

Aunque al menos se requieren estas dos etapas (es decir, adsorción y desorción) en los procesos de adsorción por oscilación de la presente invención, se pueden utilizar etapas adicionales en los procesos de adsorción de oscilación. Estas etapas incluyen, pero no se limitan a, las etapas de purga en iso-corriente, etapas de purga en contracorriente y/o múltiples etapas parciales de presurización o despresurización. Estas etapas adicionales pueden utilizarse para mejorar la recuperación del primer y/o segundo componente, mejorar la pureza del primer o segundo componente y/u obtener múltiples corrientes de productos, además de la corriente de efluente y de la corriente desorbida descritas anteriormente.

Una realización del proceso de adsorción por oscilación de la presente invención utiliza un proceso de adsorción por oscilación de presión ("PSA"), en el que el material adsorbente se compone de un material ZIF y el "primer componente", como se describió anteriormente, es CO<sub>2</sub> y el "segundo componente", como se describió anteriormente, es CH<sub>4</sub>. En este proceso de PSA, la presión parcial del primer componente en la etapa de adsorción es superior a la presión parcial del primer componente en la etapa de desorción que permite que al menos una parte del primer componente adsorbido sea recuperado en la etapa de desorción y que el material adsorbente sea regenerado por el agotamiento de los componentes adsorbidos para su reutilización en una etapa de adsorción subsiguiente. Esto se logra, en parte, mediante la exposición del material adsorbente para reducir las condiciones de presión parcial en la etapa de desorción que las condiciones de presión parcial en la etapa de adsorción. Esta desorción puede ser asistida, además, por la utilización de 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 tal como se describe anteriormente.

Otro tipo de proceso de adsorción por oscilación de la presente invención es un proceso de adsorción por oscilación de temperatura ("TSA"), en el que el material adsorbente se compone de un material de ZIF y el "primer componente", tal como se describió anteriormente, es CO<sub>2</sub> y el "segundo componente", tal como se describió anteriormente, es CH<sub>4</sub>. Los procesos de TSA operan de manera similar a los procesos de PSA anteriores, en donde la presión parcial del primer componente en la etapa de adsorción es superior a la presión parcial del primer componente en la etapa de desorción, lo que permite que al menos una parte del primer componente adsorbido sea recuperado en la etapa de desorción y el material adsorbente sea regenerado por el agotamiento de los componentes adsorbidos para su reutilización en una etapa de adsorción subsiguiente. Sin embargo, en los procesos de TSA, esto se logra en parte mediante la exposición del material adsorbente a condiciones de temperatura más alta en la etapa de desorción que las condiciones de temperatura en la etapa de adsorción. Esta



desorción puede ser asistida, además, por la utilización de un gas de purga para reducir la presión parcial del primer componente y/o proporcionar un 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 arriba.

5 También debe tenerse en cuenta que las etapas de los procesos de PSA y de TSA se pueden combinar en un proceso de PSA/TSA de la presente invención. En estos procesos combinados, los cambios u "oscilaciones" de presión y temperatura se realizan entre las etapas de adsorción y las etapas de desorción del proceso, resultando en una separación deseada de al menos una parte del primer componente a partir del segundo componente de la corriente de alimentación del proceso de componente mixto alimentada a la entrada del proceso de PSA/TSA.

10 En realizaciones de los procesos de adsorción por oscilación de la presente invención, los materiales de ZIF se pueden incorporar en el proceso de adsorción por oscilación 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 de acuerdo con una distribución preferida. Los cristalitas se pueden utilizar directamente tal como se producen en las etapas de síntesis o pueden formularse más preferiblemente en agregados mayores o incorporarse en un material estructurado o de matriz para proporcionar forma, estabilidad y/o en combinación con otros materiales co-adsorbentes complementarios que pueden cumplir una diversidad de otras funciones beneficiosas para el proceso global. Ejemplos no limitantes incluyen la incorporación de 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 presentar una estructura ya sea microporosa o mesoporosa. Adicionalmente, puede ser ventajoso añadir aditivos convenientemente elegidos en este material aglutinante. Estos aditivos pueden ser utilizados para mejorar las propiedades de adsorción/desorción y transporte de los componentes seleccionados dentro de los materiales de ZIF. Ejemplos no limitantes de estos aditivos adicionales incluyen zeolitas y materiales cristalinos microporosos tales como silicatos puros, silicoaluminofosfatos ("SAPO" s), aluminofosfatos ("AIPO" s). En una realización preferida, el aditivo adicional es una zeolita. Otros aditivos tales como metales u otros materiales alta capacidad calorífica y materiales de alta conductividad térmica también se pueden incorporar en la matriz para ayudar en la captura y la transferencia de al menos una parte del calor que se genera durante la o las etapas de adsorción exotérmica del proceso de adsorción por oscilación, acortando así la duración del proceso de ciclado, aumentando el rendimiento y mejorando aún más la eficiencia global del material de ZIF para adsorber el componente o componentes seleccionados.

35 Cuando los materiales de ZIF se incorporan con un aglutinante, el material adsorbente se puede formular en formas geométricas óptimas o se puede aplicar sobre sustratos de soporte que mejoran aún más la durabilidad del adsorbente y la velocidad a la que los componentes adsorbentes seleccionadas se ponen en contacto con los sitios de adsorción del material de ZIF. Ejemplos no limitantes incluyen perlas, productos extrudidos, gránulos formados, lechos estructurados, monolitos y fibras huecas, así como recubrimientos aplicados a las placas o fibras o estructuras monolíticas o fibras huecas. Dependiendo de la situación específica, de la composición de la corriente de entrada, así como de las composiciones de la corriente de producto, las condiciones del proceso y el diseño del equipo para el proceso de la presente invención, determinadas estructuras y/o composiciones de matriz pueden proporcionar una eficiencia mejorada y/o selectividades de separación para el proceso global.

40 Cualquiera de las etapas descritas anteriormente (es decir, estructuración, aditivos, co-adsorbentes, etc.) que permiten una reducción en la duración de un ciclo de adsorción por oscilación completo o simplemente "ciclo" son de máxima importancia práctica, ya que tiempos de ciclo más cortos resultan en rendimientos más altos y/o pueden reducir el coste del equipo. Mientras que los procesos de adsorción por oscilación convencionales operan típicamente a ciclos con duraciones del orden de minutos, con los materiales de la presente invención y las modificaciones de los procesos antes mencionados, es posible reducir significativamente la duración de un ciclo completo en más de un 50%. Estos procesos de adsorción por oscilación de ciclo rápido que están habilitados por los materiales y las condiciones del proceso 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 proceso de adsorción por oscilación en el que el tiempo del ciclo es menor que aproximadamente 1 minuto, y más preferiblemente, el material de ZIF se utiliza en un proceso de adsorción por oscilación en el que el tiempo de ciclo es menor que aproximadamente 30 segundos. En una realización aún más preferida de la presente invención, estos tiempos de ciclo corto se incorporan en una realización de un proceso de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido ("RCPSA") de la presente invención.

55 En otra realización de la presente invención, el material de ZIF puede ser incorporado en un proceso de membrana para la separación selectiva de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, a partir de metano, CH<sub>4</sub>, en corrientes que comprenden

una mezcla de estos componentes. En esta realización, un material de ZIF se incorpora dentro o como recubrimiento sobre un sustrato inorgánico o un material polimérico y se utiliza en un proceso de separación de membrana, produciendo de este modo una "membrana que contiene ZIF-". El material de ZIF de la membrana tiene una afinidad de permeación neta para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub>. La velocidad de permeación se puede describir típicamente en términos de dos factores multiplicativos, uno relacionado con la velocidad de difusión y 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 de adsorción de CO<sub>2</sub> durante CH<sub>4</sub>, mejora el gradiente de concentración de CO<sub>2</sub>, ya sea en la superficie de la membrana (si está revestido sobre la superficie de la membrana) y/o en la membrana (si se incorporan en la matriz de la membrana). Este gradiente de concentración mejorada potencia la permeación selectiva de CO<sub>2</sub> con relación a CH<sub>4</sub> a través de la membrana, resultando en una recuperación mejorada de CO<sub>2</sub> en la corriente de permeado de la membrana.

En esta realización de la presente invención, una corriente de alimentación del proceso que comprende CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en contacto con un primer lado de una membrana que contiene ZIF y al menos una parte de la corriente de alimentación del proceso permea a través de la membrana y se recupera a partir de un segundo lado del material de la membrana como una corriente de permeado. La corriente de permeado se obtiene del segundo lado de la membrana y la corriente de permeado obtenida de este modo tiene un mayor % en vol. de CO<sub>2</sub> que la corriente de alimentación del proceso. Las expresiones equivalentes "corriente de alimentación del proceso" o "corriente de entrada", tal como se utiliza en esta memoria en realizaciones del proceso de membrana de la presente invención es la corriente de componente mixto que comprende al menos dos componentes a separar que está en contacto con el primer lado de la membrana que contiene ZIF. Cabe señalar que en algunas realizaciones, una "corriente de barrido" se puede utilizar en el lado del permeado de la membrana que contiene ZIF en el proceso de separación de membrana de la presente invención. También cabe señalar que la expresión "corriente de permeado", tal como se utiliza en esta memoria y sus propiedades de la composición se miden en base únicamente en la composición de la corriente que permea a través de la membrana que contiene ZIF. Para los fines de esta invención, si cualquier corriente adicional, tal como una corriente de barrido, se añade en el lado del permeado del proceso de membrana, la composición de esta corriente de barrido debe ser excluido del análisis de la composición de la corriente de permeado.

Continuando con esta realización del procedimiento de la presente invención, al menos una corriente de retenido también se obtiene del primer lado de la membrana que tiene un menor % en vol. de CO<sub>2</sub> que la corriente de alimentación del proceso que inicialmente contacta con la membrana. De esta manera, se realiza una separación de los componentes, lo que resulta en un valor más alto para las dos corrientes separadas (es decir, las corrientes de retenido y de permeado) que la corriente mixta original que se alimenta al proceso de separación de membrana. En realizaciones preferidas, el material de ZIF utilizado en el proceso de membrana de la presente invención tiene una relación de carga de adsorción para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos aproximadamente 10, más preferiblemente al menos aproximadamente 20, y aún más preferiblemente, al menos aproximadamente 25.

Las membranas utilizadas en las realizaciones de la presente invención pueden ser asimétricas y pueden estar compuestas de varias capas de diferentes materiales. Para mejorar las características de transferencia de masa de estas estructuras de membrana asimétrica, una o más de estas capas pueden ser de un material poroso. Una capa delgada selectiva imparte 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 alimentación moléculas se adsorben selectivamente en la capa selectiva y en el lado de permeado se desorben las moléculas. La capa que contiene ZIF selectiva puede incluir opcionalmente otros materiales. Uno de los materiales que pueden estar presentes en la capa que contiene ZIF es un polímero. Cuando la capa que contiene ZIF contiene más de 10% en vol. de otro material, la capa selectiva se denomina una matriz mixta. Para mitigar el efecto de cualesquiera defectos o poros en la capa selectiva, un revestimiento de reparación o capa de reparación se puede incorporar en la estructura de la membrana.

La membrana que contiene ZIF-será típicamente parte de un módulo de membrana que incluye una carcasa de presión. Ejemplos no limitativos de ZIF que contienen estructuras de membrana 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 juntas para aislar las zonas de retenido y permeado del módulo y para evitar un bajpás de flujo o la contaminación cruzada de la o las corrientes de retenido o a la o las corrientes de permeado. Las juntas también pueden servir como un dispositivo para sujetar la membrana en su lugar dentro del módulo de membrana.

Hay muchas aplicaciones en la industria que puede beneficiarse de un proceso que permite una separación eficiente de este tipo de estos dos componentes en una corriente de fase gaseosa. La mayoría de los procesos

convencionales para la separación de CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub> se basan en la licuefacción criogénica de al menos un componente, típicamente CO<sub>2</sub>, y posterior destilación o cristalización para la separación eficiente de estos componentes cuando están presentes en las corrientes de fase gaseosa. El coste de la licuefacción de estos gases a temperaturas por debajo de aproximadamente -40°C (233 K) con el fin de separar estos componentes hace que los procesos de separación criogénica sean muy costosos y resulta en la separación y recuperación de los componentes de muchas corrientes de gas mixto disponibles económicamente inviables.

Como un ejemplo, la Figura 13 muestra las isotermas de adsorción para ZIF-7 para el dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y para el metano, CH<sub>4</sub>. Como puede verse en esta figura, ZIF-7 (así como ZIF-9 en la Figura 18) tiene una gran relación de carga de adsorción para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub>. La carga de adsorción global de estos componentes en condiciones de ensayo estándares de 301 K y 106,6 kPa se muestra en el histograma de la Figura 14. Como puede verse en la Figura 14, bajo estas condiciones de ensayo estándares, ZIF-7 tiene una carga de adsorción para CO<sub>2</sub> de aproximadamente 2,29 mmol/g, mientras que ZIF-7 tiene una carga de adsorción para CH<sub>4</sub> de sólo aproximadamente 0,09 mmol/g. La relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> es mayor que aproximadamente 25. Tales relaciones de alta carga de adsorción hacen que estos materiales de ZIF sean materiales adsorbentes muy eficaces de los procesos de la presente invención.

También se observa que ZIF-7 (así como ZIF-9) exhiben una forma única de isoterma que no se encuentra típicamente en materiales cristalinos microporosos tales como zeolitas. Como se describe en esta memoria, esta forma única de isoterma para CO<sub>2</sub> en ZIF-7 tiene implicaciones importantes y distintivamente permite realizaciones de la presente invención. La Figura 13 muestra que la isoterma para CO<sub>2</sub> a 301 K muestra un comportamiento de histéresis caracterizado por ramas únicas de adsorción (rombos en negro) y desorción (rombos en blanco). La transición de baja a alta carga en la rama de adsorción en aproximadamente 60 kPa señala un alojamiento más favorable del CO<sub>2</sub> dentro de la estructura de ZIF-7 que en la región de tipo de la ley de Henry por debajo de aproximadamente 60 kPa. De manera similar, la transición de alta a baja carga en la rama de desorción en aproximadamente 50 kPa señala el alojamiento menos favorable del CO<sub>2</sub> dentro de la estructura de ZIF-7. Este comportamiento es el resultado de interacciones energéticas únicas entre el CO<sub>2</sub> adsorbido y la estructura de ZIF-7 que, como se describe en esta memoria, permite ventajosamente realizaciones de los procesos de adsorción por oscilación de presión de la presente invención. Con esta forma de isoterma particular es posible desarrollar un ciclo de adsorción por oscilación de presión efectivo que requiere una oscilación de presión estrecha que es sólo del orden del hueco de presión que existe entre la rama de adsorción creciente y la rama de desorción decreciente (es decir, una oscilación de presión de aproximadamente 20 a 30 kPa en este ejemplo). También es digno de señalarse que tal ciclo estaría asociado con una "capacidad de trabajo" bastante grande (y, por lo tanto, ayudaría a la economía del proceso), como se ve por la gran diferencia entre las cargas a las presiones bajas y altas en el que el ciclo operaría. La "capacidad de trabajo" de un material adsorbato se define en esta memoria como la diferencia entre la carga de adsorbato en la etapa de adsorción y la carga de adsorbato en la etapa de desorción del "componente fuertemente adsorbido" (que en esta memoria es CO<sub>2</sub>). Son deseables valores altos de la capacidad de trabajo. Con materiales adsorbentes más estándares que no exhiben el tipo de comportamiento de histéresis mostrado en la Figura 13 (es decir, exhiben un aumento gradual más convencional en la carga con presión a una temperatura constante), la oscilación de la presión tiene que ser significativamente más amplio para lograr un nivel equivalente de la capacidad de trabajo, con consecuencias concomitantes para una operación de costo más elevado.

De la discusión anterior sobre la singularidad de la forma de la isoterma, en particular la transición de baja a alta carga, se deduce que en realizaciones preferidas de la presente invención, el material de ZIF se utiliza en un proceso de adsorción por oscilación, en el que la oscilación de la presión aplicada es menor que aproximadamente 300 kPa. En realizaciones preferidas de la presente invención, el material de ZIF se utiliza en un proceso de adsorción por oscilación en el que la oscilación de la presión aplicada es menor que aproximadamente 200 kPa; e incluso más preferiblemente, el material de ZIF se utiliza en un proceso de adsorción por oscilación en el que la oscilación de la presión aplicada es menor que aproximadamente 100 kPa. En una realización aún más preferida de la presente invención, estas estrechas oscilaciones de presión aplicada se incorporan en una realización del proceso de adsorción por oscilación de presión ("PSA") de la presente invención. La expresión "oscilación de presión aplicada", según se utiliza en esta memoria, se define como la diferencia en las presiones parciales máximas y mínimas de CO<sub>2</sub> que se experimentan en el lecho adsorbente durante un ciclo de adsorción por oscilación.

Las características de las isotermas de adsorción expuestas en la Figura 13 para ZIF-7 tienen otras varias implicaciones ventajosas para los procesos de adsorción por oscilación de la presente invención. Tal como se muestra también en la Figura 12, la región de presión parcial de CO<sub>2</sub> absoluta en la que tiene lugar la transición de carga de adsorción de baja a alta es bastante baja. Cuando dicha presión parcial (P) se expresa en relación a la presión de saturación de CO<sub>2</sub> a la temperatura del experimento de ensayo (P<sub>0</sub>), la transición tiene lugar a un valor

P/P<sub>0</sub> relativo de menos de 0,01 a 301 K (véase la abscisa superior en la Figura 12). Tales valores bajos de P/P<sub>0</sub> hacen a ZIF 7 muy atractivo para adsorber CO<sub>2</sub> a partir de corrientes que contienen niveles bajos de CO<sub>2</sub>, que serían difíciles de adsorber con materiales más convencionales que requieren una presión superior parcial para lograr una adsorción de carga aceptable a la misma temperatura. Aún más importante desde el punto de vista de las separaciones de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, se observa que en las mismas condiciones de presión y temperatura que para CO<sub>2</sub>, las interacciones más débiles de CH<sub>4</sub> con la estructura de ZIF-7 no provocan la transición a un alto estado de carga. La Figura 14 muestra que cuando CH<sub>4</sub> se pone en contacto con el material de ZIF-7 a presiones tan altas como 106,6 kPa y 301 K, la carga de adsorción sigue siendo baja, en un tipo de régimen del tipo de la ley de Henry, dando lugar en última instancia a una alta relación de carga por adsorción de CO<sub>2</sub> con relación a CH<sub>4</sub> en esas condiciones. Mientras que se espera que presiones parciales altas de CH<sub>4</sub> podrían llegar a causar que tenga lugar la transición a un estado de carga más alto en un material tal como ZIF-7 a la misma temperatura de 301 K, un experto en la técnica de los procesos de adsorción por oscilación de presión sabe que los fenómenos de adsorción son activados por la temperatura y que la temperatura también puede ser proporcionalmente elevada para prevenir que se produzca una transición de este tipo y, de este modo, evitar que cantidades significativas de CH<sub>4</sub> carguen el material adsorbente, que es un objetivo clave del proceso de separación en donde se desea maximizar el enriquecimiento del material adsorbente con el componente de adsorbato preferido, CO<sub>2</sub>. También hay que señalar que características similares son exhibidas por el material de ZIF-9 mostrado en el Ejemplo 7.

De la discusión anterior sobre las características de la isoterma de adsorción, en particular en realizaciones que desean la consecución de altas cargas del adsorbato preferido a bajas presiones, en una realización preferida de la presente invención, el material de ZIF se utiliza en un proceso de adsorción por oscilación en el que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa a separar es menor que aproximadamente 200 kPa, y más preferiblemente, se utiliza el material de ZIF en un proceso de adsorción por oscilación en el que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa a separar es menor que aproximadamente 100 kPa. En una realización aún más preferida de la presente invención, el procesamiento de estas bajas corrientes de presión parcial de CO<sub>2</sub> se incorporan en una realización del proceso de adsorción por oscilación de presión ("PSA") de la presente invención.

El uso de la temperatura para evitar la transición de baja a alta carga en la isoterma se ilustra para CO<sub>2</sub> en la Figura 15. Esta figura contrasta las isotermas de adsorción para el CO<sub>2</sub> en ZIF-7 a tres temperaturas, a saber, 301 K, 308 K y 323 K. A medida que la temperatura aumenta de 301 K a 308 K, las dos ramas de adsorción y desorción permanecen pero se desplazan a presiones de CO<sub>2</sub> más altas. Cuando la temperatura se incrementa aún más a 323 K, la transición no tiene lugar, incluso a presiones de 106,6 kPa, lo que confirma la naturaleza activada por la temperatura del proceso de adsorción en adsorbentes sólidos tales como los materiales de ZIFs de la presente invención. Así como la temperatura se puede aumentar para desplazar o impedir la adsorción de transición de carga de menor a mayor para un adsorbato en un intervalo de presiones dado (como se muestra arriba), la temperatura se puede disminuir alternativamente para provocar que se produzca una transición de la carga de adsorción de baja a alta de este tipo para un adsorbato en un intervalo de presiones dado o para desplazar dicha transición desde una presión más alta a una presión más baja. Tal interacción de presión y temperatura se puede utilizar para diseñar esquemas de adsorción por oscilación ventajosos que incorporan la presente invención a lo largo de una amplia gama de presiones de componentes en las corrientes de alimentación de proceso gaseosas.

En una realización particular de la presente invención, la temperatura de la corriente de alimentación del proceso se reduce antes de ponerse en contacto con el material adsorbente que contiene ZIF. Esta realización es particularmente beneficiosa cuando se desea separar CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub> en corrientes de alimentación del proceso de baja presión, especialmente cuando las temperaturas de la corriente de alimentación del proceso pueden ser lo suficientemente importantes como para cambiar apreciablemente las ramas de adsorción y desorción a presiones de CO<sub>2</sub> mayores que las experimentadas a temperaturas más bajas. Como puede verse a partir de la Figura 13 en esta memoria, ZIF-7, p. ej., puede conseguir una separación significativa de CO<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> a temperatura cercana a la ambiente de aproximadamente 28°C (301 K) bajo condiciones de presiones parciales de CO<sub>2</sub> de menos de aproximadamente 80 kPa. Sin embargo, como puede verse a partir de la Figura 15, estas ramas de adsorción/desorción se desplazan a presiones parciales de CO<sub>2</sub> más altas requeridas a temperaturas elevadas. Por el contrario, mediante la reducción de la temperatura de la corriente de alimentación del proceso antes de poner en contacto el material adsorbente que contiene ZIF, la separación significativa de CO<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> se puede conseguir a presiones muy bajas debido al desplazamiento correspondiente de las ramas de adsorción y desorción a presiones menores.

Las características e implicaciones del proceso de oscilación, de las isotermas de adsorción únicas mostrados para ZIF-7 en las Figuras 12 y 13 también son aplicables a otros materiales de ZIF que tienen diferentes composiciones de materia, que exhiben interacciones energéticas similares con componentes tales como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Así, mientras que ZIF-7 contiene Zn como ion metálico individual, ZIF-9 del Ejemplo 2, que contiene Co como el ion metálico

individual, también exhibe las ventajas descritas en esta memoria para ZIF-7 en los procesos de adsorción por oscilación de presión. Como se describe en los Ejemplos 1 y 2, tanto ZIF-7 como ZIF-9 tienen la misma estructura de marco cristalino, SOD. Las Figuras 17 y 18 muestran los datos de caracterización de la adsorción correspondientes para ZIF-9. Las Figuras 17 y 18 muestran que la transición de baja a alta carga de adsorción se produce a una presión de CO<sub>2</sub> ligeramente superior en ZIF-9 (es decir, alrededor de 90 kPa) que en ZIF-7 (es decir, alrededor de 60 kPa) a la misma temperatura de 301 K. Esta diferencia entre ZIF-9 y ZIF-7 refleja principalmente algunas pequeñas diferencias en la energética entre los correspondientes pares de adsorbato-adsorbente, pero las características generales de adsorción son sustancialmente las mismas. Curiosamente, como se muestra en la Figura 19, la relación de carga de adsorción para ZIF-9 a 301 K y 106,6 kPa es igual a 29 (= 2,33/0,08), mientras que la relación de carga de adsorción correspondiente para ZIF-7 es igual a 25 (= 2,29/0,09) (véase la Figura 14). Por lo tanto, estos resultados ilustran adicionalmente las ventajas y la amplitud de aplicaciones de los materiales de ZIFs de la presente invención para la separación de mezclas gaseosas que contengan CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a través de procesos de adsorción por oscilación.

Una necesidad importante en la industria actual son procesos en fase gaseosa eficaces para la separación de dióxido de carbono a partir de metano en la recuperación y producción de gas natural de los yacimientos de gas. Mientras que el metano es un componente hidrocarbonado valioso para el gas natural, casi todos los yacimientos de gas natural contienen un cierto nivel de dióxido de carbono en la corriente de gas. Aunque la composición de las corrientes variará de un yacimiento a otro, muchas de estas corrientes de yacimiento de gas natural contienen una gran cantidad de dióxido de carbono, típicamente en concentraciones superiores a aproximadamente 5% en vol. En algunos casos estas corrientes de yacimientos de gas natural puede tener un contenido de dióxido de carbono mayor que aproximadamente 25% en vol., y en algunos casos el contenido de dióxido de carbono puede ser incluso mayor que aproximadamente 50% en vol. En estos últimos casos, incluso cuando los yacimientos tienen grandes cantidades de gas varado, el procesamiento de las corrientes de yacimientos puede ser económicamente prohibitivo debido a los gastos importantes de equipos y operativos asociados con la eliminación de estos altos niveles de dióxido de carbono del metano valioso contenido en estas mezclas de gases. A menos que se indique lo contrario, todas las concentraciones de componentes expresadas en esta memoria son sobre una base libre de agua.

En el procesamiento de gas natural, es importante separar el CO<sub>2</sub> del gas natural procesado. Dado que el CO<sub>2</sub> no es inflamable, el contenido en CO<sub>2</sub> en el producto de gas natural final debe reducirse a niveles suficientemente bajos para cumplir con los requisitos mínimos de BTU de gas natural transportado por gasoducto. En la mayoría de los casos, el contenido en CO<sub>2</sub> de la corriente de gas natural de los gasoductos necesita ser menor que aproximadamente 5% en vol., preferiblemente menor que aproximadamente 2% en vol. Aunque se pueden utilizar contenidos más altos en CO<sub>2</sub> como una corriente de producto intermedio a partir de los procesos de la presente invención, en realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente de efluente obtenido a partir de los procesos de adsorción tiene un contenido en CO<sub>2</sub> de menos de aproximadamente 5% en vol. y más preferiblemente de menos de aproximadamente 2% en vol.

Otro problema que existe en la separación de CO<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> en corrientes de gas natural es que las corrientes de gas natural se obtienen habitualmente a partir de yacimientos de gas a muy alta presión. Presiones típicas de recuperación de gas natural oscilan generalmente desde entre aproximadamente 500 psig (3447 kPa) y aproximadamente 5000 psig (34.474 kPa). Dado que la mayoría de los procesos de PSA y TSA se pueden diseñar para producir una separación mejor a presiones de trabajo más bajas (típicamente por debajo de aproximadamente 500 psig (3447 kPa) para la corriente de entrada en la etapa de adsorción en el proceso), es deseable disponer de materiales adsorbentes con alto relaciones de carga de adsorción que puedan realizar separaciones eficientemente a presiones más altas que la que se realizan convencionalmente. Aunque los procesos de adsorción por oscilación de la presente invención pueden funcionar de manera eficiente a presiones de la corriente de entrada de menos de 250 psig (1.724 kPa), en otras realizaciones, los procesos de PSA y TSA de la presente invención pueden funcionar a presiones de la corriente de entrada superiores a aproximadamente 500 psig (3.447 kPa), o incluso de aproximadamente 1000 psig (6.895 kPa). Aunque normalmente se desea una presión de la corriente de efluente de menos de aproximadamente 250 psig (1.724 kPa) para mantener una buena selectividad de la separación hecha, se pueden obtener presiones de la corriente de efluente de más de aproximadamente 250 psig (1.724 kPa), o incluso mayores que aproximadamente 500 psig (3.447 kPa) especialmente cuando se utiliza un material de ZIF con relaciones de adsorción de carga para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de más de aproximadamente 10. El mantenimiento de la corriente de efluente a estas presiones más altas se desea económicamente para minimizar el equipo de resaturación y la energía necesaria para el transporte de gas natural purificado a través de gasoductos. Presiones de los gasoductos para el transporte de la corriente de producto de gas natural purificado están típicamente en el intervalo de aproximadamente 800 (5.516 kPa) a aproximadamente 2000 psig (13.790 kPa).

Los procesos de la presente invención pueden utilizar los materiales de adsorción de ZIF a estas presiones más altas al diseñar los procesos de adsorción por oscilación para que operen a temperaturas altas para capturar los beneficios entre la adsorción y desorción de CO<sub>2</sub> en el material de ZIF con relación a CH<sub>4</sub>. Tal como se describió anteriormente, elevadas relaciones de carga de adsorción se pueden mantener al aumentar las presiones parciales de CH<sub>4</sub> al hacer funcionar los procesos a temperaturas elevadas que aseguren la transición de CO<sub>2</sub> desde un estado de carga de adsorción bajo a alto, al tiempo que eviten simultáneamente la transición para CH<sub>4</sub>. Debido a la naturaleza activada por la temperatura de los procesos de adsorción (véase la Figura 15), que es una característica intrínseca para cualquier par adsorbato-adsorbente, el aumento de la temperatura desplaza la transición tanto para el CO<sub>2</sub> como para el CH<sub>4</sub> a presiones más altas mientras que se mantiene sustancialmente la misma relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub>.

Además de transporte de gas natural a través de gasoductos, hay un mercado de rápido crecimiento para el transporte de gas natural licuado, o "LNG". En el transporte de los productos de LNG, los requisitos para la minimización del contenido en CO<sub>2</sub> contenido son aún más estrictos que para el transporte en gasoductos. En el producto de LNG, los niveles de CO<sub>2</sub> en la corriente de gas natural a licuar a menudo tienen que ser llevados a niveles de menos de aproximadamente 100 ppmv (partes por millón en volumen), o incluso a niveles de menos de aproximadamente 50 ppmv. Esto es debido al hecho de que el contenido en CO<sub>2</sub> en la corriente de gas natural debe ser cuidadosamente reducido para evitar la formación de hielo en exceso de los intercambiadores de calor que se requieren en la licuefacción del gas natural. Es deseable utilizar el proceso de la presente invención para la separación de CO<sub>2</sub> de corrientes de gas natural utilizadas para la producción de LNG. Por lo tanto, en ciertas realizaciones de la presente invención, el contenido en CO<sub>2</sub> de la corriente de efluente del presente proceso de adsorción por oscilación es preferiblemente menos de aproximadamente 100 ppmv de CO<sub>2</sub>, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppmv CO<sub>2</sub>. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "gas natural" incluye un gas obtenido a partir de un depósito de gas natural, cualquier corriente intermedia que conduce a la producción de un producto de gas natural, o el producto final de gas natural en sí.

Otra realización del proceso comercial deseable de la presente invención es para su uso en la separación de corrientes de gas producidas sintéticamente que se obtienen a través de una diversidad de procesos reactivos que utilizan una fuente carbonácea y un oxidante y/o calor. Estas corrientes de gas producidas sintéticamente encuentran uso, por ejemplo, como gas de síntesis para la producción de otros productos químicos y productos intermedios (p. ej., metanol), así como en la síntesis de hidrocarburos de elevado peso molecular (p. ej., combustibles de queroseno, combustibles de calidad de aviación, combustibles de calidad diesel o productos de grado de mezcla lubricante obtenidos, por ejemplo, a través de la síntesis de Fischer-Tropsch) que por sí mismos encuentran uso como productos finales o como productos intermedios para funcionalización adicional o para la síntesis de otros productos. De manera similar, estas corrientes de gas producidas sintéticamente también se pueden orientar a la generación de corrientes de hidrógeno enriquecido para su uso como combustibles (p. ej., pilas de combustible) o para uso en el tratamiento químico de hidrocarburos (p. ej., hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación). Dependiendo de la disponibilidad de alimentación, opciones de proceso y economía, se puede utilizar una diversidad de fuentes carbonáceas, que van desde gaseosas (p. ej., gas natural) a líquidas (p. ej., naftas, aceites pesados y residuos, betunes, o aceites de esquisto) a sólidas (p. ej., carbón). Con respecto a la fuente de oxígeno, se utiliza normalmente oxígeno puro, aire o vapor de agua (más calor). En algunos casos, solamente se aplica calor a la fuente carbonácea para producir una mezcla de gas de "gasificación" que contiene cantidades menores de productos de combustión completos, que pueden utilizarse como combustible o productos químicos. La composición específica del gas producido sintéticamente depende fuertemente de la naturaleza de la fuente carbonácea, del oxidante y del uso de calor (si existe). El gas producido típicamente contiene cantidades variables de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> como componentes mayoritarios y cantidades menores de azufre y especies que contienen nitrógeno (p. ej., H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>), así como otros contaminantes (p. ej., COS). Dependiendo del uso previsto del gas producido sintéticamente, se requieren diversos niveles de purificación y de preacondicionamiento. Una etapa particularmente importante en la producción de un gas producido sintéticamente es la separación de CO<sub>2</sub> de la corriente de producto. El CO<sub>2</sub> en el gas producido sintéticamente generalmente no es beneficioso, ya que no incorpora producto de reacción posterior alguno y no añade valor de calentamiento. Adicionalmente, el CO<sub>2</sub> presente en el gas producido sintéticamente puede existir en concentraciones suficientemente altas que pueden contribuir a la corrosión de los equipos de procesamiento, así como contribuir a las emisiones de gases de efecto invernadero.

Una realización de la presente invención es proporcionar una corriente de alimentación del proceso que comprende un gas producido sintéticamente a un proceso de adsorción por oscilación, en el que el material adsorbente en el proceso de adsorción por oscilación está compuesto de un material de ZIF que tiene una relación de carga de adsorción para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos alrededor de 10 para separar al menos una parte del CO<sub>2</sub> de la corriente de alimentación del proceso. En una realización más preferida de la presente invención, se proporciona

una corriente de alimentación del proceso que comprende un gas producido sintéticamente a un proceso de adsorción por oscilación en el que el material adsorbente en el proceso de adsorción por oscilación está compuesto de un material de ZIF que tiene una relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos aproximadamente 15 para separar al menos una parte del CO<sub>2</sub> de la corriente de alimentación del proceso. En una realización aún más preferida de la presente invención, el material de ZIF utilizado en este proceso tiene una relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos aproximadamente 20, y lo más preferiblemente una relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos 25.

En la realización del procedimiento de la presente invención anterior para la separación de CO<sub>2</sub> de corrientes de gas producidas sintéticamente, la mayoría del CH<sub>4</sub> en la corriente de alimentación de gas producida sintéticamente para el proceso pasará a través del material adsorbente y se recupera en la corriente de efluente del proceso. Como se ha descrito antes, en estos procesos la temperatura de trabajo se elige preferiblemente para permitir que la transición de carga de baja a alta exhibida en la isoterma de CO<sub>2</sub> se produzca en las condiciones de proceso seleccionadas, al tiempo que se evita que esta transición de carga de baja a alta se produzca para el CH<sub>4</sub> bajo las condiciones de proceso seleccionadas. Adicionalmente, la mayor parte del H<sub>2</sub> en la corriente de entrada de gas producida sintéticamente para el proceso pasará a través del material de adsorción y será recuperada en la corriente efluente del proceso. El CH<sub>4</sub> en la corriente efluente obtenido puede entonces ser separado del H<sub>2</sub> por métodos convencionales que resultan en una mayor pureza de la corriente de H<sub>2</sub>. La corriente de H<sub>2</sub> obtenida de este modo se puede utilizar directamente como un producto final o se puede mezclar con una corriente de monóxido de carbono para su uso en otras etapas de síntesis para la producción catalítica, por ejemplo, de metanol u otros productos de hidrocarburos líquidos.

En una realización preferida de la presente invención, la corriente de efluente (o "corriente de producto pobre en CO<sub>2</sub>") producida en el proceso anterior para la separación de CO<sub>2</sub> a partir de un gas producido sintéticamente contiene menos de aproximadamente 5% en vol. de CO<sub>2</sub> y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 3% en vol. de CO<sub>2</sub>. También hay que señalar que, como se ha descrito anteriormente, puede haber cantidades significativas de agua y contaminantes, tales como, pero no limitadas a H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>, que pueden ser perjudiciales físicamente o que obstaculizan el funcionamiento de cualquiera de las realizaciones de los procesos de separación que contiene ZIF de la presente invención. Por lo tanto, en realizaciones preferidas de la presente invención, una parte de los contaminantes se separa antes de ponerse en contacto con la corriente diana con el proceso que contiene ZIF. Hay muchos procesos convencionales que son conocidos por los expertos en la técnica para la separación de tales contaminantes que pueden utilizarse en unión con los procesos de la presente invención para reducir la concentración de estos contaminantes a niveles aceptables antes de contactar con los ZIF o materiales adsorbentes que contienen ZIF descritos en esta memoria.

Otra realización proceso comercial deseable de la presente invención es para su uso en la separación de CO<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> en corrientes de gas producidas en vertederos o biogénicamente. Corrientes de gas de vertederos se definen en esta memoria como sustancialmente las corrientes de fase gaseosa que se producen a partir de la biodegradación sustancialmente anaerobia de materia orgánica en los sitios de deposición de vertederos. En estos procesos de descomposición de vertederos, los gases liberados son capturados y procesados para la recuperación de hidrocarburos valiosos que contienen típicamente una concentración significativa de metano. De manera similar, las corrientes de gas producidas biogénicamente se definen en esta memoria como cualquier proceso que genera una corriente de producto que contiene metano procedente de la digestión anaerobia o fermentación de materia orgánica biodegradable (p. ej., estiércol, aguas residuales, residuos municipales, cultivos energéticos, etc.).

La captura y purificación de corrientes de gas producidas en los vertederos y biogénicamente está adquiriendo importancia comercial de más amplia difusión, ya que puede producir simultáneamente un producto combustible valioso (es decir, CH<sub>4</sub>), así como contribuir a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (es decir, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>). Tanto CH<sub>4</sub> como CO<sub>2</sub> son importantes contribuyentes al efecto invernadero. Las emisiones de los procesos de biodegradación subyacentes conducen generalmente a altas concentraciones de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Dependiendo de las condiciones específicas del sitio del vertedero o del proceso de gas producido biogénicamente, el contenido total combinado de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> de estas corrientes puede a menudo ser mayor que aproximadamente 50% en vol. o incluso mayor que aproximadamente 70% en vol. El contenido de CO<sub>2</sub> del gas producido a partir de estos procesos es típicamente muy alto, poseyendo a menudo un contenido en CO<sub>2</sub> de al menos aproximadamente 20% en vol. y, a veces más de 40% en vol. Aunque hay generalmente algunos contaminantes adicionales tales como NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S y mercaptanos presentes en estas corrientes, típicamente una fracción considerable del gas es CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> y, por lo tanto, una separación importante en la limpieza del vertedero y de las corrientes de gas producido biogénicamente para uso comercial es la separación del CO<sub>2</sub> del CH<sub>4</sub> presente en la corriente.

Otro problema que hace que sea difícil y costoso separar CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub> en estos vertederos y corrientes de gas producidas biogénicamente es que estas corrientes se generan a menudo a presiones muy bajas, a menudo a presiones de menos de aproximadamente 30 psig (206 kPa), o incluso a presiones de menos de 10 psig (69 kPa). Para que estas corrientes se separen por procesos de adsorción por oscilación, la corriente de alimentación del proceso típicamente debe ser presurizado hasta por encima de aproximadamente 50 psig (345 kPa) o incluso 100 psig (689 kPa) antes de ponerse en contacto con la mayoría de los materiales adsorbentes convencionales con el fin de obtener suficiente separación de los componentes. Esto es debido al hecho de que muchos materiales adsorbentes convencionales requieren presiones significativas para obtener cargas en componentes adsorbidos suficientes para hacer que el tamaño de los equipos sea lo suficientemente pequeño como para satisfacer las exigencias económicas y de espacio. Se ha descubierto que muchos materiales de ZIF pueden superar estas deficiencias de los adsorbentes actuales debido a sus capacidades de carga extremadamente altas para el componente selectivo a presiones muy bajas.

Los resultados presentados en las Figuras 12 y 13 para ZIF-7 y las figuras 17 y 18 para ZIF-9, que ejemplifican los materiales de ZIF de la presente invención, muestran claramente su adecuación para un funcionamiento de baja presión. En realizaciones preferidas de los procesos de adsorción de la presente invención, las corrientes de gas de vertedero y producidas biogénicamente contactan con el ZIF o material adsorbente que contiene ZIF a una temperatura y presiones de la corriente de alimentación del proceso convenientemente elegidas de menos de aproximadamente 50 psig (345 kPa). En otras realizaciones, las corrientes de gas de vertedero y producidas biogénicamente contactan con el ZIF o material adsorbente que contiene ZIF a una temperatura y presiones de la corriente de alimentación del proceso convenientemente elegidas de menos de aproximadamente 30 psig (207 kPa) o incluso de menos de aproximadamente 10 psig (69 kPa). Como puede verse a partir de la Figura 15, además del nivel de presión de la corriente, el nivel de temperatura también es crítico para el diseño de un proceso de adsorción por oscilación para la separación óptima. A medida que el nivel de presión disminuye, la temperatura puede también ser opcionalmente disminuida con el fin de asegurar una carga significativa del adsorbato sobre el material adsorbente. Como se mencionó antes, esta característica de los materiales adsorbentes que contienen ZIF puede ser significativa en aplicaciones de baja presión de la presente invención, tales como la separación de CO<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> presente en corrientes de gas de vertedero o producidas biogénicamente en donde las presiones pueden ser relativamente baja como se ha señalado arriba. Sin embargo, las temperaturas a las cuales se producen estas corrientes pueden ser significativamente elevadas como para desplazar las ramas de adsorción/desorción a presiones parciales de CO<sub>2</sub> superiores a las requeridas para las separaciones óptimas a bajas presiones. Por lo tanto, en una realización de la presente invención, la temperatura del gas producido en los vertederos o producido biogénicamente, o una corriente de proceso que consta de al menos uno de estos gases, se reduce antes de ponerse en contacto con el material adsorbente que contiene ZIF. De esta manera, se puede minimizar la compresión requerida para elevar el gas producido en el vertedero o biogénicamente a las condiciones de separación óptimas para la presente invención, y en ciertas realizaciones, se puede eliminar completamente la necesidad de equipos de compresión para elevar la presión de la corriente de alimentación a los procesos de la presente invención.

Con respecto a cargas altas a bajas presiones, por ejemplo la muestra de ZIF-7 del Ejemplo 1 y su correspondiente carga de adsorción a 301 K y 106,6 kPa del Ejemplo 6 muestra una capacidad extremadamente grande para el CO<sub>2</sub> de alrededor de 2,29 mmol/g de CO<sub>2</sub> en estas condiciones de presión y temperatura sustancialmente atmosférica (véase la Figura 12). De manera similar, la muestra de ZIF-9 del Ejemplo 2 y su correspondiente carga de adsorción a 301 K y 106,6 kPa del Ejemplo 7 muestra una gran capacidad para el CO<sub>2</sub> de alrededor de 2,33 mmol/g de CO<sub>2</sub> en estas condiciones de presión y temperatura sustancialmente atmosférica (véase la Figura 19). Como se mencionó antes, los materiales de ZIF tales como ZIF-7 y ZIF-9, pueden ser materiales adsorbentes valiosos para procesos de PSA, TSA y de PSA/TSA a baja presión. En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, se proporciona una corriente de alimentación del proceso compuesta de una corriente de gas de un vertedero o producida biogénicamente a un proceso de adsorción por oscilación en el que el material adsorbente en el proceso de adsorción por oscilación está compuesto de un material de ZIF que tiene una relación de carga de adsorción para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos aproximadamente 10 para separar al menos una parte del CO<sub>2</sub> de la corriente de entrada. En una realización más preferida de la presente invención, se proporciona una corriente de alimentación de proceso que comprende una corriente de gas de un vertedero o producida biogénicamente a un proceso de adsorción por oscilación, en el que el material adsorbente en el proceso de adsorción por oscilación está compuesto de un material de ZIF que tiene una relación de adsorción de carga para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos aproximadamente 20 para separar al menos una parte del CO<sub>2</sub> de la corriente de alimentación del proceso. En realizaciones aún más preferidas de la presente invención, el material de ZIF utilizado en este proceso tiene una relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos aproximadamente 25.



Cabe señalar que, aunque los procesos de la presente invención para la separación de corrientes de gas natural, corrientes de gas producidas sintéticamente y corrientes de gas de vertederos y producidas biogénicamente se han explicado anteriormente en términos de una configuración de adsorción por oscilación, las membranas que contienen ZIF descritas anteriormente también se puede utilizar en condiciones de entrada de proceso similares para separar selectivamente CO<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub>, y producir corrientes de producto de composición similar como se describe en las realizaciones del proceso de adsorción por oscilación anterior. En los procedimientos que utilizan membranas que contienen ZIF para separar CO<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> en una corriente de alimentación del proceso que contiene ambos componentes, es deseable que el CO<sub>2</sub> permee selectivamente a través del proceso de membrana que contiene ZIF, produciendo al menos una corriente de permeado rica en CO<sub>2</sub>, en donde la corriente de permeado rica en CO<sub>2</sub> tiene un % en vol. de CO<sub>2</sub> mayor que la corriente de alimentación del proceso que contacta con la membrana que contiene ZIF. Adicionalmente, al menos una corriente de retenido pobre en CO<sub>2</sub> también es producida por el proceso en el que una corriente de retenido pobre en CO<sub>2</sub> tiene un % en vol. de CO<sub>2</sub> menor que la corriente de alimentación del proceso. Las composiciones de la corriente, las selectividades de separación y propiedades de los productos finales producidos por las realizaciones del proceso de membrana que contiene ZIF de la presente invención son similares a los identificados en las realizaciones del proceso de adsorción por oscilación descritas anteriormente.

Otro proceso importante en la industria relativa a gases de efecto invernadero tales como CO<sub>2</sub>, es el secuestro de al menos una parte del CO<sub>2</sub> separado de una corriente de proceso. El término "secuestro" o la expresión "secuestro de CO<sub>2</sub>" tal como se utilizan en esta memoria se define como el confinamiento de una corriente residual que contiene al menos 50% en vol. de CO<sub>2</sub> en una estructura subterránea, o repositorio, o en las profundidades del océano a presiones de por lo menos 500 psig (3.447 kPa). Dependiendo del proceso de secuestro utilizado, puede ser deseable que el proceso de separación de la presente invención sea hecho funcionar con el fin de producir una alta concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente rica en CO<sub>2</sub>. Esto es especialmente deseable cuando los altos volúmenes de CO<sub>2</sub> se producen en un proceso, p. ej., en la extracción de corrientes de gas natural, en donde están presentes altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en el gas de cabeza de pozo. Debido a las muy grandes tasas de producción de estos yacimientos de gas natural de alta presión, se produce una gran cantidad de CO<sub>2</sub>. En este caso, es importante que la corriente de gas a ser secuestrada contenga una gran concentración de CO<sub>2</sub> con el fin de reducir el tamaño de los equipos de manipulación y de compresión requeridos, así como para reducir los costes de energía asociados con el secuestro del CO<sub>2</sub>. La reducción del volumen global de la corriente de gas a ser secuestrado también tiene la ventaja de minimizar los requisitos de almacenamiento necesarios para este secuestro.

Sin embargo, la necesidad de separar y secuestrar una parte del CO<sub>2</sub> que está presente en una corriente del proceso puede aplicarse a cualquier procedimiento en el que CO<sub>2</sub> se produce como un subproducto no deseado. En algunos de estos procesos, es más importante que un alto porcentaje del CO<sub>2</sub> producido por un proceso sea separado y secuestrado de manera que se minimice el CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera y/o el CO<sub>2</sub> residual que queda en el gas de proceso. En este caso, los procesos de separación de la presente invención pueden ser diseñados para minimizar la cantidad de CO<sub>2</sub> que permanece en la corriente de producto pobre en CO<sub>2</sub> producido.

Como tal, la corriente de producto rica en CO<sub>2</sub> producida por los procesos de separación de la presente invención se puede secuestrar adicionalmente. En la separación de CO<sub>2</sub> a partir del valioso CH<sub>4</sub> en la producción de gas natural, el CO<sub>2</sub> que se adsorbe preferentemente en el proceso de separación puede ser secuestrado a altas presiones en formaciones subterráneas. Es deseable que estas formaciones subterráneas se encuentren cerca del lugar de producción del gas natural para minimizar los costos de transporte. Formaciones subterráneas que son adecuadas para el secuestro de CO<sub>2</sub> incluyen los acuíferos que tienen un sello superior que evita la pérdida significativa de los componentes inyectados, los yacimientos de petróleo, yacimientos de gas, yacimientos de petróleo agotados y yacimientos de gas agotados. Típicamente, la corriente de producto rica en CO<sub>2</sub> separada tiene que volver a ser comprimida a presiones superiores a 2.000 psig (13.790 kPa) y, a menudo, a presiones superiores a 5.000 psig (34.474 kPa) para ser inyectada en estos tipos de formaciones subterráneas. Por lo tanto, es beneficioso que la realización del procedimiento de la presente invención utilizado para la separación del CO<sub>2</sub> a partir del CH<sub>4</sub> sea capaz de producir la corriente de producto rica en CO<sub>2</sub> a altas presiones con el fin de minimizar la cantidad de compresión necesaria para el secuestro. Como se ha indicado antes, en realizaciones preferidas de la presente invención, corrientes de producto ricas en CO<sub>2</sub> pueden ser producidas por la presente invención en donde la corriente de producto rica en CO<sub>2</sub> está a una presión mayor que aproximadamente 250 psig, y aún más preferiblemente, la corriente de producto rica en CO<sub>2</sub> producida está a una presión mayor que aproximadamente 500 psig.

En realizaciones preferidas de la presente invención, al menos una parte de la corriente rica en CO<sub>2</sub> producida por el proceso de separación de la presente invención es secuestrada. En realizaciones preferidas, la corriente rica en CO<sub>2</sub> que se produce tiene un contenido en CO<sub>2</sub> de al menos 75% en vol., en donde al menos una parte de la corriente

- rica en CO<sub>2</sub> está secuestrada. En una realización más preferida, la corriente rica en CO<sub>2</sub> tiene un contenido en CO<sub>2</sub> de al menos 85% en volumen, en donde al menos una parte de la corriente rica en CO<sub>2</sub> está secuestrada. En otras realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente pobre en CO<sub>2</sub> obtenida tiene un contenido en CO<sub>2</sub> de menos de aproximadamente 5% en vol., y más preferiblemente menos de aproximadamente 2% en vol. La utilización de esta realización del proceso es particularmente beneficiosa, en donde la corriente pobre en CO<sub>2</sub> se libera a la atmósfera como una corriente de escape.

Aunque la presente invención ha sido descrita en términos de realizaciones específicas, no se limita a ellas. Alteraciones y modificaciones adecuadas para el funcionamiento en condiciones específicas serán evidentes para los expertos en la técnica.

- 10 Los Ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la síntesis y las propiedades de adsorción de unos pocos materiales estructurales de imidazolato zeolíticos seleccionados para ilustrar los beneficios de la presente invención. Estos Ejemplos sólo ilustran realizaciones específicas de la presente invención y no están destinados a limitar el alcance de la presente invención.

#### EJEMPLOS

- 15 En los siguientes Ejemplos 1 a 5, pequeñas cantidades de muestras estructurales de imidazolato zeolíticas (o "ZIFs") se sintetizaron para su uso en ensayos para los procesos de adsorción y separación que se describen en detalle en los Ejemplos 6 a 10. Los ZIFs son un tipo único de estructuras cristalinas microporosas que tienen topologías marco que se encuentran comúnmente en zeolitas y/o en otros materiales cristalinos en donde cada uno de los vértices está compuesto por un solo ion metálico y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura marco están  
20 enlazados por los átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado. Cada uno de los materiales 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 marco de ZIF, el patrón de difracción de rayos X puede ser alterado tras el intercambio de disolvente o desolvatación. Los materiales de ZIF utilizados en los estudios de rastreo de adsorción de gas se prepararon de acuerdo con los procedimientos publicados con ligeras modificaciones en la escala de reacción y/o la activación de la muestra; 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*, 10186-10.191, a la que se alude en esta memoria como "Referencia Park".

- Los ejemplos de materiales de ZIF proporcionados en esta memoria no están destinados a ser limitativos de la presente invención de modo alguno. La síntesis general y caracterización estructural de algunos de los materiales de ZIF aplicables a la presente invención se presentan en la Publicación de Patente de Estados Unidos No. US2007/0202038 A1 .

Procedimientos de síntesis detallados se describen a continuación en los Ejemplos 1 a 5 para materiales ZIF seleccionados.

#### Ejemplo 1

- 35 En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-7. La estructura 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 Zn que es idéntica a la estructura zeolítica tipo SOD. SOD es un código de tipo marco de tres letras tal como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Amsterdam, 2007).
- 40 En la síntesis del material de ZIF-7, 9,00 g de nitrato de zinc tetrahidrato (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 34,4 mmol) y 3,00 g de bencimidazol (25,4 mmol) se disolvieron en 900 ml de DMF (*N,N*-dimetilformamida) en una jarra de vidrio de 1 litro. La jarra se tapó herméticamente y la mezcla de reacción se calentó en una estufa isotérmica a 373 K durante 48 horas. Después de la reacción, las aguas madres se decantaron. El sólido cristalizado en la pared lateral y la parte inferior de la jarra se recogió, se lavó con y se almacenó en DMF y se etiquetó " ZIF-7 tal como se sintetiza".
- 45 Con el fin de activar el ZIF-7, el sólido tal como se sintetiza se calentó en vacío a 473 K durante 24 horas, se transfirió a un vial de 120 ml, se sumergió en acetonitrilo (aprox. 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 hizo el vacío en un aparato de línea de vacío

a temperatura ambiente durante 16 horas para separar las moléculas de disolvente que residen en sus poros. Se obtuvieron 2,10 g de ZIF-7 activado, correspondiente a un rendimiento del 55% (basado en bencimidazol).

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

La Figura 1 muestra una comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvo experimental ("PXRD") de las muestras tal como se sintetizan y las muestras de ZIF-7 intercambiado con acetonitrilo y el patrón de PXRD calculado (que se muestra como el patrón de palitos) basada en la estructura de cristal único de ZIF-7 reseñada en la "Referencia de Park" tal como se referencia en esta memoria. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 1 se representan como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en grados).

La alta pureza de la muestra de ZIF-7 tal como se sintetiza se evidencia por la coincidencia de los patrones de PXRD experimentales y calculados. Es digno de señalar las ligeras diferencias entre los dos patrones PXRD experimentales de ZIF-7. El patrón de ZIF-7 tal como se sintetiza está indexado al grupo espacial romboédrico  $R\bar{3}$ ,  $a = b = 22,927 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,603 \text{ \AA}$  mientras que el patrón de ZIF-7 intercambiado con acetonitrilo está indexado al mismo grupo espacial con  $a = b = 22,522 \text{ \AA}$  y  $c = 15,760 \text{ \AA}$ . Los datos sugieren una ligera distorsión de la celda unitaria de ZIF-7 tras el intercambio con disolvente.

La Figura 2 muestra análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-7 tal como se sintetiza y de ZIF-7 intercambiado con acetonitrilo en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente fueron elegidas en base a los datos de TGA.

La Figura 11 es una imagen microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-7 producido.

## Ejemplo 2

En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-9. La estructura de ZIF-9 tiene una composición química de  $\text{CoL}_2$  (en la que L = bencimidazolato, es decir, el anión de bencimidazol) y una topología definida por los cationes Co que es idéntica a la estructura zeolítica tipo SOD. SOD es un código de tipo marco de tres letras tal como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Amsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-9, 1,26 g de nitrato de cobalto hexahidrato ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4,33 mmol) y 0,360 g de bencimidazol (3,05 mmol) se disolvieron en 180 ml de DMF (*N,N*- dimetilformamida) en un vial de 120 ml. El vial se tapó herméticamente y la mezcla de reacción se calentó en una estufa isotérmica a 373 K durante 96 horas. Después de la reacción, las aguas madres se decantaron. El sólido cristalizado en la pared lateral y la parte inferior de la jarra se recogió, se lavó con y se almacenó en DMF y se etiquetó "ZIF-9 tal como se sintetiza".

Con el fin de activar el ZIF-9, el sólido tal como se sintetiza se calentó en vacío a 473 K durante 24 horas, se transfirió a un vial de 20 ml, se sumergió en acetonitrilo (aprox. 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 hizo el vacío en un aparato de línea de vacío a temperatura ambiente durante 16 horas para separar las moléculas de disolvente que residen en sus poros. Se obtuvieron 0,07 g de ZIF-9 activado, correspondiente a un rendimiento del 15% (basado en bencimidazol).

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

La Figura 3 muestra una comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvo experimental ("PXRD") de las muestras tal como se sintetizan y las muestras de ZIF-9 intercambiado con acetonitrilo y el patrón de PXRD calculado (que se muestra como el patrón de palitos) basada en la estructura de cristal único de ZIF-9 reseñada en la "Referencia de Park" tal como se referencia en esta memoria. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 3 se representan como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en grados).

La alta pureza de la muestra de ZIF-9 tal como se sintetiza se evidencia por la coincidencia de los patrones de PXRD experimentales y calculados. El fondo relativamente grande de fondo en el patrón de PXRD de la muestra de ZIF-9 tal como se sintetiza no se puede atribuir a la existencia de impurezas amorfas, porque solamente se observan cristales cúbicos de color púrpura dentro de la muestra mediante microscopía óptica. Los datos de PXRD sugieren que ZIF-9 que contiene Co es intrínsecamente de baja cristalinidad en comparación con su material que contiene Zn isomorfo ZIF-7 (compárense las Figuras 1 y 3).

La Figura 4 muestra análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-9 tal como se sintetiza y de ZIF-9 intercambiado con acetonitrilo en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente fueron elegidas en base a los datos de TGA.

La Figura 16 es una imagen microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-9 producido.

### Ejemplo 3

En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-1. La estructura de ZIF-1 tiene una composición química de  $ZnL_2$  (en la que L = imidazolato, es decir, el anión de imidazol) y una topología definida por los cationes Zn que es idéntica a la estructura zeolítica tipo BCT. BCT es un código de tipo marco de tres letras tal como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Amsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-1, 1,25 g de nitrato de zinc tetrahidrato ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 4,77 mmol) y 2,75 g de imidazol (40,4 mmol) se disolvieron en 100 ml de DMAc (*N,N*-dimetilacetamida) en un vial de 120 ml. El vial se tapó herméticamente y la mezcla de reacción se calentó en una estufa isotérmica a 358 K durante 72 horas. Después de la reacción, las aguas madres se decantaron. El sólido cristalizado en la pared lateral y la parte inferior del vial se recogió y se lavó con DMF (*N,N*-dimetilformamida) para eliminar cualquier agua madre residual. Después, el producto se transfirió a un vial de 20 ml, se almacenó en DMF y se etiquetó "ZIF-1 tal como se sintetiza".

Con el fin de activar el ZIF-1, el sólido tal como se sintetiza se sumergió en acetonitrilo (aprox. 15 ml) durante un total de 72 horas. El volumen de disolvente se reemplazó cada 24 horas. El ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo se cargó a un tubo de vidrio y se hizo un vacío evacuó en un aparato de línea de vacío a la temperatura ambiente durante 16 horas para eliminar las moléculas de disolvente que residen en sus poros. Se obtuvieron 0,13 g de ZIF-1 activado, que corresponde a un rendimiento de 14% (basado en el nitrato de zinc tetrahidrato). Alternativamente, el ZIF-1 tal como se sintetiza se activó mediante el intercambio con tolueno seguido de calentamiento bajo 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 la muestra de la unidad de adsorción de gas gravimétrico y se activó in situ mediante el uso de las condiciones descritas en el Ejemplo 8.

La Figura 5 muestra una comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvo experimental ("PXRD") de las muestras tal como se sintetizan y las muestras de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo e intercambiadas con tolueno y el patrón de PXRD calculado (que se muestra como el patrón de palitos) basada en la estructura de cristal único de ZIF-1 reseñada en la "Referencia de Park" tal como se referencia en esta memoria. Los patrones de PXRD como se muestran en la Figura 5 se representan como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción dos theta (en grados).

La alta pureza de la muestra de ZIF-1 tal como se sintetiza se evidencia por la coincidencia de los patrones de PXRD experimentales y calculados. Es digno de señalar las diferencias entre los tres patrones de PXRD experimentales de ZIF-1. El patrón de ZIF-1 tal como se sintetiza está indexado al grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ ,  $a = 9,699 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,185 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,555 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116,9^\circ$ , mientras que el patrón de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo es referenciado al mismo grupo espacial con  $a = 10,098 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,649 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,300 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,5^\circ$  y el patrón de ZIF-1 intercambiado con tolueno se indexa a un grupo espacial de simetría ortorrómbica  $Pnn2$  con  $a = 15,708 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,455 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,969 \text{ \AA}$ . Los datos sugieren distorsiones de la celda unidad de ZIF-1 tras intercambio con disolvente. Se señala que existe analógica de alta simetría de ZIF-1. La estructura cristalina sencilla de dicho componente se reseñó en la "Referencia de Park", tal como se referencia en esta memoria (teniendo ZIF-2 la misma topología marco que ZIF-1, ortorrómbica,  $Pbca$ ,  $a = 9,679 \text{ \AA}$ ,  $b = 24,114 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,450 \text{ \AA}$ ).

La Figura 6 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-1 tal como se sintetiza, intercambiado con acetonitrilo e intercambiado con tolueno en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente fueron elegidas en base a los datos de TGA.

5 La Figura 20 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con acetonitrilo) producida. La Figura 21 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-1 (intercambiada con tolueno) producida.

#### Ejemplo 4

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

15 En la síntesis del material de ZIF-11, 0,330 g de nitrato de zinc hexahidrato ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 1,11 mmol) y 0,990 g de bencimidazol (8,38 mmol) se disolvieron en 100 ml de DEF (*N,N*-diethylformamida) en un vial de vidrio de 120 ml. El vial se tapó herméticamente y la mezcla de reacción se calentó en una estufa isotérmica a 373 K durante 96 horas. Después de la reacción, las aguas madres se decantaron. El sólido cristalizado en la pared lateral y la parte inferior del vial se recogió y se lavó con DMF (*N,N*-dimethylformamida) repetidamente para eliminar cualquier agua madre residual y un subproducto amorfo. Después, el producto se transfirió a un vial de 20 ml y el disolvente DMF se decantó. Después de la adición de cloroformo (aprox. 15 ml), el vial se tapó y la mezcla se sumergió en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos para separar mecánicamente una fase densa no identificada de las superficies de cristales ZIF-11. Aparecieron dos capas de sólidos después de que el vial se asentara sobre una superficie plana en reposo durante 30 minutos. La capa sólida que flota en la superficie de cloroformo se recogió cuidadosamente utilizando una pipeta y se transfirió a otro vial de 20 ml. El sólido se lavó con DMF y se almacenó en DMF y se etiquetó "ZIF-11 purificado".

25 Con el fin de activar el ZIF-11, el sólido purificado se sumergió en metanol (aprox. 15 ml) durante un total de 72 horas. El volumen de disolvente se reemplazó cada 24 horas. El ZIF-11 intercambiado con metanol se cargó en un tubo de vidrio y se hizo un vacío en un aparato de línea de vacío. Después de la separación del disolvente metanol externo a temperatura ambiente, el sólido se calentó en vacío a 423 K durante 16 horas para separar las moléculas de disolvente que residen en los poros de ZIF-11. Una muestra de 0,09 g de ZIF-11 activado se obtuvo de esta forma, lo que corresponde a un rendimiento del 27% (basado en nitrato de zinc hexahidrato).

30 Para los experimentos de adsorción de gas, el ZIF-11 intercambiado con metanol se cargó directamente en el soporte de la muestra de la unidad de adsorción de gas gravimétrico y se activó in situ mediante el uso de las condiciones descritas en el Ejemplo 9.

35 La Figura 7 muestra una comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvo experimental ("PXRD") de las muestras de ZIF-11 purificado y ZIF-11 intercambiado con metanol y el patrón de PXRD calculado (que se muestra como el patrón de palitos) basados en la estructura de cristal sencilla de ZIF-11 reseñada en la "Referencia de Park" tal como se indica en esta memoria. Los patrones de PXRD tal como se muestran en la Figura 7 se representan como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción de dos theta (en grados).

40 La alta pureza de la muestra se evidencia por la coincidencia de los patrones de PXRD experimentales y calculados. Son dignas de señalar las ligeras diferencias entre los dos patrones PXRD experimentales de ZIF-11. Después de intercambio con metanol, las intensidades de los picos de difracción fueron alteradas y las posiciones de los picos se cambiaron sistemáticamente a un mayor ángulo de dos theta (en grados).

45 La Figura 8 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-11 purificado e intercambiado con metanol en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente fueron elegidas en base a los datos de TGA.

La Figura 24 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-11 producida.

Ejemplo 5

En este ejemplo, se sintetizó un material de ZIF-8. La estructura 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 Zn que es idéntica a la estructura zeolítica tipo SOD. SOD es un código de tipo marco de tres letras tal como se define por la International Zeolite Association ("IZA") en "Atlas of Zeolite Framework Types" (Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Sexta Edición Revisada, Elsevier Amsterdam, 2007).

En la síntesis del material de ZIF-8, 10,50 g de nitrato de zinc tetrahidrato ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 40,2 mmol) y 3,00 g de 2-metilimidazol (36,5 mmol) se disolvieron en 900 ml de DMF (*N,N*-dimetilformamida) en una jarra de vidrio de 1 litro. La jarra se tapó herméticamente y la mezcla de reacción se calentó en una estufa isotérmica a 413 K durante 24 horas. Después de la reacción, las aguas madres se decantaron. El sólido cristalizado en la pared lateral y la parte inferior de la jarra se recogió y se lavó con DMF repetidamente para separar cualquier agua madre residual y un subproducto amorfo. Después, el producto se transfirió a un vial de 120 ml y el disolvente DMF se decantó. Después de la adición de cloroformo (aprox. 100 ml), el vial se tapó y la mezcla se sumergió en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos para separar mecánicamente partículas de óxido de zinc a partir de las superficies de cristales de ZIF-8. Aparecieron dos capas de sólidos después de que el vial se asentara sobre una superficie plana en reposo durante 30 minutos. La capa sólida que flota en la superficie de cloroformo se recogió cuidadosamente utilizando una pipeta y se transfirió a otro vial de 120 ml. El sólido se lavó con DMF y se almacenó y etiquetó "ZIF-8 purificada".

Con el fin de activar el ZIF-8, el sólido purificado se sumergió en metanol (aprox. 100 ml) durante un total de 72 horas. El volumen de disolvente se reemplazó cada 24 horas. Se cargó este ZIF-8 intercambiado con metanol en un tubo de vidrio y se hizo el vacío en un aparato de línea de vacío. Después de la separación del disolvente metanol externo a temperatura ambiente, el sólido se calentó en vacío a 523 K durante 16 horas para separar las moléculas de disolvente que residen en los poros de ZIF-8. Se obtuvieron 1,70 g de ZIF-8 activado, correspondiente al 41% de rendimiento (basado en 2-metilimidazol).

Para los experimentos de adsorción de gas, el ZIF-8 intercambiado con metanol se cargó directamente en el soporte de la muestra de la unidad de adsorción de gas gravimétrico y se activó in situ mediante el uso de las condiciones descritas en el Ejemplo 10.

La Figura 9 muestra una comparación de los patrones de difracción de rayos X de polvo experimental ("PXRD") de las muestras de ZIF-8 purificado y ZIF-8 intercambiado con metanol y el patrón de PXRD calculado (patrón de palitos) basados en la estructura de cristal sencilla de ZIF-8 reseñada en la "Referencia de Park" tal como se indica en esta memoria. La elevada pureza de la muestra se evidencia por la coincidencia de patrones de PXRD experimental y calculado. Los patrones de PXRD tal como se muestran en la Figura 9 se representan como la intensidad de difracción (en unidades arbitrarias) frente al ángulo de difracción de dos theta (en grados).

La Figura 10 muestra los análisis termogravimétricos ("TGA") para las muestras de ZIF-8 purificado e intercambiado con metanol en atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de activación descritas anteriormente fueron elegidas en base a los datos de TGA.

La Figura 27 es una imagen de microscopía electrónica de barrido ("SEM") de una muestra de ZIF-8 producida.

Ejemplos 6-10

En los Ejemplos 6 a 10 en esta memoria, se utilizó un aparato de microbalanza Cahn® (TG121, 0,1  $\mu$ g) para caracterizar gravimétricamente las propiedades de adsorción/desorción de los gases e hidrocarburos (es decir, adsorbatos) en diversas estructuras de imidazolato zeolítico (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 anteriores. A una temperatura constante, la carga de adsorbato en equilibrio se midió a diversas presiones de adsorbato de hasta 106,6 kPa. Con el fin de capturar cualquier comportamiento histerético potencial, se midieron para cada una de las isothermas la mitad de los puntos experimentales en el modo de adsorción (es decir, el aumento de la presión de vacío a la presión máxima de 106,6 kPa) y la otra mitad de los puntos experimentales se midió en el modo de desorción (es decir, la disminución de la presión desde la presión máxima de 106,6 kPa a vacío). En todos los experimentos se utilizó un software de

ordenador LabVIEW® para establecer automáticamente, controlar y monitorizar la secuencia de etapas seguidas en cada experimento.

La alimentación de adsorbato se introdujo en el colector de alimentación a partir de botellas de conferencia o de las líneas de suministro de la casa que contengan gases de alta pureza e hidrocarburos. El colector de alimentación estaba en contacto con el adsorbente situado en el soporte de muestra de la microbalanza. La presión de adsorbato en el colector de alimentación se controló entre vacío y 106,6 kPa por un Sistema de Medición y Control MKS® Tipo 146, que se conectó al ordenador a través de comunicaciones RS232. El colector de alimentación estaba equipado con tres transductores MKS® 120A de presión (0-0,0133 kPa, 0-1,33 kPa y 0-133 kPa) que proporcionaron la información de presión de adsorbato al controlador. El controlador accionó dos válvulas electrónicas para ajustar la presión de adsorbato dentro del colector de alimentación. Una válvula (MKS 0248A, Tipo 00100RK) estaba conectada con el suministro de alimentación de adsorbato y la otra válvula (MKS 0248A, Tipo 10000RV) estaba conectada a la línea de vacío. Una bomba turbomolecular Pfeiffer® TSU 261 se utilizó para alcanzar las condiciones de vacío.

Típicamente, antes de las mediciones de las isothermas de adsorción, aproximadamente 15 a 90 mg de adsorbente se cargó en la microbalanza a 301 K. Con el fin de evitar la puesta en contacto del adsorbente con el aire ambiente, el adsorbente se sumergió completamente en un exceso de un disolvente especificado (es decir, una cantidad bastante en exceso de la requerida para llenar su volumen de poros interno). El disolvente se separó mediante el uso de un vacío dinámico. En algunos casos, cuando se mantuvo firmemente más disolvente en el interior del adsorbato, se utilizó también un calentamiento. Típicamente, se aplicaron las siguientes etapas (todas bajo un vacío dinámico): (a) desgasificación a 301 K durante un tiempo prescrito, (b) calentamiento a una temperatura prescrita y mantenimiento en ella durante un tiempo prescrito, (c) enfriamiento a 301 K. Debido a que la microbalanza fue tarada justo antes de cargar la muestra, el peso en seco se obtuvo directamente de la microbalanza tras la finalización del procedimiento de limpieza. El tipo de disolvente, la temperatura de calentamiento así como la duración de las etapas dependían del material ZIF particular bajo estudio. Para una muestra ZIF dada, se repitieron las mismas etapas de limpieza cada vez que se llevó a cabo un nuevo experimento sucesivo. Antes de retirar la muestra de la microbalanza, se repitieron los primeros y/o segundos experimentos de adsorción. Estos experimentos repetidos revelaron una excelente reproducibilidad, lo que confirma la idoneidad de las isothermas de adsorción de los procedimientos experimentales, así como la estabilidad de las muestras a lo largo de los experimentos de adsorción. Mediciones de rayos X de las muestras eliminadas confirmaron adicionalmente su integridad.

### Ejemplo 6

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

Para el ensayo de cada uno de los adsorbatos en este experimento, una muestra de ZIF-7 se cargó con acetonitrilo como disolvente. Se gasificó durante 6 h a 301 K bajo vacío dinámico. No se aplicó calentamiento adicional. El peso seco fue 46,68 mg. El mismo procedimiento de limpieza se aplicó a ZIF-7 antes de todos los experimentos posteriores con otros adsorbatos. Una imagen de microscopio electrónico de barrido ("SEM") de esta muestra se muestra en la Figura 11. La Figura 12 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> en ZIF-7 a 301 K. La ordenada muestra la carga de adsorción en equilibrio en unidades típicas de mmol/g. La abscisa inferior muestra la presión de CO<sub>2</sub> absoluta en kPa. La abscisa superior muestra la presión de CO<sub>2</sub> relativa, en donde la presión de normalización P<sub>0</sub> se corresponde con la presión de saturación de CO<sub>2</sub> a 301 K. A partir de los datos de presión de vapor de equilibrio termodinámico, se estimó un valor de 6583,8 kPa para P<sub>0</sub>. Los símbolos en negro y en blanco identifican las correspondientes ramas de adsorción y desorción, respectivamente (la rama de adsorción se muestra con la leyenda del rombo en negro y la rama de desorción se muestra con la leyenda del rombo en blanco).

De conformidad con los procedimientos de ensayo, también se generó una isoterma de adsorción para el metano, CH<sub>4</sub>, y se muestra en la Figura 13 junto con la isoterma de adsorción/desorción de la Figura 12 arriba. En el régimen de ensayos de este ejemplo, el metano no exhibió las ramas de adsorción y desorción separadas, como se expuso para el dióxido de carbono y, por lo tanto, las curvas de adsorción y desorción para metano en este régimen solapa ZIF-7. Como puede verse a partir de la Figura 13, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa a 301 K, la carga de adsorción de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, era significativamente mayor que la carga de adsorción para el metano, CH<sub>4</sub>, sobre el material de ZIF-7.

La Figura 14 es un histograma que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-7 para el dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y el metano,  $\text{CH}_4$ , en condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidos a partir de los ensayos anteriores. Como puede verse en este histograma, la carga de adsorción del material de ZIF-7 para el  $\text{CO}_2$  a 106,6 kPa a 301 K fue de aproximadamente 2,29 mmol/g, mientras que la carga de adsorción para  $\text{CH}_4$  fue de aproximadamente 0,09 mmol/g. En estas condiciones, la relación de carga de adsorción de  $\text{CO}_2$  frente a  $\text{CH}_4$  es de aproximadamente 25,4, que ilustra la alta selectividad del material de ZIF-7 para el  $\text{CO}_2$  frente al  $\text{CH}_4$ , haciendo de ZIF-7 un material adecuado para su uso en la presente invención.

Isotermas adicionales para ZIF-7 se establecieron a diferentes temperaturas para investigar las características de adsorción/desorción de ZIF-7 a temperaturas elevadas. Las isotermas de adsorción de ZIF-7 para el  $\text{CO}_2$  realizadas a 301 K, 308 K y 323 K se muestran en la Figura 15. Como puede verse en la Figura 15, Consistente con los principios basados en la adsorción, a medida que la temperatura aumenta de 301 K a 308 K, la transición de carga de  $\text{CO}_2$  de baja a alta se desplaza a presiones más altas. Esta figura muestra que las cargas de adsorción comparables de  $\text{CO}_2$  en ZIF-7 se producen a un aumento de la presión parcial correspondiente. La Figura 15 también muestra que a 323 K, la transición de carga de  $\text{CO}_2$  de baja a alta no tiene lugar en las condiciones que se probaron hasta la presión de ensayo máxima de 106,6 kPa. Tal comportamiento es equivalente al de  $\text{CH}_4$  como se expone en la Figura 13, que debido a interacciones de  $\text{CH}_4$  más débiles con el adsorbente,  $\text{CH}_4$  no es capaz de someterse a la transición a un estado de carga alta. Es esta interacción de las variables que involucran el adsorbato, adsorbente, la presión y la temperatura que se pueden utilizar ventajosamente en el diseño de procesos eficaces de adsorción por oscilación de acuerdo con la presente invención para separar eficazmente  $\text{CO}_2$  a partir de  $\text{CH}_4$  en mezclas de gas que contienen ambos componentes.

#### Ejemplo 7

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

Para el ensayo de cada uno de los adsorbatos en este experimento, una muestra de ZIF-9 se cargó con acetonitrilo como disolvente. Se gasificó durante 6 horas a 301 K bajo vacío dinámico. No se aplicó calentamiento adicional. El peso seco fue 56,35 mg. El mismo procedimiento de limpieza se aplicó a ZIF-9 antes de todos los experimentos posteriores con otros adsorbatos. Un imagen de microscopio electrónico de barrido ("SEM") de esta muestra se muestra en la Figura 16. La Figura 17 muestra la isoterma de adsorción de  $\text{CO}_2$  de ZIF-9 a 301 K. La ordenada muestra la carga de adsorción en unidades típicas de mmol/g. La abscisa inferior muestra la presión de  $\text{CO}_2$  absoluta en kPa. La abscisa superior muestra la presión de  $\text{CO}_2$  relativa, en donde la presión de normalización  $P_0$  se corresponde con la presión de saturación de  $\text{CO}_2$  a 301 K. A partir de los datos de presión de vapor de equilibrio termodinámico, se estimó un valor de 6583,8 kPa para  $P_0$ . Los símbolos en negro y en blanco identifican las correspondientes ramas de adsorción y desorción, respectivamente (la rama de adsorción se muestra con la leyenda del rombo en negro y la rama de desorción se muestra con la leyenda del rombo en blanco).

De conformidad con los procedimientos de ensayo, también se generó una isoterma de adsorción para el metano,  $\text{CH}_4$ , y se muestra en la Figura 18 junto con la isoterma de adsorción/desorción de la Figura 17 arriba. En el régimen de ensayos de este ejemplo, el metano no exhibió las ramas de adsorción y desorción separadas, como se expuso para el dióxido de carbono y, por lo tanto, las curvas de adsorción y desorción para metano en este régimen solapa ZIF-9. Como puede verse a partir de la Figura 18, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa a 301 K, la carga de adsorción de dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , era significativamente mayor que la carga de adsorción para el metano,  $\text{CH}_4$ , sobre el material de ZIF-9.

La Figura 19 es un histograma que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-9 para el dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , y el metano,  $\text{CH}_4$ , en condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidos a partir de los ensayos anteriores. Como puede verse en este histograma, la carga de adsorción del material de ZIF-9 para el  $\text{CO}_2$  a 106,6 kPa a 301 K fue de aproximadamente 2,33 mmol/g, mientras que la carga de adsorción para  $\text{CH}_4$  fue de aproximadamente 0,08 mmol/g. En estas condiciones, la relación de carga de adsorción de  $\text{CO}_2$  frente a  $\text{CH}_4$  es de aproximadamente 29,1, que ilustra la alta selectividad del material de ZIF-9 para el  $\text{CO}_2$  frente al  $\text{CH}_4$ , haciendo de ZIF-9 un material adecuado para su uso en la presente invención.

#### Ejemplo 8



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

5 Para el ensayo de la muestra de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo, una parte de la muestra de ZIF-1 producida y activada como en el Ejemplo 3 se cargó con acetonitrilo como disolvente. Se gasificó durante 6 h a 301 K bajo vacío dinámico. No se aplicó calentamiento adicional. El peso seco fue 69,64 mg. El mismo procedimiento de limpieza se aplicó a ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo antes de todos los experimentos posteriores con otros adsorbatos. Una imagen de microscopio electrónico de barrido ("SEM") de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo se muestra en la Figura 20.

10 Para el ensayo de la muestra de ZIF-1 intercambiado con tolueno, una parte de la muestra de ZIF-1 producida y activada como en el Ejemplo 3 se cargó con tolueno como disolvente. Se gasificó durante 6 h a 301 K bajo vacío dinámico, se calentó hasta 443 K durante 2 horas y luego se enfrió a 301 K. El peso seco fue 46,21 mg. El mismo procedimiento de limpieza se aplicó a ZIF-1 intercambiado con tolueno antes de todos los experimentos posteriores con otros adsorbatos. Una imagen de microscopio electrónico de barrido ("SEM") de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo se muestra en la Figura 21.

20 La Figura 22 muestra las isotermas de adsorción de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para el dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y metano, CH<sub>4</sub>, a 301 K. La ordenada muestra la carga de adsorción en unidades típicas de mmol / g. La abscisa muestra la presión absoluta del adsorbato en kPa. Como puede verse a partir de la Figura 22, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa a 301 K, la carga de adsorción de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, fue mayor que la carga de adsorción para el metano, CH<sub>4</sub>, sobre el material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo.

25 La Figura 23 es un histograma que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para el dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y el metano, CH<sub>4</sub>, en condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidos a partir de los ensayos anteriores. Como puede verse en este histograma, la carga de adsorción del material de ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo para el CO<sub>2</sub> a 106,6 kPa a 301 K fue de aproximadamente 1,05 mmol/g, mientras que la carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue de aproximadamente 0,30 mmol/g. Sin embargo, en estas condiciones, la relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> es sólo de aproximadamente 3,5. Este ejemplo ilustra que el ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo no posee una relación de carga de adsorción lo suficientemente alta como para satisfacer los requisitos de la presente invención.

30 Cabe señalar que, aunque no se muestra, el material de ZIF-1 intercambiado con tolueno exhibe características de adsorción de carga similares a las del material ZIF-1 intercambiado con acetonitrilo.

#### Ejemplo 9

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

35 Para el ensayo de cada uno de los adsorbatos en este experimento, una muestra de ZIF-11 se cargó con metanol como disolvente. Se gasificó durante 2 h a 301 K bajo vacío dinámico, se calentó a 423 K durante 3 h, y después se enfrió a 301 K. El peso seco fue 82,07 mg. El mismo procedimiento de limpieza se aplicó a ZIF-11 antes de todos los experimentos posteriores con otros adsorbatos. Una imagen de microscopio electrónico de barrido ("SEM") de esta muestra se muestra en la Figura 24. La Figura 25 muestra las isotermas de adsorción de ZIF-11 para el dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y el metano, CH<sub>4</sub>, a 301 K. La ordenada muestra la carga de adsorción en unidades típicas de mmol/g. La abscisa muestra la presión absoluta del adsorbato en kPa. Como puede verse a partir de la Figura 25, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa a 301 K, la carga de adsorción de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, fue mayor que la carga de adsorción para el metano, CH<sub>4</sub>, sobre el material de ZIF-11.

45 La Figura 26 es un histograma que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-11 para dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y metano, CH<sub>4</sub>, en condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidos a partir de los ensayos anteriores. Como puede verse en este histograma, la carga de adsorción del material ZIF-11 para el CO<sub>2</sub> a 106,6 kPa a 301 K fue de aproximadamente 0,87 mmol/g, mientras que la carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue de aproximadamente 0,42 mmol/g. Sin embargo, en estas condiciones, la relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente

a CH<sub>4</sub> fue sólo de aproximadamente 2,1. Este ejemplo ilustra que ZIF-11 no posee una relación de carga de adsorción lo suficientemente alta como para satisfacer los requisitos de la presente invención.

#### Ejemplo 10

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

10 Para el ensayo de cada uno de los adsorbatos en este experimento, una muestra de ZIF-8 se cargó con metanol como disolvente. Se gasificó durante 2 h a 301 K bajo vacío dinámico, se calentó a 523 K durante 3 h, y después se enfrió a 301 K. El peso seco fue 16,37 mg. El mismo procedimiento de limpieza se aplicó a ZIF-8 antes de todos los experimentos posteriores con otros adsorbatos. Una imagen de microscopio electrónico de barrido ("SEM") de esta muestra se muestra en la Figura 27. La Figura 28 muestra las isotermas de adsorción de ZIF-8 para el dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y el metano, CH<sub>4</sub>, a 301 K. La ordenada muestra la carga de adsorción en unidades típicas de mmol/g. La abscisa muestra la presión absoluta del adsorbato en kPa. Como puede verse a partir de la Figura 28, a la presión de ensayo superior de 106,6 kPa a 301 K, no hubo una diferencia significativa en la carga de adsorción de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, en comparación con la carga de adsorción para el metano, CH<sub>4</sub>, sobre el material de ZIF-8. De hecho, en contraste con los otros materiales de ZIF ensayados, la carga de adsorción sobre el material ZIF-8 fue menor para CO<sub>2</sub> que para CH<sub>4</sub>.

20 La Figura 29 es un histograma que compara las cargas de adsorción correspondientes del material de ZIF-8 para dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y metano, CH<sub>4</sub>, en condiciones de ensayo de 301 K y 106,6 kPa obtenidos a partir de los ensayos anteriores. Como puede verse en este histograma, la carga de adsorción del material ZIF-8 para el CO<sub>2</sub> a 106,6 kPa a 301 K fue de aproximadamente 0,70 mmol/g, mientras que la carga de adsorción para CH<sub>4</sub> fue de aproximadamente 0,79 mmol/g. En estas condiciones, la relación de carga de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> es de aproximadamente 0,9. Este ejemplo ilustra que ZIF-8 no posee una relación de carga de adsorción lo suficientemente alta como para satisfacer los requisitos de la presente invención.

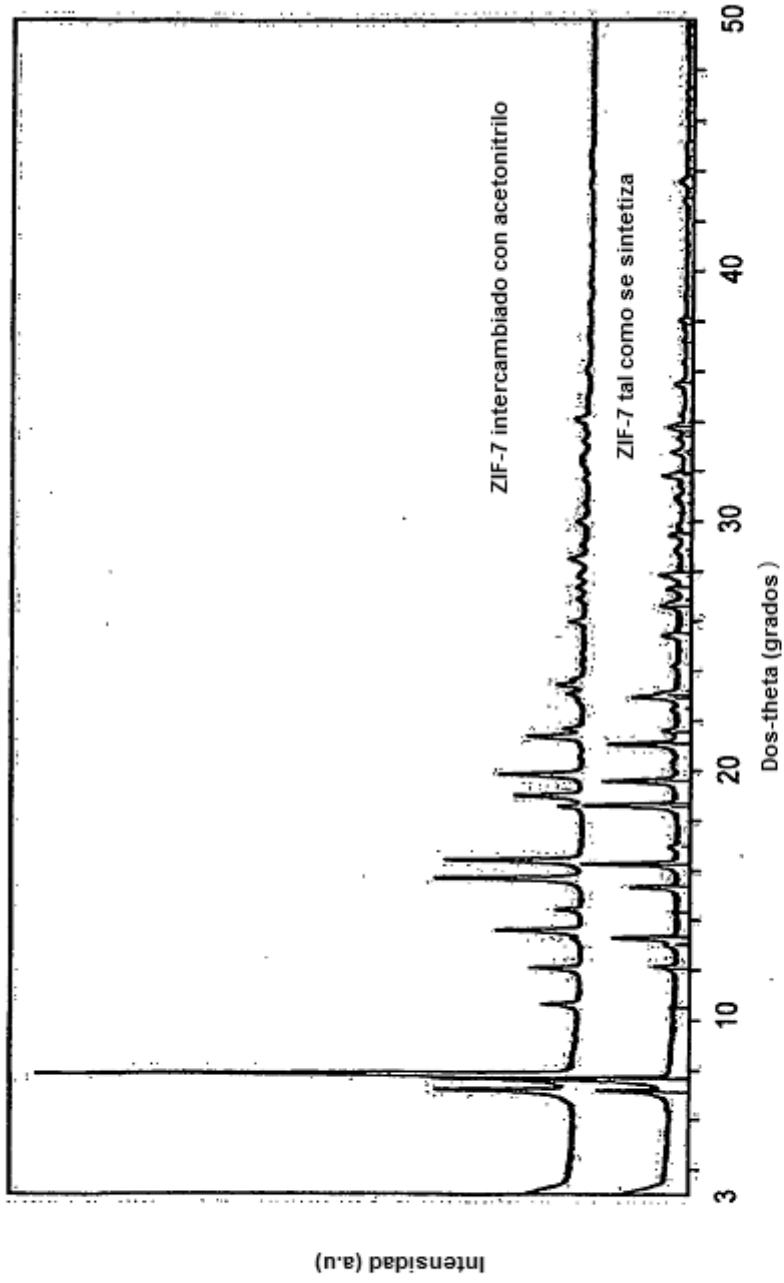
25

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar CO<sub>2</sub> de una corriente de alimentación del proceso, que comprende:
- poner en contacto un lecho adsorbente constituido por un material estructural de imidazolato zeolítico con una corriente de humectación del proceso que comprende CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a una primera presión y primera temperatura;
  - adsorber al menos una parte del CO<sub>2</sub> en el lecho adsorbente;
  - producir una corriente de producto pobre en CO<sub>2</sub>, en donde la corriente de producto pobre en CO<sub>2</sub> tiene una concentración de CO<sub>2</sub> en % vol. menor que la corriente de alimentación del proceso; y
  - producir una corriente de producto rica en CO<sub>2</sub> a una segunda presión y segunda temperatura, en donde la corriente de producto rica en CO<sub>2</sub> tiene una concentración de CO<sub>2</sub> en % en vol. mayor que la corriente de alimentación del proceso;
- en el que el material estructural de imidazolato zeolítico tiene una estructura de marco en donde cada uno de los vértices de la estructura de marco está constituido por un ion metálico sencillo, y cada par de vértices adyacentes conectados de la estructura de marco está enlazado por átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado, y en el que el material estructural de imidazolato zeolítico tiene una relación de carga de adsorción para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos 10, midiéndose la relación de carga de adsorción a 301 K y 106,6 kPa, y en el que el material estructural de imidazolato zeolítico exhibe isotermas de CO<sub>2</sub> con un comportamiento histerético.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el lecho adsorbente está constituido por un material aglutinante seleccionado de un polímero cristalino, un polímero no cristalino, un epoxi, un termoplástico, una arcilla, un material con contenido en sílice, un material con contenido en alúmina y un material con contenido en titanía.
3. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la etapa a) es mayor que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la etapa d).
4. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la primera presión es mayor que la segunda presión.
5. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la segunda temperatura es mayor que la primera temperatura.
6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el tiempo del ciclo es menor que aproximadamente 1 minuto.
7. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el procedimiento es un proceso de adsorción por oscilación, y la diferencia entre las presiones parciales de CO<sub>2</sub> máximas y mínimas alcanzadas en el lecho adsorbente durante un ciclo es menor que 300 kPa.
8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la presión parcial de CO<sub>2</sub> de la corriente de alimentación del proceso en la etapa a) es menor que aproximadamente 200 kPa.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la corriente de alimentación del proceso se compone de un gas producido de modo sintético, y la corriente de producto pobre en CO<sub>2</sub> tiene un contenido en CO<sub>2</sub> menor que 5% en vol.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la corriente de alimentación del proceso se compone de una corriente de gas derivada orgánicamente de un gas producido en vertederos y un gas producido biogénicamente, y la corriente de alimentación del proceso contacta con el lecho adsorbente a una presión menor que aproximadamente 345 kPa (50 psig).
11. Un procedimiento para separar CO<sub>2</sub> de una corriente de alimentación del proceso, que comprende:
- contactar un primer lado de una membrana constituida por un material estructural de imidazolato zeolítico con una corriente de alimentación del proceso que comprende CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a una primera presión y primera temperatura;
  - recuperar una primera corriente de permeado de un segundo lado de la membrana a una segunda presión y segunda temperatura, en donde 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 CO<sub>2</sub> en % en vol. mayor que la corriente de alimentación del proceso; y
  - recuperar una primera corriente de retenido;
- en el que el material estructural de imidazolato zeolítico tiene una estructura de marco en donde cada uno de los vértices de la estructura de marco está constituido por un ion metálico sencillo, y cada par de vértices adyacentes

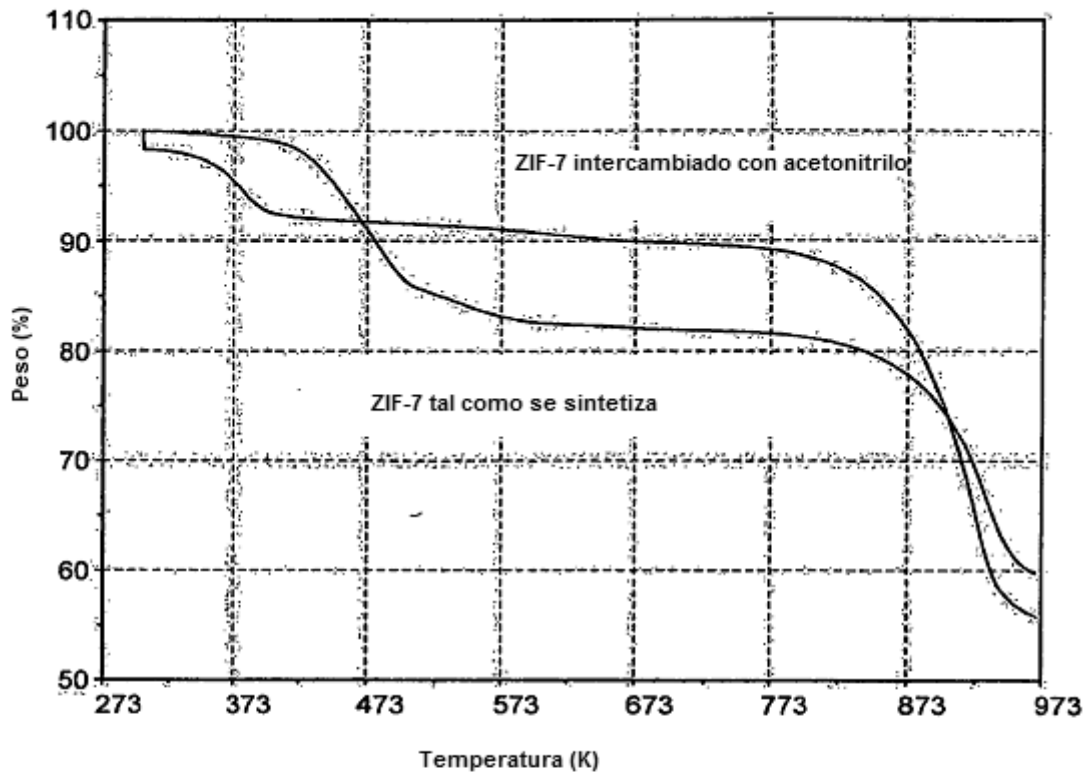
conectados de la estructura de marco está enlazado por átomos de nitrógeno de un anión imidazolato o su derivado, y en el que el material estructural de imidazolato zeolítico tiene una relación de carga de adsorción para CO<sub>2</sub> frente a CH<sub>4</sub> de al menos 10, midiéndose la relación de carga de adsorción a 301 K y 106,6 kPa, y en el que el material estructural de imidazolato zeolítico exhibe isotermas de CO<sub>2</sub> con un comportamiento histerético.

- 5 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el contenido en CO<sub>2</sub> en % en vol. de la primera corriente de retenido es menor que el contenido en CO<sub>2</sub> en % en vol. de la corriente de alimentación del proceso.
13. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el material estructural de imidazolato zeolítico se selecciona de ZIF-7 y ZIF-9.



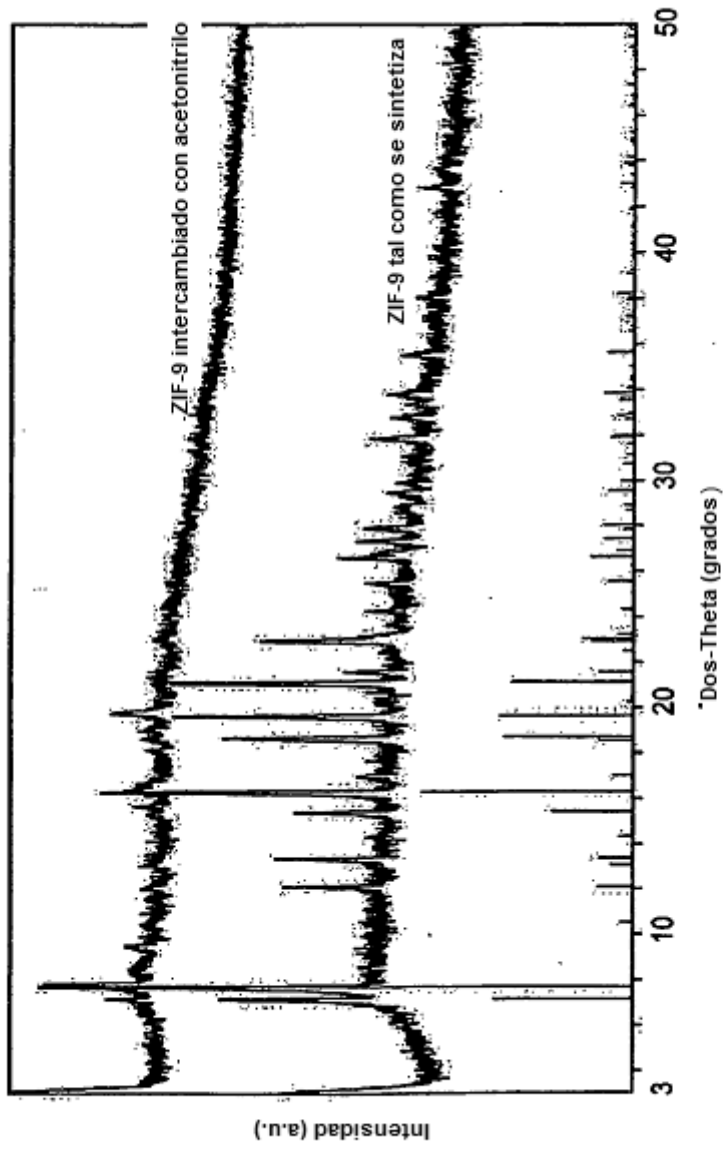
**Patrón de Difracción de rayos-X de Polvo de ZIF-7**

**FIG. 1**



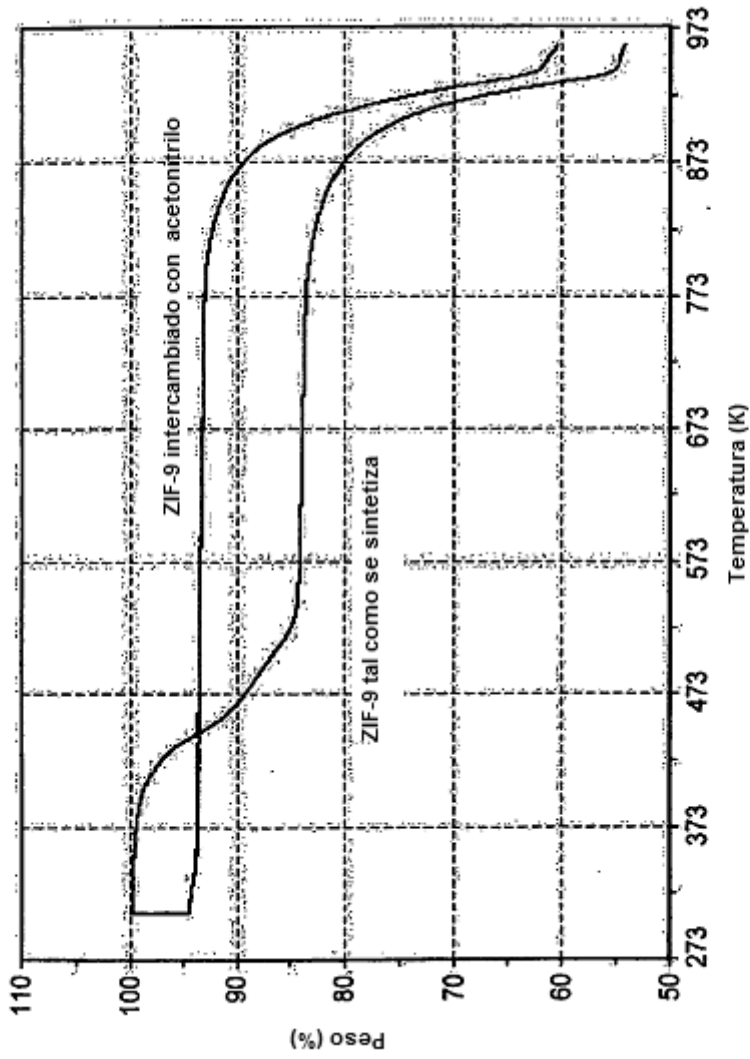
Análisis Termogravimétrico de ZIF-7

**FIG. 2**



**Patrón de Difracción de rayos X de Polvo de ZIF-9**

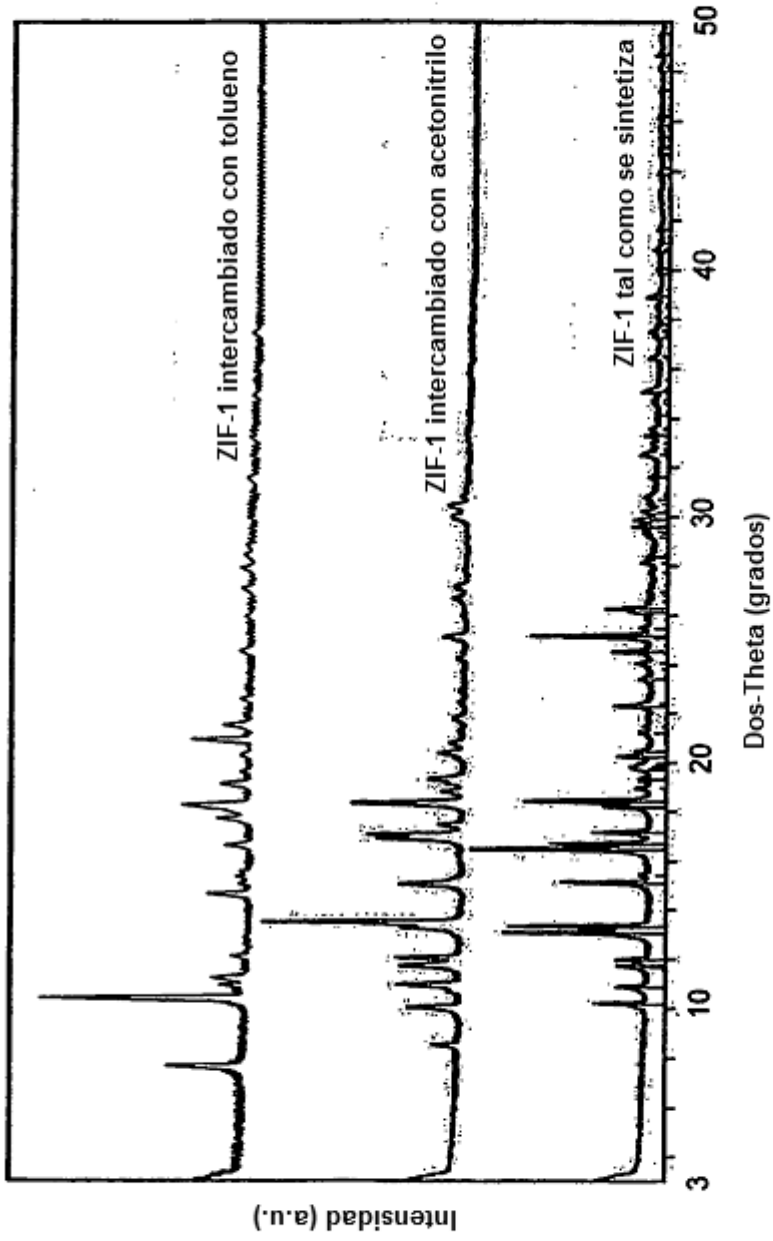
**FIG. 3**



Análisis Termogravimétrico de ZIF-9

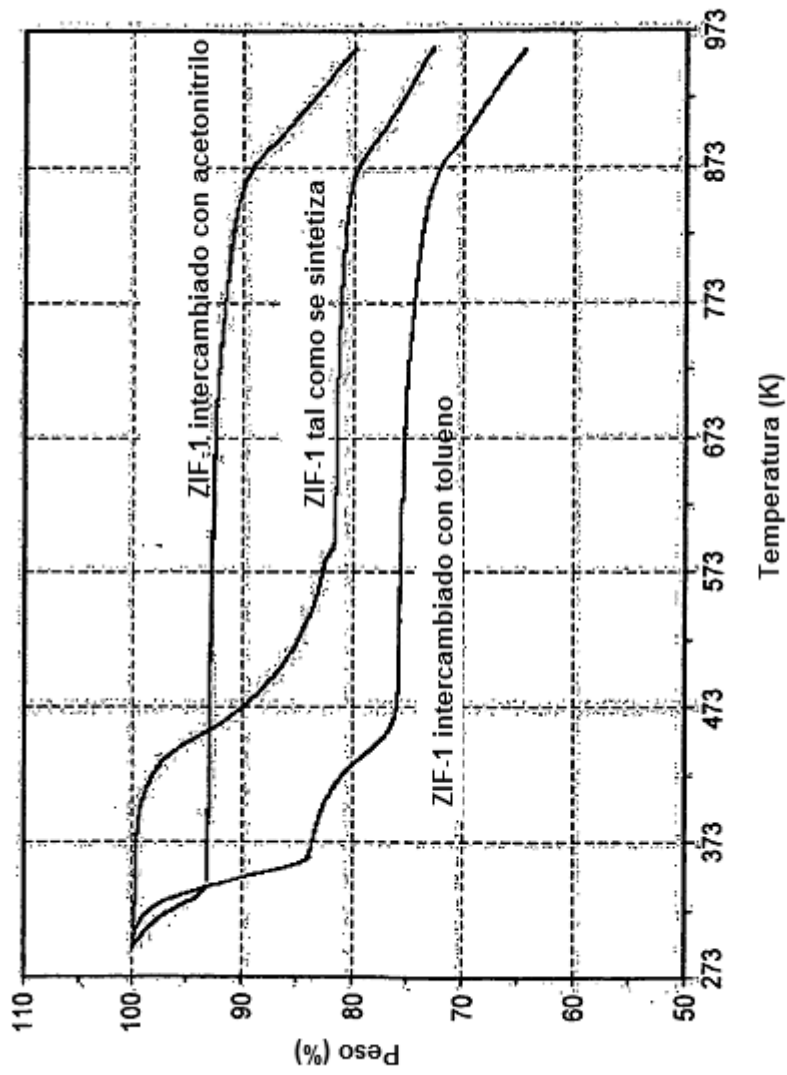
FIG. 4





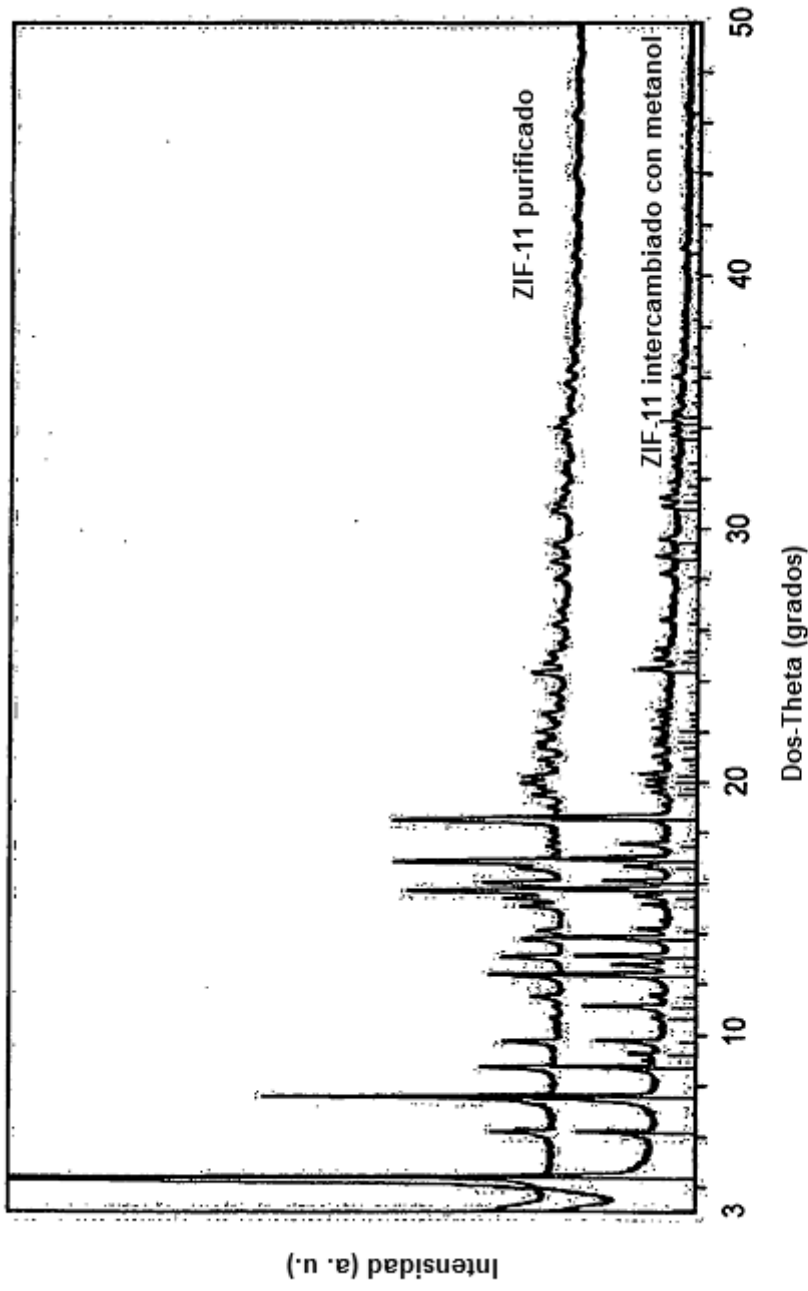
Patrón de Difracción de rayos X de Polvo de ZIF-1

FIG. 5



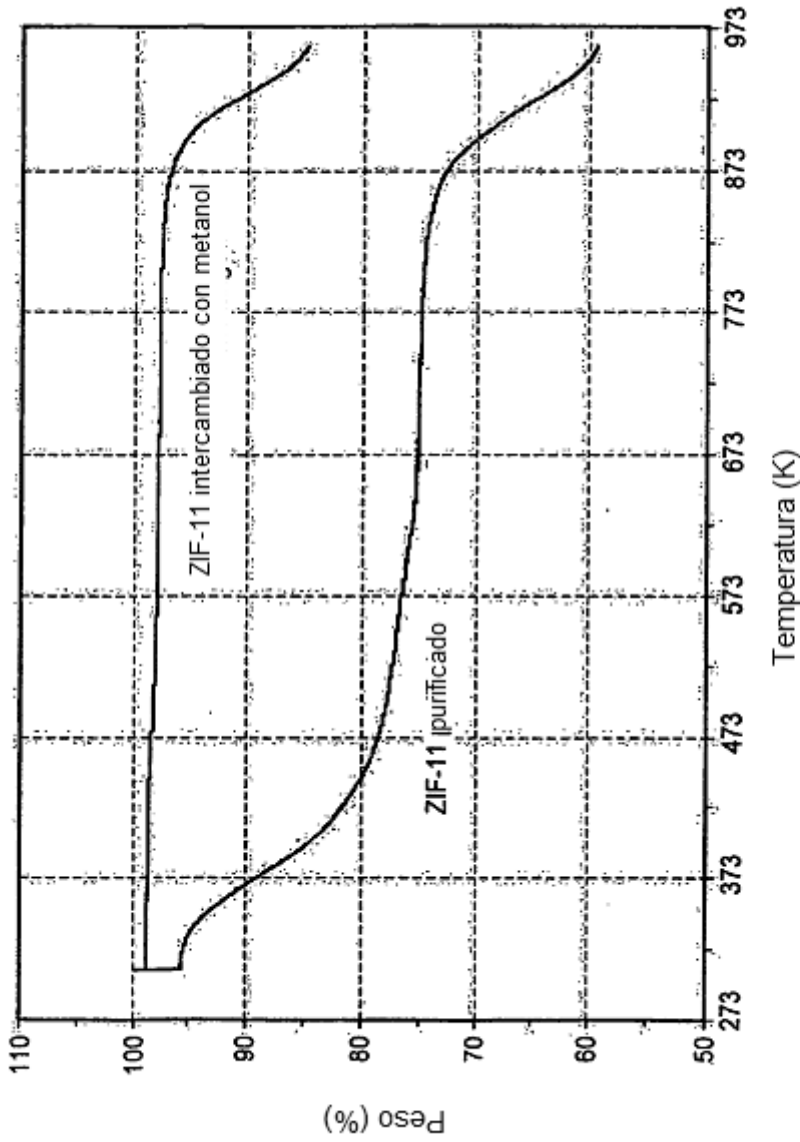
Análisis Termogravimétrico de ZIF-1

FIG. 6

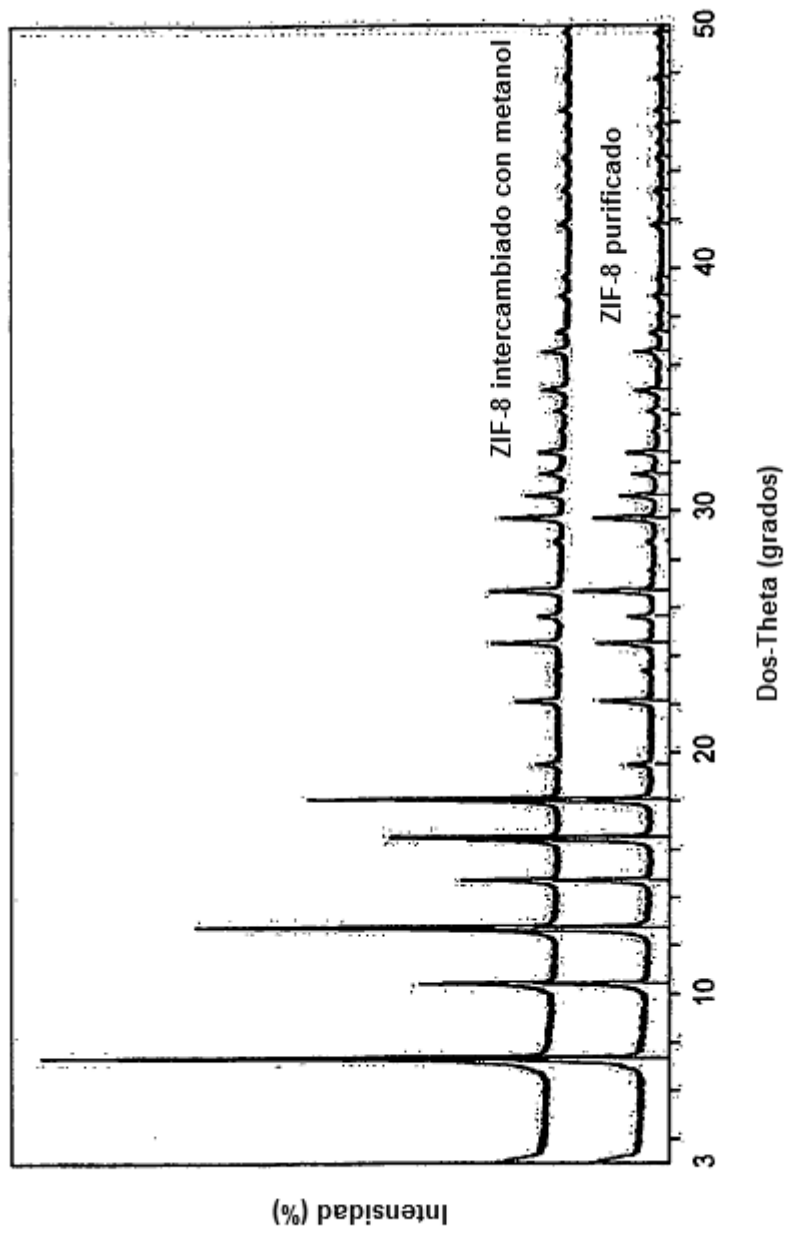


Patrón de Difracción de rayos X de Polvo de ZIF-11

**FIG. 7**

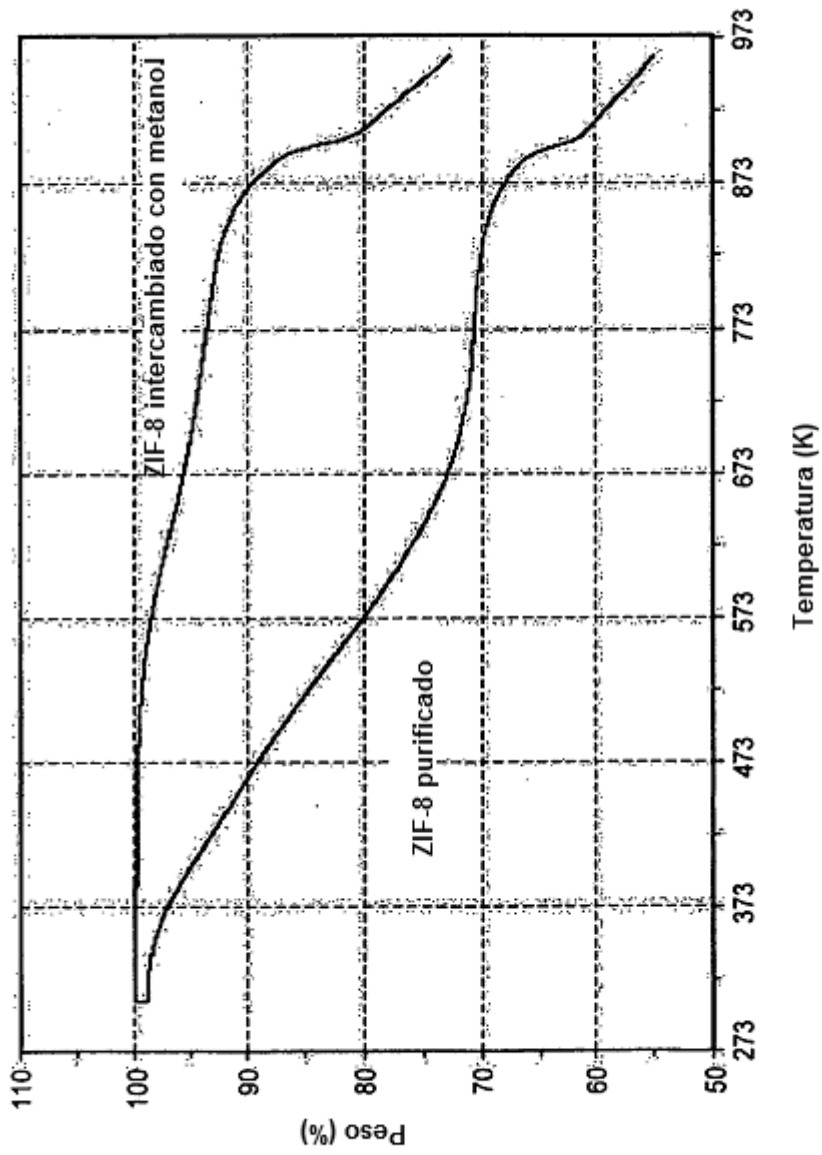


Análisis Termogravimétricos de ZIF-11  
**FIG. 8**



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

**FIG. 9**



Análisis Termogravimétrico de ZIF-8

FIG. 10

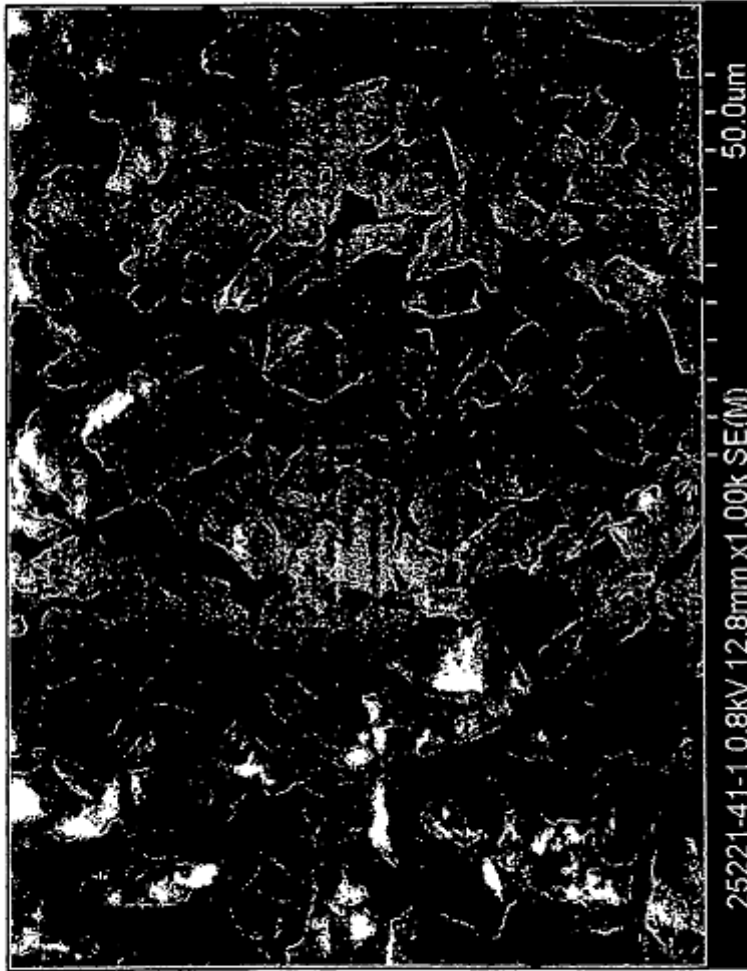
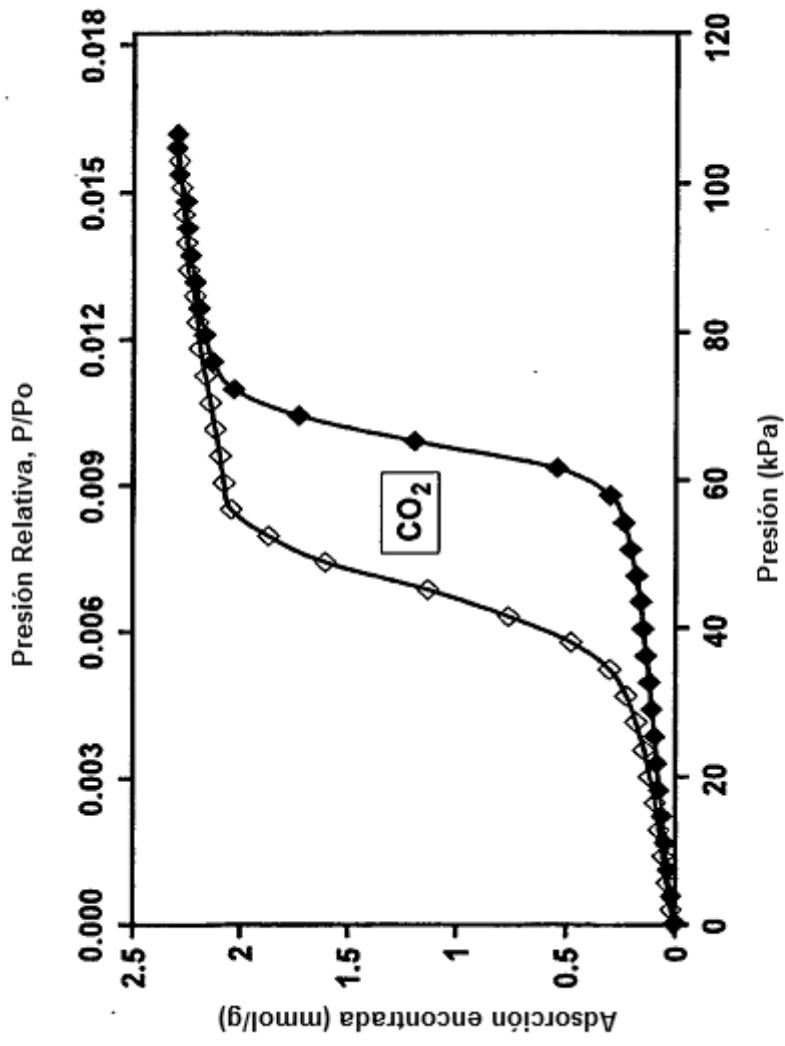


Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido de ZIF-7

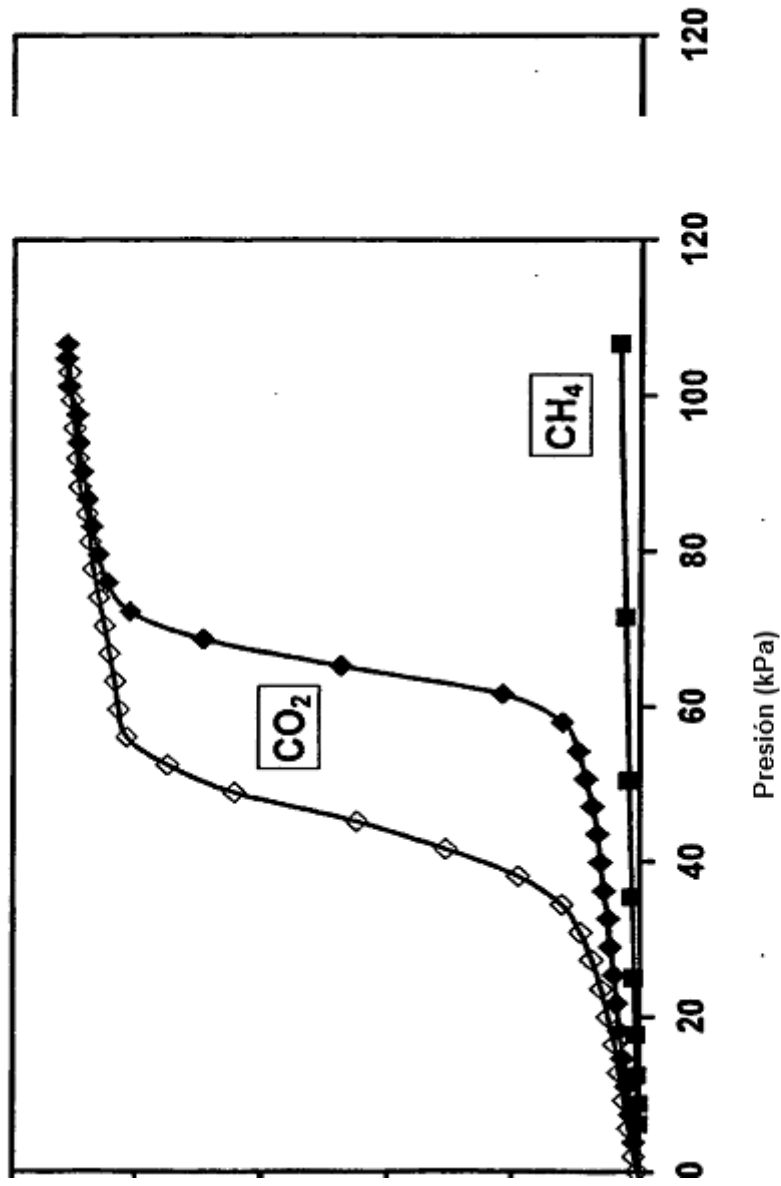
**FIG. 11**



Isoterma de ZIF-7 para CO<sub>2</sub> a 301 K

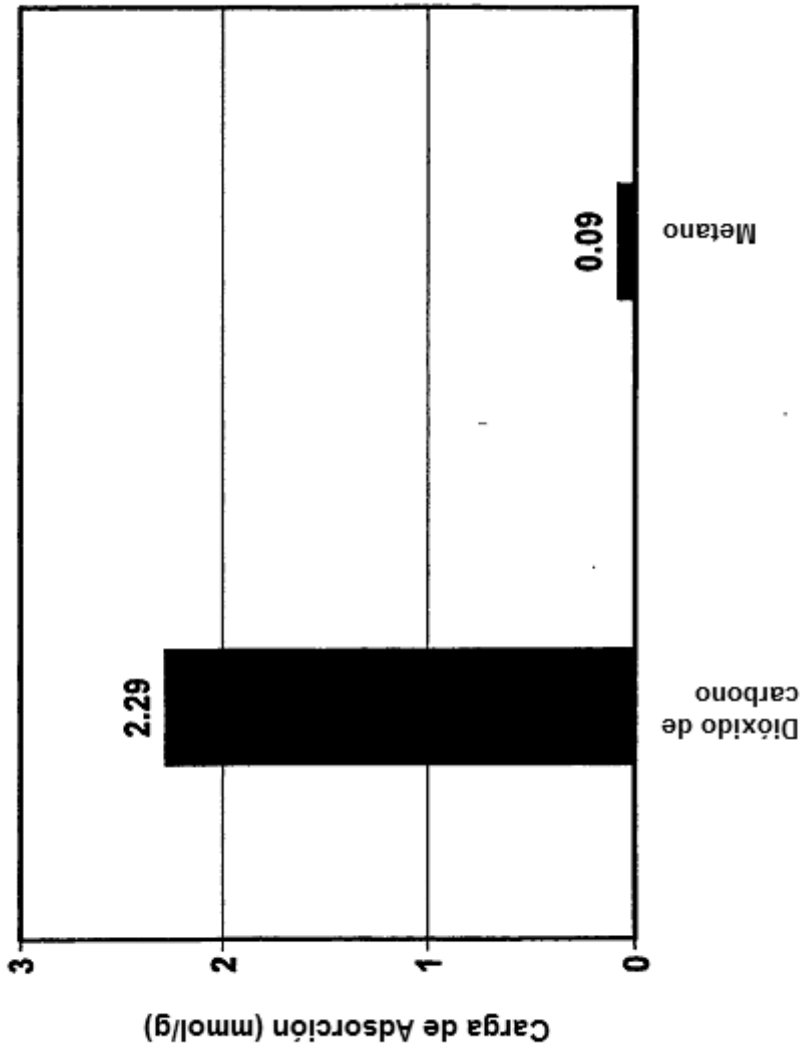
FIG. 12





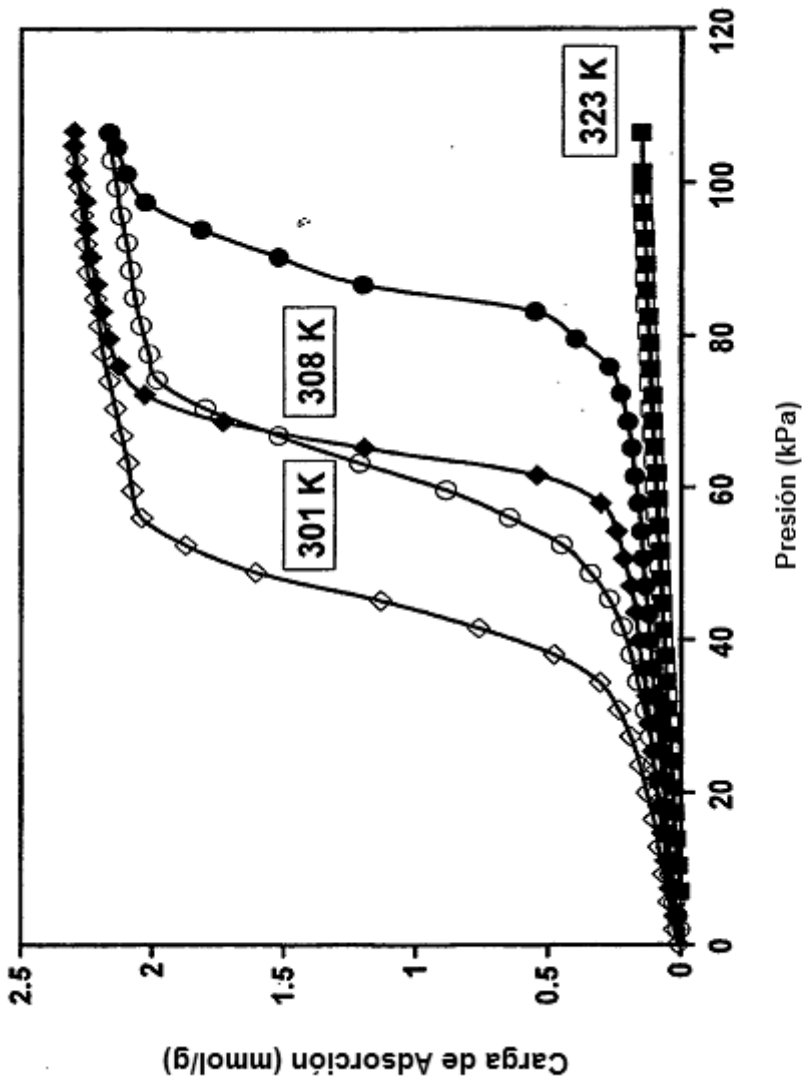
Isotermas de ZIF-7 para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K

FIG. 13



Carga de Adsorción de ZIF-y para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa

FIG. 14



Isotermas de ZIF-7 para CO<sub>2</sub> a 301 K, 308 K y a 323 K

FIG. 15

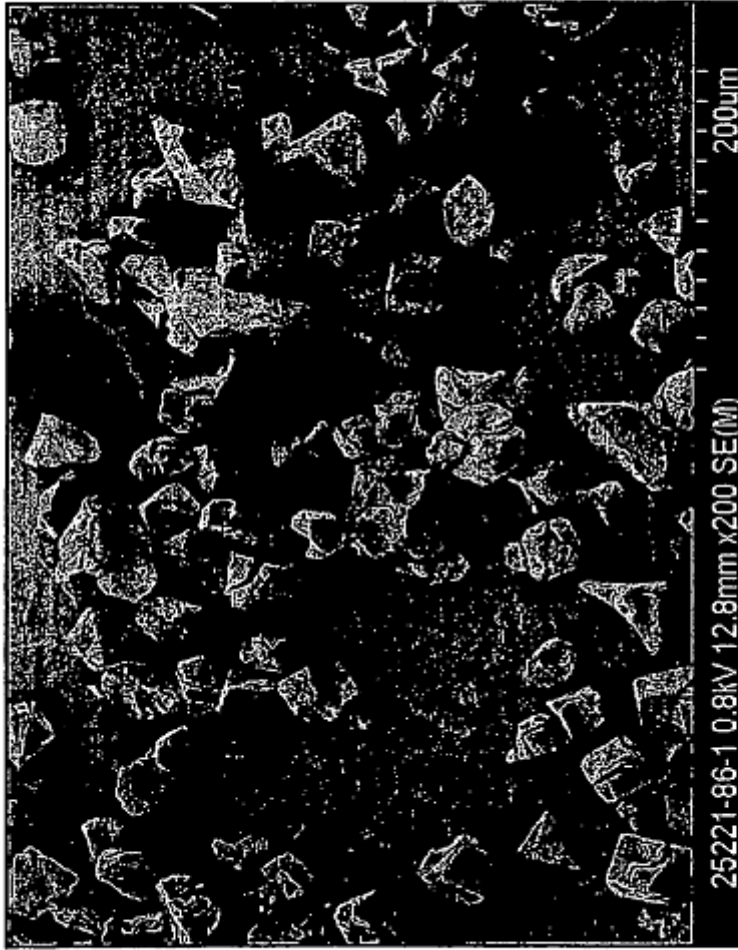
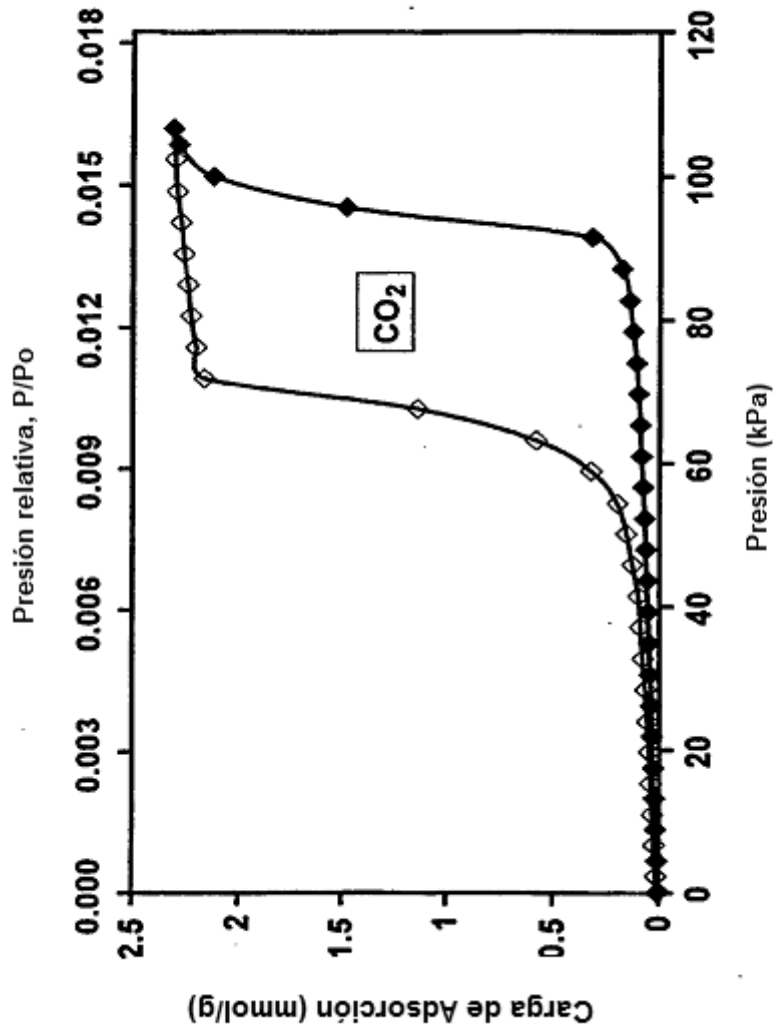


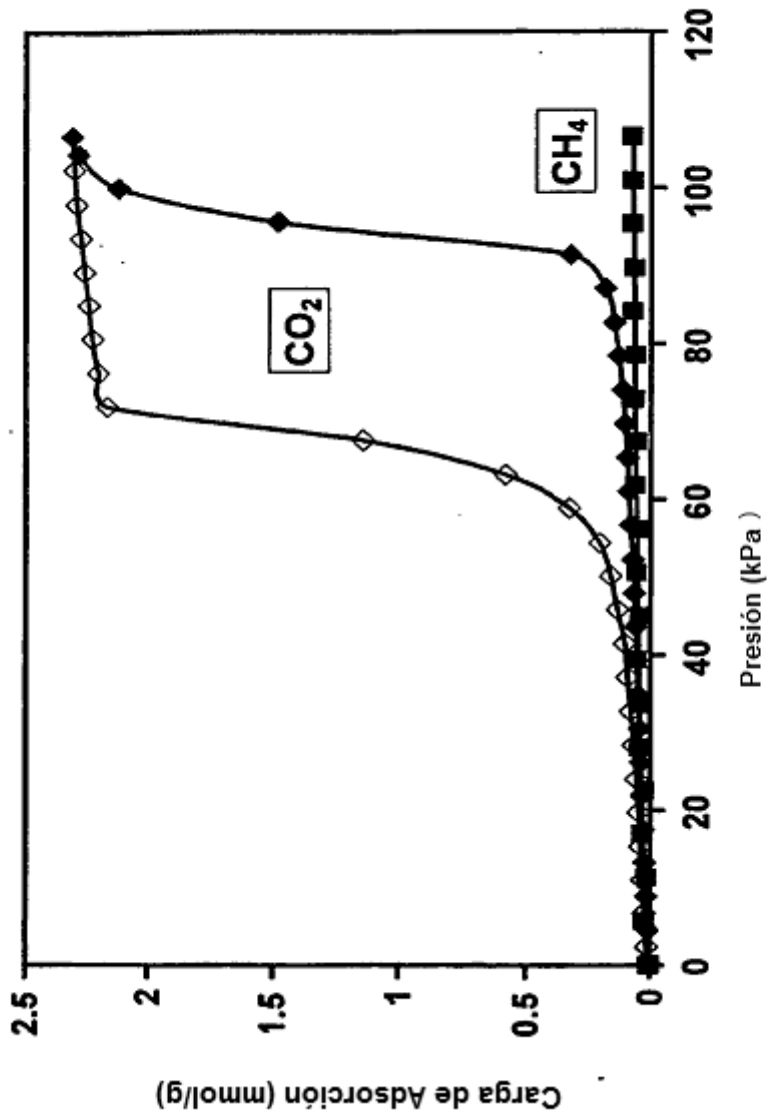
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-9

**FIG. 16**



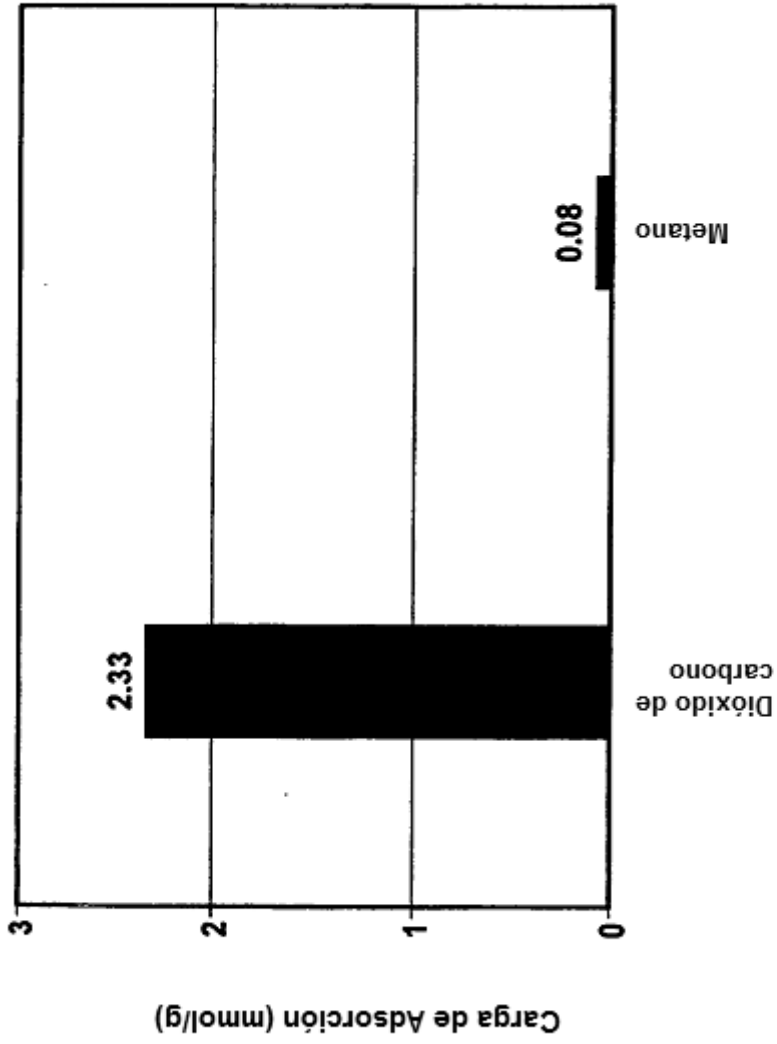
Isoterma de ZIF-9 para CO<sub>2</sub> a 301 K

FIG. 17



Isotermas de ZIF-9 para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K

FIG. 18



Carga de Adsorción de ZIF-9 para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa

FIG. 19



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

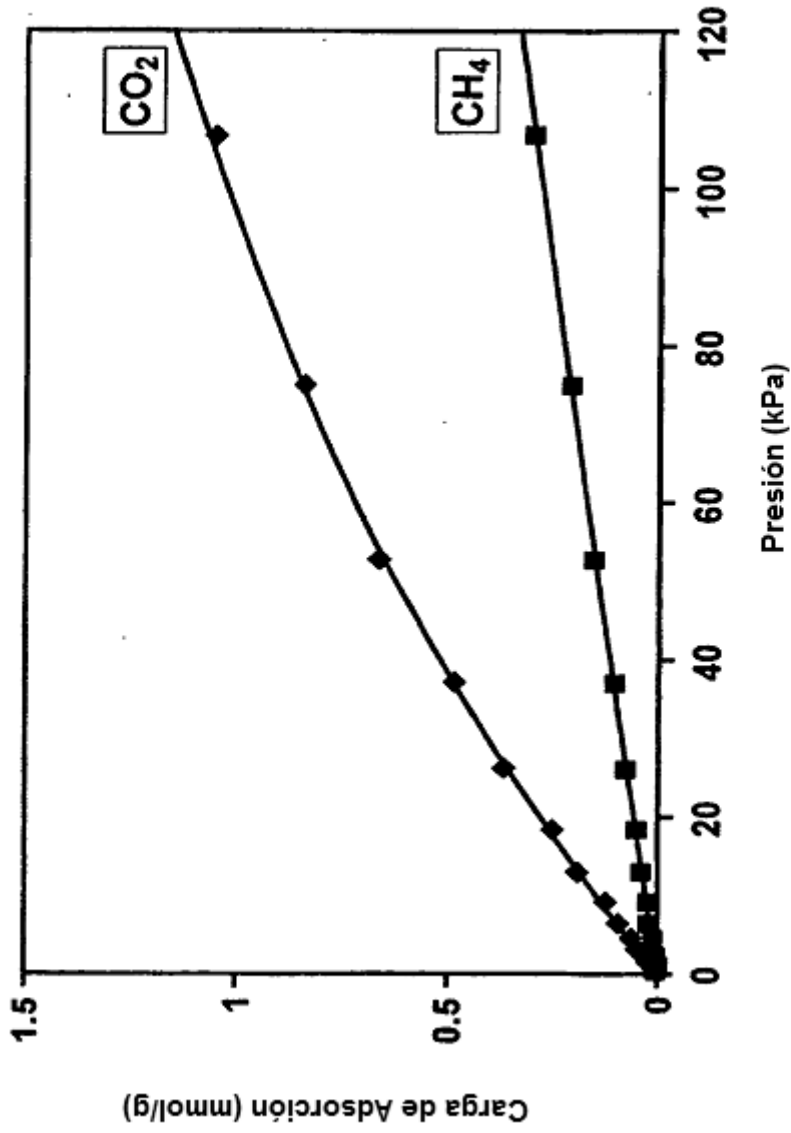
**FIG. 20**





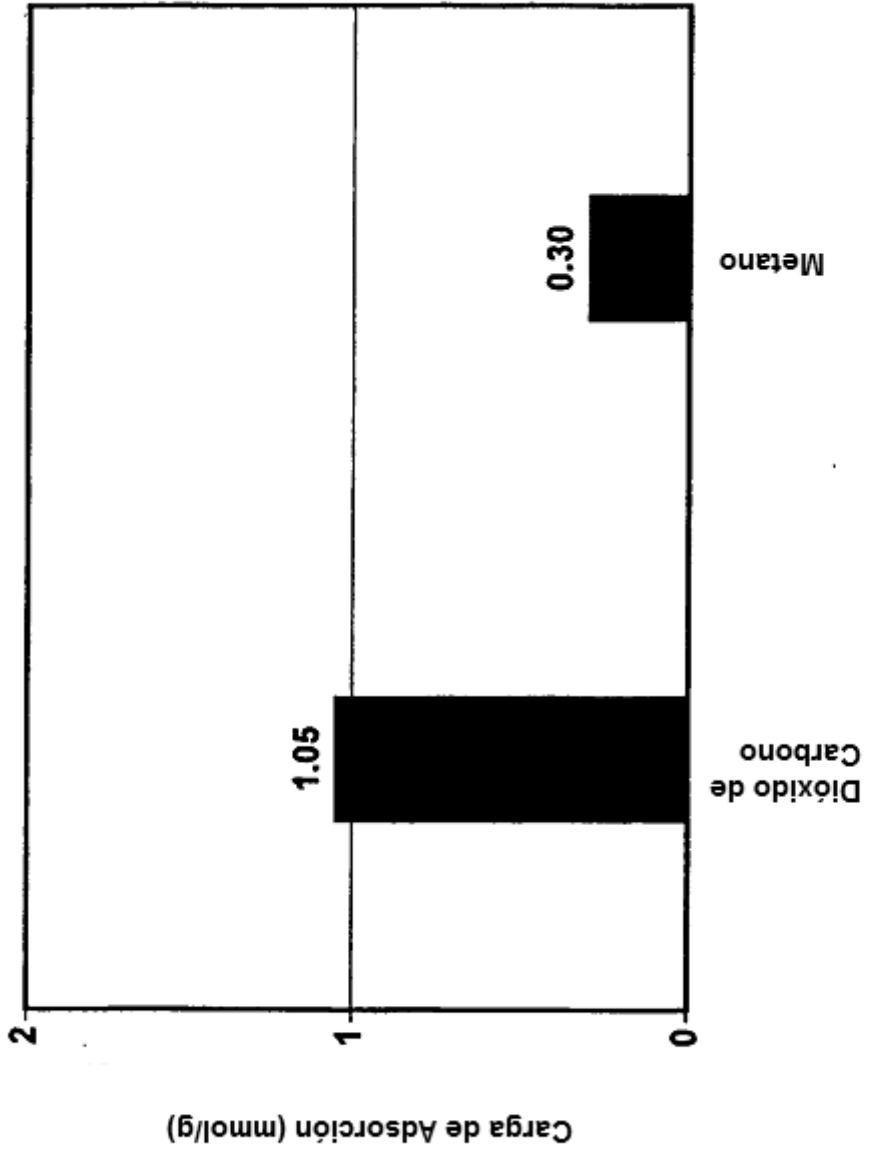
Microscopio Electrónico de Barrido de ZIF-1 (intercambiado con tolueno) biado con

**FIG. 21**



Isotermas de ZIF-1 (intercambiado con acetonitrilo) para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K

FIG. 22



Carga de Adsorción de ZIF-1 (intercambiado con acetoneitrilo) para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K y 106,6 kPa

FIG. 23

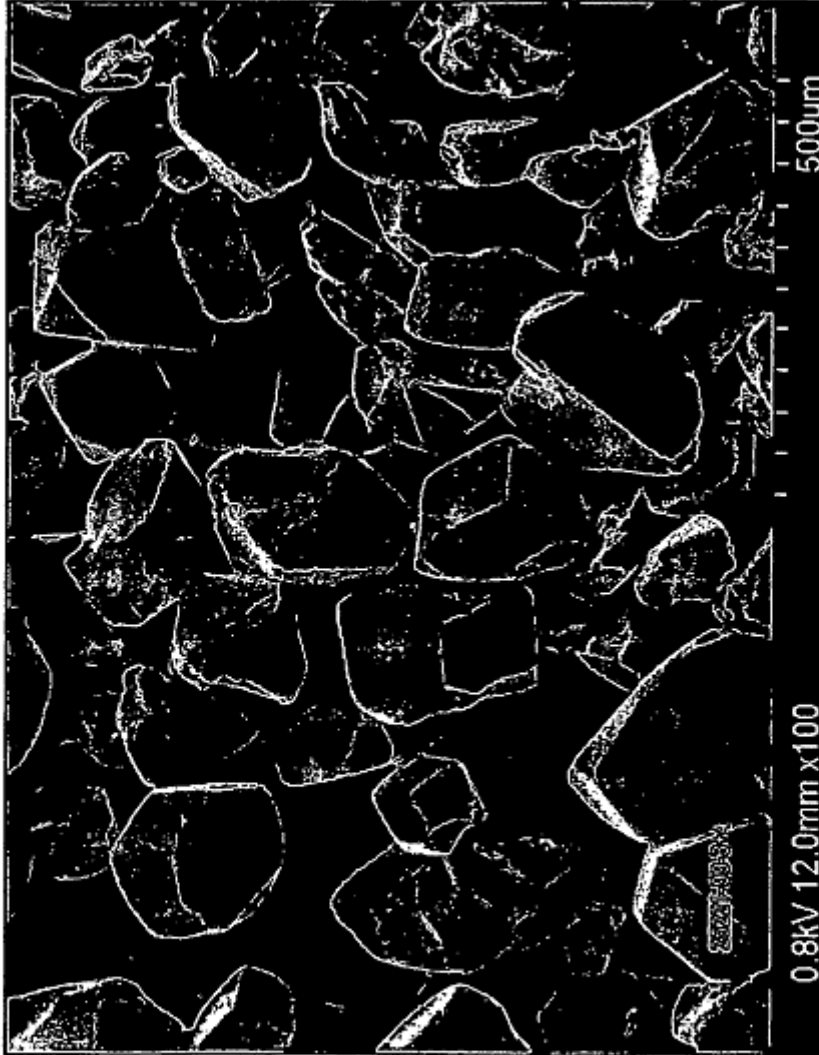
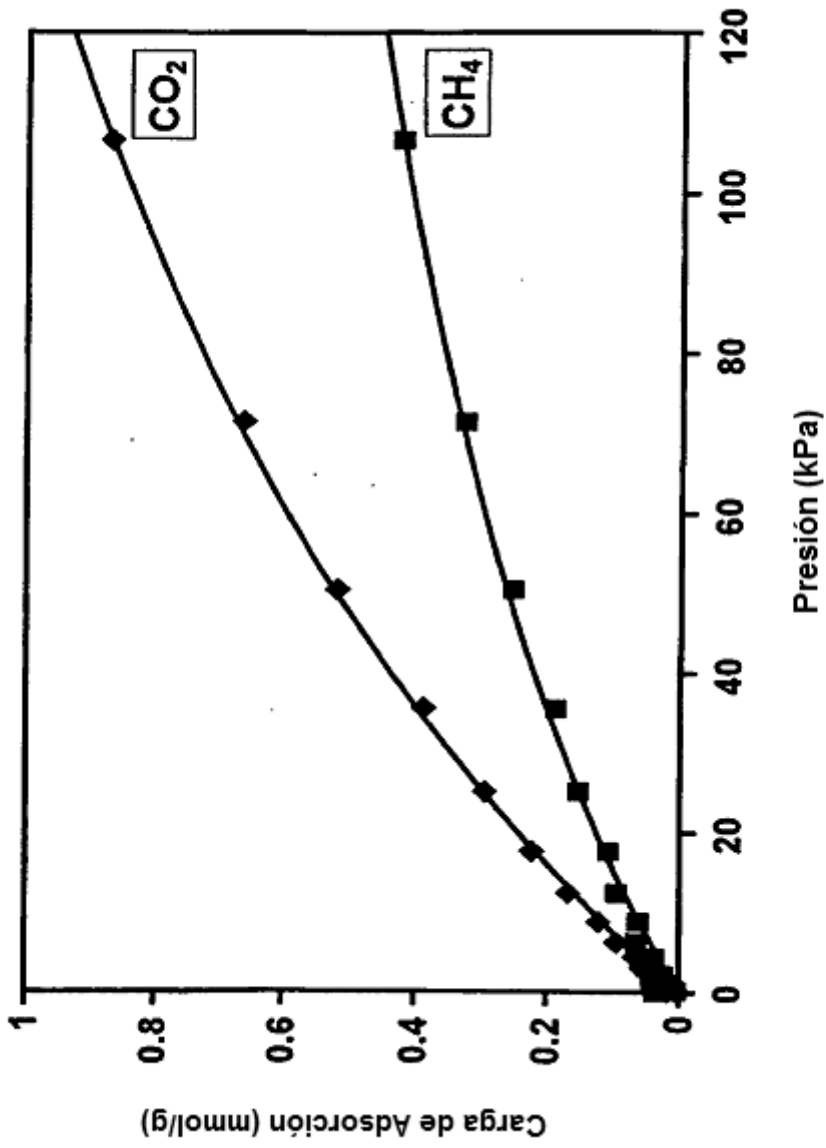


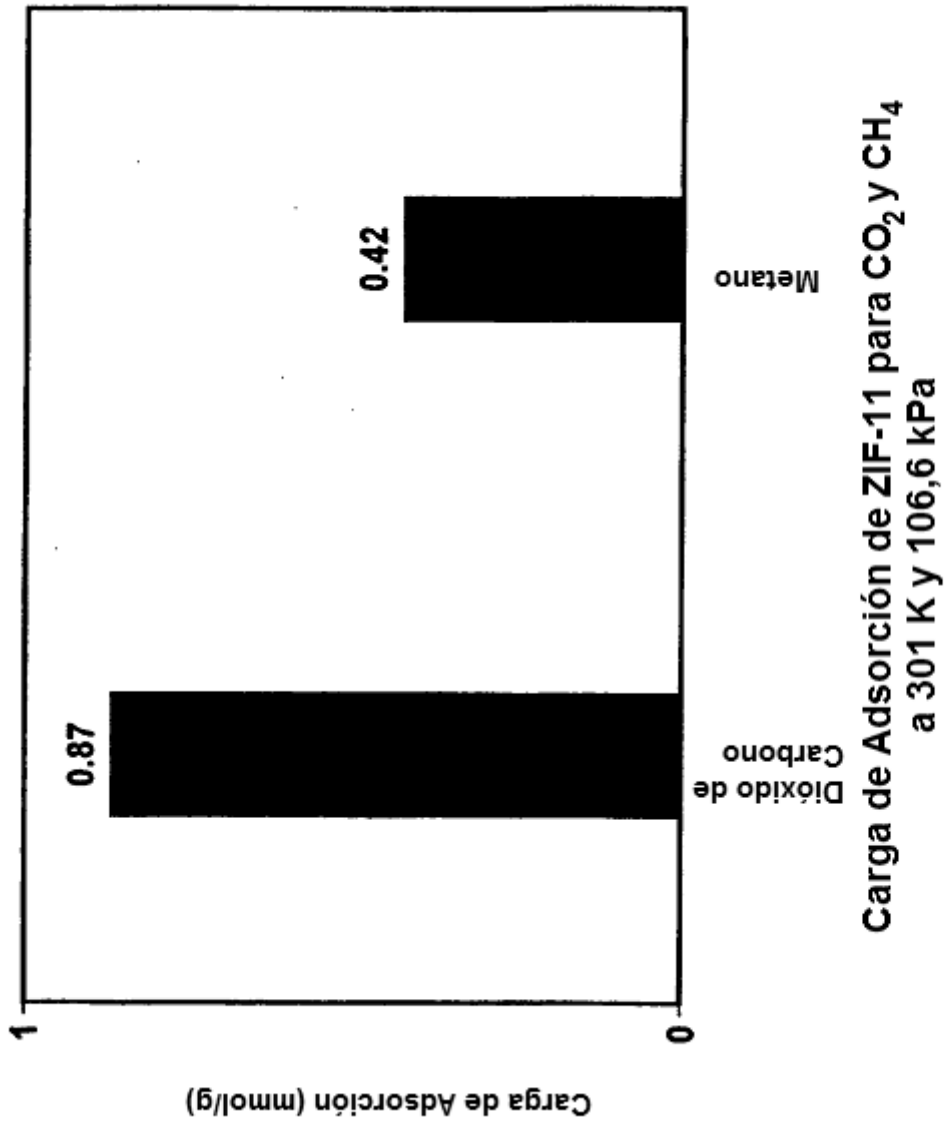
Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-11

**FIG. 24**



Isotermas de ZIF-11 para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K

FIG. 25

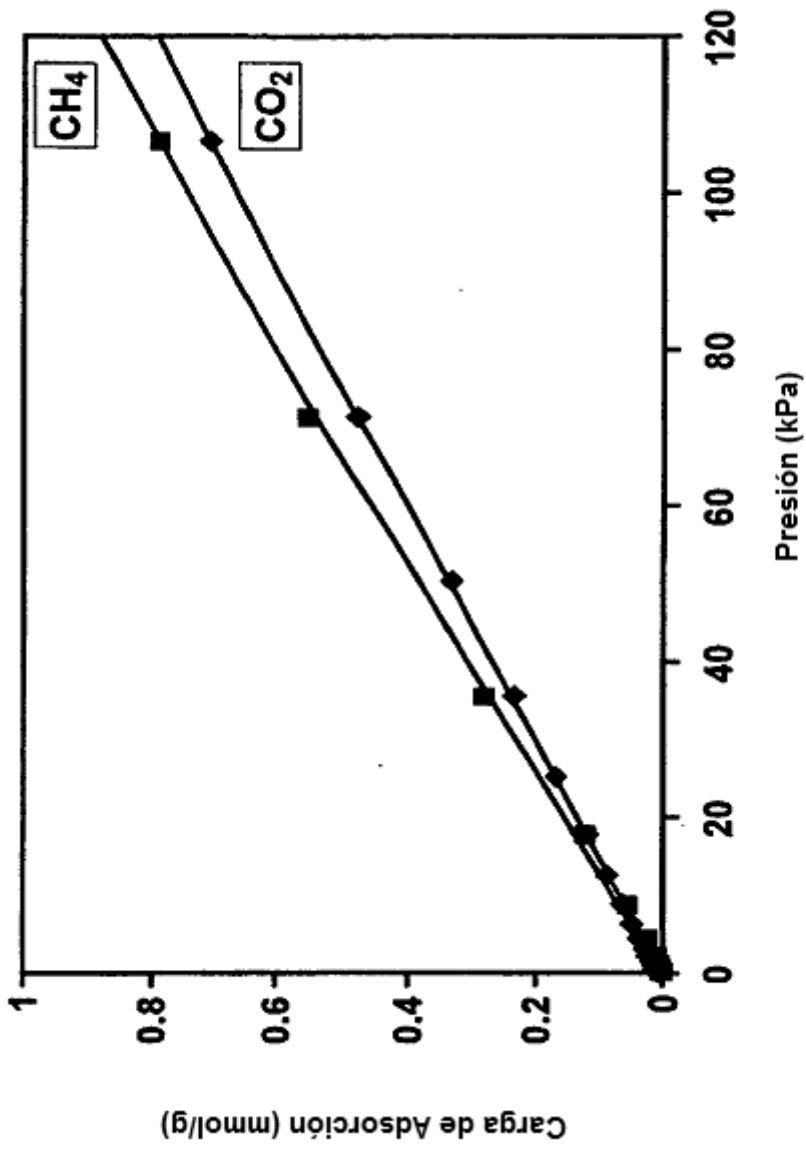


**FIG. 26**



Imágen de Microscopía Electrónica de Barrido de ZIF-8

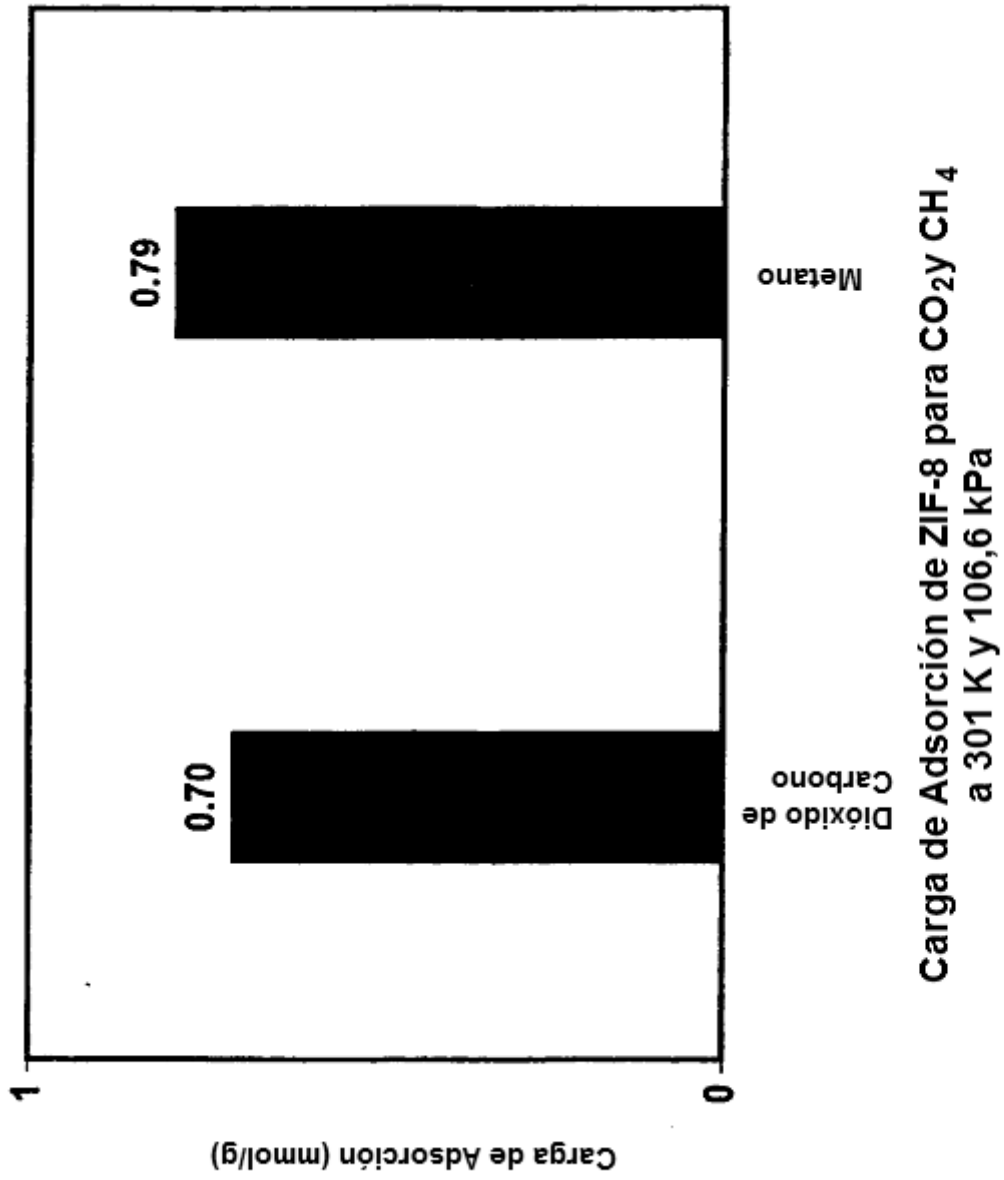
**FIG. 27**



Isotermas de ZIF-8 para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 301 K

FIG. 28





**FIG. 29**