



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201733664 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：105135994

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl. : *B01D69/08 (2006.01)* *B01D69/12 (2006.01)*
B01D71/02 (2006.01) *B01D67/00 (2006.01)*
B01D61/02 (2006.01) *C07C7/144 (2006.01)*

(30)優先權：2015/11/13 美國 62/254,792
 2016/07/27 美國 62/367,168
 2016/07/27 美國 62/367,175

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

喬治亞工業研究股份有限公司 (美國) GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：邁庫爾 班哲明 MCCOOL, BENJAMIN A. (US)；戴克曼 哈瑞 DECKMAN, HARRY WILLIAM (US)；高董延 KOH, DONG-YEUN (KR)；萊孚里 萊恩 LIVELY, RYAN P. (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：21 共 101 頁

(54)名稱

烴逆滲透膜及分離

HYDROCARBON REVERSE OSMOSIS MEMBRANES AND SEPARATIONS

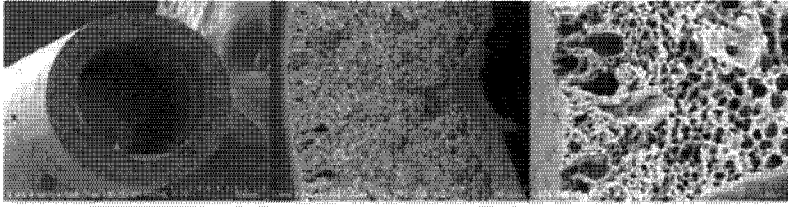
(57)摘要

本發明提供了適於各種類型之分離(諸如，藉由逆滲透的分離)的不對稱膜結構。還提供了供製造不對稱膜結構的方法。該膜結構可包括至少一層聚合物層。熱分解可用於將聚合物層轉化為具有較高之碳/氫比例的多孔碳結構。

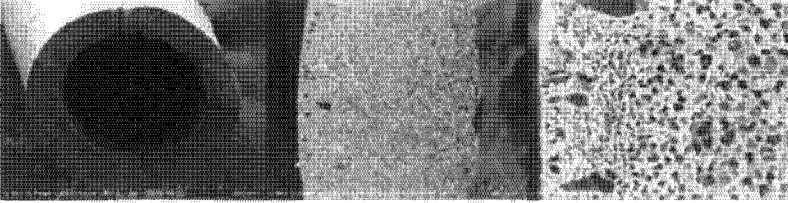
Asymmetric membrane structures are provided that are suitable for various types of separations, such as separations by reverse osmosis. Methods for making an asymmetric membrane structure are also provided. The membrane structure can include at least one polymer layer. Pyrolysis can be used to convert the polymer layer to a porous carbon structure with a higher ratio of carbon to hydrogen.

指定代表圖：

交聯PVDF



交聯 + 熱分解的PVDF



孔不對稱性被保留

第 5 圖

發明摘要

※申請案號：105135994

※申請日：105 年 11 月 04 日

※IPC 分類：

B01D69/08(2006.01)
B01D69/12(2006.01)
B01D71/02(2006.01)
B01D67/00(2006.01)
B01D61/02(2006.01)
C07C7/144(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

烴逆滲透膜及分離

Hydrocarbon reverse osmosis membranes and separations

● 【中文】

本發明提供了適於各種類型之分離(諸如，藉由逆滲透的分離)的不對稱膜結構。還提供了供製造不對稱膜結構的方法。該膜結構可包括至少一層聚合物層。熱分解可用於將聚合物層轉化為具有較高之碳/氫比例的多孔碳結構。

● 【英文】

Asymmetric membrane structures are provided that are suitable for various types of separations, such as separations by reverse osmosis. Methods for making an asymmetric membrane structure are also provided. The membrane structure can include at least one polymer layer. Pyrolysis can be used to convert the polymer layer to a porous carbon structure with a higher ratio of carbon to hydrogen.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(5)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

烴逆滲透膜及分離

Hydrocarbon reverse osmosis membranes and separations

【技術領域】

[0001] 本說明係關於供各種分離(諸如，藉由逆滲透的分離)所用的膜、以及供製造及使用如是膜的相應方法。

【先前技術】

[0002] 許多石油精煉及化學製造過程包括了一或多個供單離所要之產物的分離方法。膜分離法由於進行分離所需能量低，因而乃具潛力之期望的分離方法。然而，膜分離的使用侷限於有可用於進行商業規模分離之適當膜的情況。

[0003] 對二甲苯與其他 C₈ 芳烴的分離乃經由沸點分離難以進行之分離的一例。將對二甲苯與鄰-及間-二甲苯分離之目前的商業方法包含選擇性結晶法或模擬移動床層析法(simulated moving bed chromatography)。此等方法係能量及／或裝置消耗大的。

[0004] 美國專利 4,510,047 記述了再生纖維素膜，供用於碳氫化合物(諸如，芳族萃取溶劑)的逆滲透分離。該

再生纖維素膜在如是溶劑的存在下，易於孔潤脹(pore swelling)。

[0005] 美國專利 4,571,444 記述了使用不對稱聚醯亞胺纖維膜，將烷基芳族化合物與芳族溶劑分離的方法。該膜被敘述為適用於將苯、甲苯、及／或乙基苯與經 C_8 至 C_{20} 烷基基團烷基化之單環芳族化合物至少部分地分離。

【發明內容】

概要

[0006] 於各種態樣中，提供了膜結構，其包含第一膜層及第二膜層。第一膜層可包含多孔碳層及／或多孔金屬層。任意地，多孔碳層或多孔金屬層可具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔(中值孔徑為至少 20 nm)。膜結構之第二膜層可包含多孔碳層，具有至少約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (或至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$)的 BET 表面積，第二膜層具有包含最小的實質孔徑峰(其具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $50\text{\AA}$ 的中值孔徑)的孔徑分佈。任意地，最小的實質孔徑峰可具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $10\text{\AA}$ 、或約 $5.8\text{\AA}$ 至約 $6.8\text{\AA}$ 的中值孔徑。任意地，膜結構可相應於中空纖維膜結構。任意地，當膜結構係暴露於用於分離之液體時，相應於最小中值孔徑的實質孔徑峰可具有與當膜結構未暴露於用於分離之液體時的中值孔徑相差 10%或更小(或是 5%或更小或是 2%或更小)之中值孔徑。

[0007] 於某些態樣中，提供了供製造包含了第一膜層及第二膜層之膜結構的方法。於其中膜結構包含了多層

多孔碳層的態樣中，該方法可包括：形成包含第一膜層以及第二膜層的膜結構，第一膜層具有孔體積至少 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔(中值孔徑至少 20 nm)，第二膜層包含部份氟化的乙烯及／或丙烯聚合物，具有小於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積；對膜結構進行交聯，以形成具有至少約 200 MPa (於 100°C 下)之儲存模數的交聯膜結構；在約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氛圍下，將交聯膜結構熱分解，而形成熱分解的膜結構，熱分解膜結構的第一膜層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔(中值孔徑至少 20 nm)，熱分解膜結構之第二膜層具有至少約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (或至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$)的 BET 表面積，第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $50\text{\AA}$ 之中值孔徑)的孔徑分佈。任意地，最小實質孔徑峰可具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $10\text{\AA}$ 、或約 $5.8\text{\AA}$ 至約 $6.8\text{\AA}$ 的中值孔徑。任意地，膜結構可相應於中空纖維膜結構。任意地，第一膜層及第二膜層可各自獨立地相應於包含下列的聚合物：聚醯亞胺聚合物、部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚醯亞胺聚合物、聚醯胺-醯亞胺聚合物、聚醚醯亞胺聚合物、或彼等之組合。任意地，第一膜層及／或第二膜層可為部分氟化的乙烯及／或丙烯聚合物，諸如，聚二氟亞乙烯。

[0008] 在其中膜所包含之第一膜層係相應於多孔金屬層且第二膜層係相應於多孔碳層的態樣中，該方法可包括：形成包含具有約 2.0 微米至約 5.0 微米之特性尺寸的金屬粒以及黏合劑之混合物的擠製結構、鑄造結構、或彼

等之組合，該黏合劑任意為聚合物黏合劑。然後，擠製結構、鑄造結構、或彼等之組合物可在約 800°C 至約 1300°C 的溫度下進行煅燒，而形成多孔金屬結構，具有孔體積至少約 0.2 cm³/g 的孔(其中值孔徑至少約 20 nm)。接著，可在該多孔金屬結構之表面上形成一聚合物層。任意地，該聚合物可為交聯的。然後，任意交聯的聚合物可在約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氛圍下進行熱分解，而形成包含熱分解聚合物層的不對稱膜結構，熱分解聚合物層具有至少約 100 m²/g 的 BET 表面積，熱分解聚合物層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0Å 至約 50Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。任意地，最小實質孔徑峰可具有約 3.0Å 至約 10Å、或約 5.8Å 至約 6.8Å 的中值孔徑。任意地，膜結構可相應於中空纖維膜結構。任意地，該聚合物可包含聚醯亞胺聚合物、部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚醯亞胺聚合物、聚醯胺-醯亞胺聚合物、聚醚醯亞胺聚合物、或彼等之組合。任意地，該聚合物可相應於部分氟化的乙烯及／或丙烯聚合物，諸如，聚二氟亞乙烯。

[0009] 於又其他的態樣中，提供了使用膜結構來分離成分的方法，諸如，於液相條件下進行分離的方法。液相分離可相應於，例如，逆滲透或正滲透分離。該方法可包括：於包含第一個成分及第二個成分之進料流進行膜分離。視態樣而定，第一個成分及第二個成分可包含烴、碳氫化合物、無機化合物、或彼等之組合。例如，於某些態

樣中，第一個成分可相應於水。於其他態樣中，第一個成分及第二個成分可相應於碳氫化合物及／或烴化合物。進料流可包括，例如，5 重量%至 95 重量%的第一個成分。分離可導致產生富含第一個成分的滲透物以及耗盡第一個成分的滯留物。膜分離可藉由在逆滲透條件或正滲透條件下，將進料流暴露於包含第一膜層及第二膜層之膜結構來進行，逆滲透條件或正滲透條件包含至少 0.2 MPag 的進料壓力，第二膜層包含一多孔碳層，其具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0Å 至約 50Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。任意地，該膜可相應於如本文所敘述的膜結構及／或根據本文所敘述之製造膜結構的方法所形成的膜結構。

【圖式簡單說明】

[0010] 第 1 圖示意地顯示了自混合芳族輸入料流分離出較高純度之對二甲苯料流的方法配置(configuration)。

[0011] 第 2 圖示意地顯示了一方法配置，其包括自混合芳族輸入料流分離出較高純度之對二甲苯料流的烴逆滲透膜。

[0012] 第 3 圖示意地顯示了一方法配置，其包括自混合芳族輸入料流分離出較高純度之對二甲苯料流的烴逆滲透膜。

[0013] 第 4 圖示意地顯示了一方法配置，其包括自混合芳族輸入料流分離出較高純度之對二甲苯料流的烴逆

滲透膜。

[0014] 第 5 圖顯示不對稱膜結構的例子。

[0015] 第 6 圖顯示由熱分解之前及之後的非交聯聚二氟亞乙烯所形成之膜結構的例子。

[0016] 第 7 圖示意地顯示了藉由有及無預先交聯之聚二氟亞乙烯膜結構的熱分解所形成之多孔碳膜結構的孔徑分佈的例子。

[0017] 第 8 圖顯示了在聚二氟亞乙烯及多孔碳膜結構上的 N_2 物理吸附的例子。

[0018] 第 9 圖顯示各種單環芳族化合物對於不對稱多孔碳膜結構的單一成分滲透率值(permeance value)。

[0019] 第 10 圖顯示各種單環芳族化合物對於不對稱多孔碳膜結構的單一成分滲透率值。

[0020] 第 11 圖顯示對二甲苯及鄰二甲苯對於不對稱多孔碳膜結構的擴散值(diffusivity value)。

[0021] 第 12 圖顯示對二甲苯及鄰二甲苯對於不對稱多孔碳膜結構之與壓力成函數的吸附作用。

[0022] 第 13 圖顯示對二甲苯及鄰二甲苯之 50 : 50 以及 90 : 10 混合物的烴逆滲透分離的結果。

[0023] 第 14 圖顯示對二甲苯及鄰二甲苯之 50 : 50 以及 90 : 10 混合物的烴逆滲透分離的結果。

[0024] 第 15 圖顯示對二甲苯及鄰二甲苯之 50 : 50 以及 90 : 10 混合物的烴逆滲透分離的結果。

[0025] 第 16 圖顯示有及無交聯之聚二氟亞乙烯膜結

構的儲存模數值。

[0026] 第 17 圖顯示由金屬粒及聚合物黏合劑之混合物的擠製所形成之擠製結構的例子。

[0027] 第 18 圖顯示藉由燒結第 17 圖之擠製結構所形成的多孔金屬結構。

[0028] 第 19 圖顯示多孔金屬結構的孔徑分佈。

[0029] 第 20 圖顯示不對稱膜結構的例子。

[0030] 第 21 圖顯示甲苯及正庚烷通過不對稱膜結構之單一成分滲透率的例子。

【實施方式】

詳細說明

[0031] 於各種態樣中，提供了適用於，例如，小烴類的烴逆滲透的不對稱膜結構。於特定例中，不對稱膜結構可具有適用於對二甲苯(p-二甲苯)與鄰二甲苯(o-二甲苯)及間二甲苯(m-二甲苯)分離之最小或受到控制之孔徑的非晶形孔網格(pore network)。亦提供了自聚二氟亞乙烯(或其他的部分氟化單體)製造不對稱膜結構的方法。適合之不對稱膜結構的例子可為中空纖維膜。當將聚合物用於形成膜結構時，膜結構接著可在使用之前進行交聯及／或熱分解。膜結構的交聯可安定膜結構的各個部份，因此可在後續的熱分解步驟，達到及／或維持所要的性質。然後，可採用熱分解來將聚合性的膜結構轉化為具有較高碳／氫比例的多孔碳結構。

[0032] 在本討論中，符號「 C_x 」係指具有至少 50 重量%之含「x」數目之碳的烴類的烴料流。符號「 C_{x+} 」係指具有至少 50 重量%之含「x」個或更多之碳的烴類的烴料流。就此等定義而言，烴料流係定義為包括其中料流中至少有一部分化合物含有碳及氫之外之雜原子的料流。

不對稱膜結構

[0033] 於各種態樣中，本文所敘述的膜可相應於具有不對稱膜結構的膜。於不對稱膜結構中，第一膜層可相應於選擇性層，而第二膜層可相應於多孔性支撐層。在先將聚合物用於形成膜結構的態樣中，除非另有特別指明，此段落所敘述的性質係相應於在任何交聯及／或熱分解後之膜結構的性質。

[0034] 第一膜層或選擇性層可具有非晶形互連的孔結構。該非晶形相連的孔結構可在適用於烴逆滲透的條件下，基於分子大小，選擇性分離化合物。由於在分離期間，滲透物種透過選擇性層的通過係受到限制的，所以選擇性層可相對較薄，以維持所要之穿過膜的輸送率(transport rate)。例如，選擇性層的厚度可為約 0.08 微米至約 5 微米。視態樣而定，選擇性層的厚度可為約 0.1 微米至約 5 微米、或約 0.1 微米至約 3 微米、或約 0.1 微米至約 2.0 微米、或約 0.1 微米至約 1.5 微米、或約 0.1 微米至約 1.0 微米、或約 0.1 微米至約 0.5 微米。

[0035] 為了提供充分數目之傳輸用的孔，該選擇性

層可具有藉由氮吸附(BET)所測量得之表面積至少約 100 m^2/g 、或至少約 200 m^2/g 、或至少約 300 m^2/g 、或至少約 500 m^2/g 、或至少約 600 m^2/g 或至少約 700 m^2/g 的孔，孔具有 5Å 至 100Å 之間、或 5Å 至 75Å 之間、或 5Å 至 50Å 之間、或 5Å 至 35Å 之間、或 5Å 至 20Å 之間的孔徑。選擇性層內的孔可具有任何類型的孔徑分佈，諸如，單峰分佈、雙峰分佈、或是多峰分佈。

[0036] 部分基於該非晶形孔結構的相連本質，選擇性層之傳輸特性可根據相應於最小中值孔徑之孔徑分佈(諸如，孔寬分佈)內的實質孔徑峰，加以定義。在此，實質孔徑峰可定義為相應於至少 5 體積%之孔體積的孔徑分佈內的峰。相應於孔徑分佈內之孔徑峰的最大高度的孔徑可稱作為中值孔徑。孔徑峰之寬度可基於在最大高度之半高的孔徑峰寬度，加以特性化。

[0037] 視選擇性層的本質而定，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰可具有 3.0Å 至 50Å、或 3.0Å 至 20Å、或 5Å 至 50Å、或 5.0Å 至 20Å、或 10Å 至 50Å、或 10Å 至 20Å 的中值孔徑。例如，於某些態樣中，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰可具有下列中值孔徑： 3Å 至 10Å、或 3.0Å 至 9.0Å、或 3.0Å 至 8.0Å、或 3.0Å 至 7.0Å、或 3.0Å 至 6.0Å、或 4.0Å 至 10Å、或 4.0Å 至 9.0Å、或 4.0Å 至 8.0Å、或 4.0Å 至 7.0Å、或 4.0Å 至 6.0Å、或 5.0Å 至 10Å、或 5.0Å 至 9.0Å、或 5.0Å 至 8.0Å、或 5.0Å 至 7.0Å、或 5.0Å 至 6.0Å、或 6.0Å 至 11Å、或 6.0Å 至

10Å、或 6.0Å 至 9.0Å、或 6.0Å 至 8.0Å、或 6.0Å 至 7.0Å。於其他態樣中，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰可具有 10Å 至 15Å、或 15Å 至 20Å 的中值孔徑。於又其他的態樣中，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰可具有 10Å 至 20Å、或 20Å 至 30Å、或 30Å 至 40Å、或 40Å 至 50Å 的中值孔徑。

[0038] 就鄰二甲苯及／或間二甲苯與對二甲苯及／或乙基苯的分離而言，該選擇性層可具有相應於約 5.8Å 至 6.8Å、或約 6.0Å 至 7.0Å、或約 6.0Å 至 6.8Å 之最小中值孔徑的實質孔徑峰。舉例而言，選擇性層可具有相應於約 6.0Å 至 6.5Å(諸如，約 6.2Å)之最小中值孔徑的實質孔徑峰。

[0039] 應注意的是，當膜結構係暴露於液體且當液體係不存在時，前文所述之各種孔徑皆係相應於存在於選擇性層的孔徑。例如，當分離用液體存在時，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰可具有與膜結構未暴露於分離用液體時之大小相差 10%或更小，或是 5%或更小、或是 2%或更小。這與當暴露於分離用液體時所呈現出孔徑變化(通常係增加的)之各種「可膨脹」聚合物膜結構，係呈對比的。分離用液體可相應於被分離的成分或被分離之成分所用的溶劑及／或載體。適當溶劑的例子包括(但不侷限於)：水、於 25°C 及 1 巴(100 毫巴)下為液體的烴類、於 25°C 及 1 巴(100 毫巴)下為液體的醇類、或彼等之組合。

[0040] 另一將該非晶形孔網格特性化的方法可基於

相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰的寬度。最小中值孔徑之孔徑分佈的寬度可對選擇性層充作為分離膜的能力發生影響。為了進行有效分離，最小中值孔徑峰的寬度可相對於被分離之靶的化合物的分子直徑差異，加以特性化。於某些態樣中，相應於最小中值孔徑(亦即，於半峰高)之實質孔徑峰的寬度可與供分離之靶的化合物之間有約 75%或更小的分子直徑差異，或是約 60%或更小、或是約 50%或更小、或是約 40%或更小。供分離之靶的化合物亦可部分根據化合物之相對分子直徑及相對分子量，加以定義。於某些態樣中，供分離之靶的化合物的相對分子直徑差異可為約 3.0Å 或更小、或是約 2.5Å 或更小、或約 2.0Å 或更小、或約 1.5Å 或更小、或約 1.1Å 或更小。此外或另外地，供分離之靶的化合物的分子量可相差約 20 g/mol 或更小、或是約 15 g/mol 或更小、或是約 10 g/mol 或更小。應注意的是，就某些分離而言，靶的化合物可具有大約相同的分子量(亦即，分離之分子量相差小於 0.1 g/mol)。分離之一例係對二甲苯與間二甲苯及／或鄰二甲苯的分離。於本討論中，有效具有在 0.1 g/mol 靈敏度內之相同分子量的靶的化合物係定義為包括在相差約 20 g/mol 或更小、或是約 15 g/mol 或更小、或是約 10 g/mol 或更小之化合物的定義內。

[0041] 第二膜層可提供結構支撐給第一層，然而仍具有充足的開放式孔網格，讓黏性流於多孔結構內有穿過第二層。這可相應於在第二層內具有至少約 20 nm 的中值

孔徑，但是任何最高達數十微米的合宜孔徑皆有可能係適當的，只要該多孔結構在逆滲透條件下係結構安定的。於某些態樣中，第二層之適當孔體積可為至少約 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，或是至少約 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。第二層的厚度可為任何可提供適當結構支撐的合宜厚度，諸如，20 微米至 200 微米。

[0042] 結構完整性之另一指標可為膜結構的儲存模數 (storage modulus)。於各種態樣中，膜結構可在約 100°C 的溫度下、或 200°C 的溫度下、或 300°C 的溫度下，具有至少約 100 MPa、或至少約 200 MPa、或至少約 300 MPa、或至少約 400 MPa 的儲存模數。

[0043] 取決於膜結構係如何被製造的本質而定，第一選擇性層與第二支撐層之間可存在有轉變區 (transition region)。該轉變區可具有任何合宜的厚度，但是通常在數微米或更小的等級。於某些態樣中，該轉變區可具有由第一選擇性層的性質轉變為第二支撐層之性質的孔性質梯度。

[0044] 另一將膜結構特性化的方式係由單一成分傳輸研究來進行。單一成分傳輸研究的用途之一在於特性化膜的缺陷密度 (defect density)。於各種態樣中，本文所敘述之膜結構可相應於具有低缺陷密度的膜結構。在未受縛於任何特定理論的情況下，吾人認為由部分氟化聚合物所組成的膜結構可以低缺陷密度形成，諸如，藉由部分氟化聚合物的旋擠 (spinning) 而形成中空纖維膜結構。來自部

分氟化之聚合物膜結構的低缺陷密度可傳遞到在熱分解之後所形成的多孔碳膜結構。部分氟化聚合物膜結構的熱分解及／或如是膜結構的交聯亦有助於降低出現於膜結構的缺陷數目。

[0045] 缺陷提供了通過膜之非選擇性滲透通道，這可減小、降低、或最小化膜對於所企求之分離的選擇性。通過此等非選擇性滲透通道之流量可隨著膜壓的增加而顯著增加。此增加在比例上快於膜壓的增加。膜結構內的缺陷密度可藉由滲透研究(其中進料被加壓且滲透物係於大氣壓下($P_{\text{滲透物}} \sim 14.7 \text{ psi}$)排出)，加以特性化。研究的溫度可加以選擇而使得進料及滲透物係呈液相的情況。本研究的較佳溫度可在 0°C 至 200°C 之間；或 10°C 至 150°C 之間；或 20°C 至 100°C 之間；或 25°C 至 75°C 之間。通過膜的莫耳通量， N_i ，(莫耳／公尺²秒)係以與進料壓力($P_{\text{進料}}$)成函數關測量得。研究之起始進料壓力可加以選擇而使得 $P_{\text{進料}}$ 大於 $P_{\text{滲透物}}$ 至少 3 倍，或大於 $P_{\text{滲透物}}$ 至少 6 倍，或是宜為大於 $P_{\text{滲透物}}$ 至少 10 倍。於某些態樣中，特性化可在盡可能高的進料壓力下開始。這可在 200 至 800 psia 或 400 psia 至 750 psia 的範圍內。在有可接受數目之缺陷的高品質膜內，當進料壓力加倍時，滲透率， $N_i / (P_{\text{進料}} - P_{\text{滲透物}})$ 可增加因數 5 以下，且當進料壓力係四倍時，則增加因數 10 以下。在有較少缺陷的較高品質膜內，當進料壓力加倍時，滲透率， $N_i / (P_{\text{進料}} - P_{\text{滲透物}})$ 可增加因數 3 以下，且當進料壓力係四倍時，則增加因數 6 以下。於有甚

至更少之缺陷的非常高品質膜內，當進料壓力加倍時，滲透率， $N_i / (P_{\text{進料}} - P_{\text{滲透物}})$ 可變化因數 2 以下，且當進料壓力係四倍時，則變化因數 4 以下。在有又更少之缺陷的甚至更高品質膜內，當進料壓力加倍時，滲透率， $N_i / (P_{\text{進料}} - P_{\text{滲透物}})$ 可變化因數 1.15 以下，且當進料壓力係四倍時，則變化因數 1.25 以下。使用在 0.5 至 10 bara、或 1 至 5 bara 之間的範圍內的滲透物壓力，亦可能將膜品質特性化，只要滲透物係於液相內。因此，膜品質通常可就約 50 kPa 至 1000 kPa、或約 1.0 MPa 至 5.5 MPa、或約 2.0 MPa 至 5.0 MPa 之間的壓力進行特性化。在進行單一成分滲透實驗來特性化膜的缺陷密度時，通常宜使用具有稍微大於膜之特性孔徑的最小尺寸的分子。在此討論中，有非晶形、相連膜結構之膜的特性尺寸可相應於孔徑(亦即，孔寬)分佈內之最小實質峰的中值孔徑。理想的是，最小分子尺寸較膜內之孔的特性尺寸大約 0.5 至 0.6Å、或較膜內之孔的特性尺寸大約 1.0 至 1.2Å、或較膜內之孔的特性尺寸大約 2.0 至 2.2Å、或較膜內之孔的特性尺寸大約 5.0 至 5.3Å、或較膜內之孔的特性尺寸大約 10.0 至 10.4Å。廣範圍分子之最小尺寸已記錄於文獻中。此外或另外地，習於此藝之士可使用量子化學計算，計算出最小分子尺寸。就特性大小為約 6Å 的膜而言，可使用鄰二甲苯來特性化缺陷密度，因為其具有較特性大小大約 0.5 至 0.6Å 的最小分子大小。

[0046] 就有可接受數目之缺陷的膜而言，孔徑亦可

藉由採用二種不同大小之分子進行單一成分滲透研究，加以特性化。選用得以包括(bracket)膜之特性孔徑的分子。就具有窄孔徑分佈的膜而言，分子在彼等之最小尺寸上可有 0.5 至 2Å 的差異。就具有較寬孔徑分佈的膜而言，分子可加以選擇而使得彼等之最小尺寸有 2 至 4Å 的差異。就具有又更寬之孔徑分佈的膜而言，最小分子尺寸可有 4 至 20Å 的差異。就可接受之逆滲透膜而言，於相同溫度及穿膜壓力($P_{\text{進料}} - P_{\text{滲透物}}$)大於 10 bara 之壓力條件下測量得之單一成分滲透率的比例可用於特性化孔徑分佈。於各種態樣中，就至少一對用於特性化膜之孔徑分佈的分子而言，單一成分滲透率的比例可大於 2、宜大於 6、更佳為大於 10、且甚至更佳為大於 20。任意地，可於較高的穿膜壓力下進行比較的單一成分滲透研究，諸如，至少 20 bara、或至少 30 bara、或至少 50 bara、或至少 100 bara 的穿膜壓力。然後，可由產生可接受之滲透率比例的最小分子大小差異，取得孔徑分佈之寬度。就特性大小為約 6Å 的膜而言，單一成分對二甲苯及磷二甲苯滲透率的比較可用於特性化孔徑。具有於相同溫度及穿膜壓力大於 2 bara 之壓力條件下測量得之單一成分滲透率的比例可視為具有選擇性的，具有比例大於 10 者被視為係非常有選擇性的，而具有大於 20 之比例者係視為極具選擇性。

製造不對稱結構的實施例-中空纖維

[0047] 供製造具有第一(選擇)層及第二(多孔支撐)層

的不對稱膜結構的一方法可為先製造不對稱中空纖維結構。供形成不對稱中空纖維結構的適當材料係聚二氟亞乙烯(PVDF)。其他部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、以及部分氟化的乙烯-丙烯共聚合物亦為適當的材料。在本敘述中，部分氟化的乙烯聚合物係定義為每單體單位所具有之氟平均數目為 1 至 3 的乙烯聚合物。同樣地，部分氟化的丙烯聚合物係定義為每聚合物主幹碳對所具有之氟平均數目為 1 至 3 的丙烯聚合物。

[0048] 於其他態樣中，其他類型的聚合物亦適於形成不對稱膜結構。其他適當聚合物的例子可包括(但不侷限於)：聚醯亞胺聚合物(諸如，Matrimid® 5218，可購自 Ciba Specialty Chemicals)、聚醯胺-醯亞胺聚合物(諸如，Torlon®聚合物，可購自 Solvay Specialty Polymers)、聚醚醯亞胺聚合物(諸如，Ultem®樹脂，可購自 SABIC)、以及部分或完全氟化的聚乙烯及／或聚丙烯聚合物(或共聚物)，諸如，聚二氟亞乙烯或聚四氟乙烯。更通常的是，適當的聚合物可包括：玻璃態聚合物、具有高固有微孔度(intrinsic microporosity)的聚合物、及／或已知在交聯聚合物暴露於熱分解條件下可形成多孔碳結構的聚合物。

[0049] 藉由使用採用了二種 PVDF 溶液(或其他部分氟化的聚合物溶液)之同軸環型紡嘴(co-annular spinneret)，可形成中空纖維不對稱膜結構。於雙層中空纖維紡絲製程中，可製備包含溶劑、非溶劑、以及聚合物的聚合物溶液。就核聚合物溶液而言，可使用二甲基乙醯

胺(DMAc)作為溶劑且可使用氯化鋰(LiCl)及水的混合物作為非溶劑。就鞘聚合物(sheath polymer)溶液而言，可使用二甲基乙醯胺以及四氫呋喃的混合物作為溶劑且可使用乙醇做為非溶劑。同時就核及鞘聚合物溶液而言，可使用聚二氟亞乙烯作為聚合物源。不對稱雙層中空纖維經由非溶劑相轉化技術(phase inversion technique)(其被稱為乾噴濕驟冷紡絲法)而產生。前述聚合物溶液可通過紡嘴被擠壓至非溶劑驟冷浴中且在所企求的速度下，進一步被納入紡絲鼓輪(spinning drum)。

[0050] 於各種態樣中，中空纖維結構內的鞘層及核層可進一步加工形成如前文所述的第一層及第二層。適當加工的例子可包括聚合物的交聯及交聯聚合物的熱分解。在進一步加工之前，核層可為與膜結構之多孔或第二層類似的多孔層。於某些態樣中，在進一步加工前之核層的孔體積可為至少約 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，孔體積係相應於中值孔徑為至少約 20 nm 的孔。在進一步加工前，鞘層可為稠密層，但是鞘層可具有與前述第一層相異的孔結構。例如，當使用 PVDF 作為聚合物時，進一步加工前的鞘層可具有約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更小、或是約 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更小、或約 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更小的表面積(BET 氮吸附)。此類型之低表面積可意味鞘層因孔之可用性受限而具有侷限的可滲透性。

聚合物結構之交聯

[0051] 於不對稱膜結構係採用聚合物(諸如，由部分

氟化乙烯或丙烯所形成的聚合物)所形成的態樣中，膜結構可為交聯的。適用於第一層稠密(鞘)層也適用於第二多孔(核)層的任何適宜交聯方法皆可使用。

[0052] 適當之交聯方法的一例可為將膜結構浸漬於以甲醇為基的交聯溶液。交聯溶液可藉由將氫氧化鈉及對二甲苯二胺溶於甲醇而形成。此外，可將氧化鎂粉末添加至該溶液作為 HF 槽(HF sink)。膜結構可浸入該溶液且於室溫下緩慢地攪拌所企求的時間區間，諸如，12 小時至 96 小時。於某些態樣中，不同交聯劑的選擇可於選擇性層內導致產生不同的最小中值孔徑。

[0053] 在交聯之前及／或之後，該膜結構(諸如，中空纖維結構)可進行溶劑交換及乾燥。溶劑交換用之適當液體的例子為甲醇及水。乾燥程序之一例可為在小於 100 kPa、或小於 10 kPa、或小於 1 kPa 的壓力下，在 50°C 至 150°C 之間的溫度下進行乾燥。

聚合物膜結構的熱分解

[0054] 在任何任意的交聯之後，聚合物膜結構可進行熱分解。聚合物膜結構的熱分解可將至少一部份的聚合物結構轉化為更加碳質的物質。換言之，膜結構內的碳／氫比例可增加。在熱分解後，膜結構之層可稱作為多孔碳層。視孔徑而定，選擇性層可替代地被稱作為碳分子篩。

[0055] 熱分解可藉由於惰性氛圍[諸如，包含氮及／或鈍氣(例如，氬)]中加熱膜結構來進行。該氛圍可具有減

少或最少量的氧，諸如，少於 50 vppm，或少於 10 vppm。在熱分解期間，膜結構可根據所企求的加熱溫度曲線，於惰性氛圍中加熱，直到達到靶的溫度為止。熱分解之靶的溫度可在 400°C 至 650°C 之間。例如，熱分解溫度可為至少約 400°C、或至少約 450°C、或至少 500°C、或至少 550°C、及／或約 650°C 或更低、或約 600°C 或更低。靶的溫度可維持一段時間，諸如，0.5 小時至 5 小時。供達到靶的溫度之加熱溫度曲線可為任何適宜的曲線。任意地，加熱溫度曲線可包括多種加熱速率。例如，起始升溫率(temperature ramp rate)可較高，諸如，10°C/min，而隨著熱分解爐內的溫度接近靶的溫度，升溫率會降低至一或多個較低的數值。一般而言，升溫率可在 0.1°C/min 至 25°C/min 的範圍內，而取決於所企求之曲線的本質，可在所企求的範圍內有盡可能多的升溫率。任意地，加熱溫度曲線可維持在靶的熱分解溫度之外的一或多個溫度下持續一段時間。

製造不對稱結構的實施例-多孔金屬支撐

[0056] 於先前的實施例中，雙層中空纖維結構係藉由採用雙層紡絲方法而形成的。製造不對稱結構的另一選擇可為先形成中空纖維結構，然後添加一塗覆層以提供不對稱結構。這使得核或第一層以及附加的塗層有分開的加工條件，諸如，核層有較嚴苛的條件，或該附加的塗層有較嚴苛的條件。

[0057] 當藉由先形成中空纖維結構然後添加一塗覆層來形成不對稱結構時，起始的中空纖維結構可相應於金屬或經金屬強化的纖維結構。例如，金屬粒可與黏合劑（諸如，聚合物黏合劑）混合，供使用中空纖維紡絲系統之擠製所用。然後，所得到的擠製中空纖維可煅燒／燒結，以去除黏合劑且形成多孔金屬結構。更通常的是，可採用任何可允許層或其他結構擠製（或其他形成法）的任何適宜類型的方法，來形成多孔金屬結構。例如，金屬粒與聚合物黏合劑的混合物可擠製形成具有所企求之厚度的薄片。然後，薄片可如下地進行煅燒，去除聚合物部分且形成具有（大致）擠製薄片形狀之多孔金屬支撐結構。不對稱結構然後可藉由將所企求之聚合物的塗層沉積於該多孔金屬支撐結構薄片上，而形成。另舉一例，金屬粒與聚合物黏合劑的混合物可鑄造形成具有所企求之形狀（諸如，中空纖維形狀）的結構。在煅燒／燒結形成多孔金屬結構之後，可將聚合物的塗層添加至該多孔金屬結構的表面，使得不對稱膜結構形成。

[0058] 適當的金屬粒可包括（但不侷限於）：包含及／或由不銹鋼、鎳、鉻、銅、銀、金、鉑、鈀、及彼等之組合所組成的金屬粒。金屬粒可具有約 2.0 微米至約 5.0 微米的平均特性長度。就具有大致球形（包括，諸如橢球體或卵形體的形狀）的粒子而言，特性長度可相應於粒子沿著至少該粒子的至少一軸的長度。例子可包括球體的直徑或沿著橢圓體之主軸的長度。就具有不規則形狀及／或具

有圓柱類型形狀(有一軸實質上大於另一軸)的粒子而言，特性長度可相應於與粒子之任何位向相關聯的最大長度。應注意到的是，粒子之特性長度可影響所生成之多孔金屬多孔支撐的孔徑。

[0059] 聚合物可為適用於金屬粒的黏合劑。適當的黏合劑例子可包括(但不侷限於)：如前文所述之部分氟化的聚合物。金屬粒相對於黏合劑的用量可為讓金屬粒與黏合劑之混合物可擠製的任何適宜用量。於各種態樣中，混合物內金屬相對於黏合劑之體積比及／或重量比可為約 0.5(黏合劑多於金屬)至約 5。金屬與黏合劑之混合物可相應於前驅組成物。

[0060] 在擠製或鑄造形成中空纖維、平層及／或薄片、或是另外的擠製／鑄造結構之後，該擠製／鑄造結構可在適合的條件下，煅燒及／或燒結形成多孔金屬(膜)結構。供形成多孔金屬結構的燒結可相應於部分燒結。在煅燒期間，可去除前驅組成物之聚合物(或其他黏合劑)的部分。在去除黏合劑期間及／或去除後，可進行燒結，讓金屬粒合流形成多孔金屬結構。多孔金屬膜結構可任意地進行額外時間的燒結。然後，所形成的多孔金屬結構可在後續之選擇性層的沉積／形成期間，實質上保持未改變的形式。該多孔金屬結構可相應於最終雙層膜結構之第二或結構支撐層。在煅燒及／或燒結之後，多孔金屬結構可具有約 0.5 至約 5.0 微米的平均孔徑。在煅燒及／或燒結之後，多孔金屬膜結構可具有前述針對第二或結構支撐層所

識別出的其他性質。

[0061] 可在適於聚合物或其他黏合劑分解的溫度下，進行擠製／鑄造結構的煅燒及／或燒結。煅燒及／或燒結的溫度亦可適於金屬粒燒結形成連續膜結構(亦即，多孔金屬膜結構)。於某些態樣中，可根據加熱擠製／鑄造結構之單一溫度程式或曲線，進行煅燒及燒結。於如是態樣中，燒結可用來指聚合物／黏合劑分解的煅燒，亦可指金屬粒的燒結。

[0062] 於其中分開進行煅燒及燒結過程的態樣中，煅燒溫度可為約 400°C 至約 800°C，或是約 450°C 至約 700°C。煅燒可在可促進聚合物或其他黏合劑分解的含氧氛圍下進行。煅燒可進行適合黏合劑之分解或其他去除的一段適宜時間，諸如，約 10 分鐘至約 10 小時，或約 1 小時至約 8 小時。在去除聚合物或其他黏合劑的期間及／或去除之後，金屬粒可燒結形成多孔金屬結構。燒結條件可包括約 800°C 至約 1300°C，或約 900°C 至約 1200°C 的溫度。燒結氛圍可為含氧的氛圍或惰性氛圍，諸如，氮或氬氣氛圍。燒結可進行約 1 小時至約 24 小時。應注意的是，多孔金屬膜結構的形成不需要高於金屬之熔點的燒結溫度。任意地，燒結條件可實質上與煅燒條件類似。

[0063] 供增加擠製／鑄造結構之溫度的一選擇可為根據升溫程式或曲線，來增加擠製結構的溫度。升溫程式可包括一系列程式步驟。舉例而言，供於 1100°C 下燒結擠製層的升溫程式可於 50°C 至 200°C 之間的溫度下，自

第一個約 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫率開始。然後，在 200°C 至 300°C 之間，升溫率可降低至約 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。然後，在 300°C 至 400°C 之間，升溫率可增加至約 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。然後，在 400°C 至 600°C 之間，升溫率可降低至約 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。然後，在 600°C 至 1100°C 之間，升溫率可增加至約 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。當達到約 1100°C 時，則可將該溫度維持一段所企求的時間，諸如，約 60 分鐘。當然，亦可採用升溫率、用於改變升溫率的溫度、最終溫度、及／或在最終溫度之時間長度的其他組合。此外或另外地，在達到最終溫度之前，亦可包括有一或多個額外的溫度平穩高區 (temperature plateaus)(亦即，升溫率約 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。如是平穩高區可維持一段適宜或所企求的時間長度。此外或另外地，升溫程式的最終溫度可低於升溫程式較早時所達到的溫度。

[0064] 在形成多孔金屬結構後，諸如，藉由沉積，聚合物可形成於多孔金屬結構上。沉積的聚合物層可成為雙層膜結構的選擇性層。在不受任何理論束縛的情況下，吾人相信，多孔金屬結構可提供結構上及化學上安定的支撐層，供形成選擇性層的條件可較不嚴苛。此外，來自支撐層的支撐在選擇性層形成期間，有可能幫助選擇性層維持結構的完整。此等特徵允許使用可能不適用於前文所述之雙層中空纖維結構之直接形成的聚合物來形成選擇性層。例如，聚醯亞胺材料(諸如，Matrimid®)可適用於在多孔金屬支撐層上形成選擇性層。由於多孔金屬結構係預先煅燒，所以多孔金屬結構可在碳膜孔網格形成期間，提

供支撐給選擇聚合物層。例如，在形成不對稱中空纖維結構時一潛在的困難在於：選擇性層在中空纖維結構之最終退火／熱分解之前會塑化且崩解。交聯可幫助避免此結果，但是使用在交聯後形成適當選擇性層之聚合物的需要會限制可形成之選擇性層的種類。多孔金屬膜支撐的使用使得選擇(聚合物)層在選擇性層退火／熱分解期間塑化及崩解，而形成碳膜，同時保持適當的薄，以充作為選擇性層。這可允許使用於未交聯聚合物的選擇性層，只要該未交聯聚合物可形成具有安定孔網格的碳膜結構即可。

[0065] Matrimid®聚合物可用於形成具有大約 3-4Å 大小之孔網格的選擇性層。供形成選擇性層之適當聚合物的其他例子可包括(但不侷限於)：聚醯亞胺聚合物(諸如，Matrimid® 5218，可購自 Ciba Specialty Chemicals)、聚醯胺-醯亞胺聚合物(諸如，Torlon®聚合物，可購自 Solvay Specialty Polymers)、聚醚醯亞胺聚合物(諸如，Ultem®樹脂，可購自 SABIC)、以及部分或完全氟化的聚乙烯及／或聚丙烯聚合物(或共聚物)，諸如，聚二氟亞乙烯或聚四氟乙烯。更通常的是，適當的聚合物可包括：玻璃態聚合物、具有高固有微孔度的聚合物、及／或已知在交聯聚合物暴露於熱分解條件下可形成多空碳結構的聚合物。

[0066] 供將聚合物層沉積於多孔金屬結構上的一選擇可為使用浸塗方法。多孔金屬結構可浸入含有選擇性層所需要之聚合物的聚合物溶液。然後，在可讓具有所企求之厚度的塗覆層形成於多孔金屬膜結構的適宜速率下，抽

出多孔金屬結構。於某些態樣中，浸塗之適宜的拉取速率可相應於約 1 cm/sec 至約 10 cm/sec。舉例而言，相應於中空纖維的多孔金屬結構可具有藉由浸塗法沉積於中空纖維外部的聚合物層。中空纖維的末端可相應於密封端。密封端可藉由任何適宜的方法形成，諸如，藉由使用過氧樹脂或其他密封材料，將末端物理性密封。中空纖維可由密封端開始浸入聚合物溶液，俾便塗層形成於中空纖維的外部。

[0067] 然後，形成於多孔金屬結構上的塗層可乾燥及／或熱分解，而形成選擇性層。乾燥可相應於一任意的起始過程，其中溶劑係於約 100°C 或更低的溫度下且任意地在低於約 100 kPa-a 的壓力下，自塗層移除。熱分解可藉由在惰性氛圍內，諸如包含氮及／或鈍氣(例如，氬氣)的氛圍下，加熱膜結構來進行。該氛圍具有減少或最少量的氧，諸如，小於 50 vppm，或是小於 10 vppm。在熱分解期間，膜結構可於惰性氛圍內，根據所企求的加熱曲線進行加熱，直到達到靶的溫度為止。熱分解的靶的溫度可在 400°C 至 650°C 之間。舉例而言，熱分解溫度可為至少約 400°C，或至少約 450°C，或是至少 500°C，或是至少 550°C，及／或約 650°C 或更低，或是約 600°C 或更低。靶的溫度可維持一段時間，諸如，0.5 小時至 5 小時。達到靶的溫度的加熱曲線可為任何適宜的曲線。任意地，加熱曲線可包括複數個加熱速率。例如，起始升溫率可較高，諸如，10°C/min，隨著熱分解爐內的溫度接近靶的溫度，

升溫率被降低至一或多個較低的數值。一般而言，升溫率可在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的範圍內，而取決於所企求之曲線，可有所企求之盡可能多的升溫率。任意地，加熱曲線可維持在靶的熱分解溫度以外的一或多個溫度下持續一段時間。

[0068] 舉例而言，於 500°C 下熱分解之升溫程式可在 50°C 至 250°C 間之溫度下，以約 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的第一個升溫率開始。然後在 200°C 至 485°C 之間，升溫率可降低至約 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。接著，在 485°C 至 500°C 之間，升溫率可進一步降低至約 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。當到達約 500°C 的溫度時，接著可將該溫度維持一段所企求的時間，諸如，約 120 分鐘。當然，亦可採用升溫率、用於改變升溫率的溫度、最終溫度、及／或在最終溫度之時間長度的其他組合。此外或另外地，在達到最終溫度之前，亦可包括有一或多個額外的溫度平穩高區(亦即，升溫率約 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。如是平穩高區可維持一段適宜或所企求的時間長度。此外或另外地，升溫程式的最終溫度可低於升溫程式較早時所達到的溫度。

[0069] 塗覆層的熱分解可導致不對稱膜結構的形成。不對稱膜結構實質上沒有間隙孔缺陷。針對於間隙孔缺陷，將不對稱膜結構特性化的一選擇可為在恆壓氣體滲透系統內，測定 He 與 N_2 滲透率的相對比例。例如，可於約 100 psia(~ 700 kPa-a)之膜上流壓力以及約 35°C 的溫度下，收集單一成分氣相滲透數據。然後，對於二種不同成分，諸如，He 及 N_2 ，進行單一成分氣相滲透速率的測

定。接著，He 滲透速率相對於 N₂ 滲透速率的比例可與在約 3.7 的低壓下通過大孔之 He/N₂ 滲透的克努森選擇率 (Knudsen selectivity)，進行比較。在各種態樣中，不對稱膜結構之 He 相對於 N₂ 的滲透率比例可為至少約 8.0，或至少約 10，或是少約 12，諸如，多達約 100 或更高。

[0070] 另一特性化不對稱膜結構的選擇可基於單一成分液相滲透。例如，不對稱膜結構可浸入及／或充滿供滲透用之相關液體。然後，可在恆壓下，使用液體對不對稱膜結構的選擇性層側進行加壓。在加壓期間，可能會希望將加壓速率限制於小於閾值，諸如，小於約 200 kPa/min，以便降低在加壓期間膜失敗的可能性或將該可能性降至最小。然後，隨著時間的推移，測量在一壓力下的穩態通量 (steady state flux)，以測定出液體之液相滲透速率。

[0071] 舉例而言，不鏽鋼多孔纖維基材 (porous fiber substrate) 之前驅結構 (金屬粒加上黏合劑) 可如前文所述地進行擠製。擠製可包括令結構通過／擠製通過毛細石英管，以得到直線的不鏽鋼基材。前驅結構可在 ~600°C 下煅燒 ~30 分鐘，俾便自聚合物黏合劑移出碳，同時將氧化最小化。更通常的是，進行煅燒之完全升溫曲線可加以選擇而使得不鏽鋼結構的總收縮率 (長度及直徑) 為約 65%。然後，可如前文所地，對所生成的不鏽鋼結構進行浸塗。在浸塗之前，可先用非極性 (中性) 溶劑預浸泡基材。浸塗溶液可相應於，例如，在約 70 重量 % 之溶劑 (諸如，四氫呋

喃)內含有約 18 重量%PVDF 的溶液。浸塗可在升高的溫度(諸如, 50°C 至 100°C)下進行。浸塗之後, 可於類似的升高溫下進行水洗。然後, 基材上所形成的 PVDF 層可如前文所述地進行交聯。將結構自交聯環境移除後, 可藉由使用溫熱的去離水來沖洗結構數次, 對結構進行清洗。這可避免不銹鋼基材暴露於酸性環境。最後, 交聯聚合物結構可如前文所述地暴露於熱分解環境, 而形成不對稱膜結構, 其中選擇性層係相應於在熱分解期間形成的碳膜且基材或支撐層相應於不銹鋼層或結構。

烴逆滲透

[0072] 如本文所敘述之不對稱膜可用於進行基於烴逆滲透的膜分離。烴逆滲透通常係指選擇性膜分離, 其中分離係於含有至少二個烴或碳氫化合物成分的烴液體上進行。碳氫化合物成分係指含有碳及氫之亦可含有雜原子(諸如氧或氮)的化合物。於某些態樣中, 碳氫化合物係被定義為包括具有達到大概相同數目之碳及雜原子(亦即, 不同於碳或氫的原子)的化合物。具有大概相同數目之碳及雜原子的碳氫化合物可包括(但不侷限於): 糖類及/或其他碳水化合物。於某些另類的態樣中, 用作為逆滲透或正滲透分離之成分的碳氫化合物可限於所具有之雜原子少於碳的碳氫化合物。

[0073] 該方法的執行使得被分離之烴或碳氫化合物成分在進料及滲透物中皆呈液相。於此討論中, 逆滲透方

法係被定義為就沿著膜長度上的至少一個位置而言，被分離之烴分子(及／或碳氫化合物分子)係在進料及滲透物中皆呈液相的方法。於某些態樣中，視濃度、溫度、及壓力而定，進料中可有其他成分於進料或滲透物中產生二相液體／氣體混合物。可出現之非烴或碳氫化合物之氣相分子物種的例子包括氫、氮、二氧化碳、一氧化碳、硫化氫。視壓力、溫度、及濃度而定，其他輕烴成分，諸如，甲烷、乙烷、乙烯、丙烷或丁烷可於進料或滲透物中產生二相液體／氣體混合物。可存在之其他非烴係水或水蒸氣。

[0074] 基於非晶形孔網格之相連本質，孔網格之具有最小中值孔徑的實質孔徑峰可決定通過選擇性層之化合物的有效尺寸。具有小於孔網格之最小中值孔徑之分子大小的第一個成分可選擇性地通過膜結構的選擇性層，而具有大於最小中值孔徑之分子大小的第二個成分可以減少或最少的量通過選擇性層。

[0075] 於烴逆滲透中，第一個烴(或碳氫化合物)成分係基於分子大小差異，與第二個烴(或碳氫化合物)成分分離。在不受任何理論束縛的情況下，吾人相信，基於交聯非晶形孔網格的本性，滲透物種具有數個通過網格的擴散通路，因而讓較快／較慢擴散分子能夠透過較大孔或透過相連的替代途徑，通過較慢／較大者。這與晶型孔結構成對比的，其中孔通道會因較慢擴散／較大分子而變得堵塞。此對比就其中孔係完全加載了滲透物種的液相分離而言，係特別重要的。

[0076] 為了進行逆滲透分離，在膜結構之進料側的壓力可足夠大，以克服「滲透壓」，或是傾向於導致較高純度之溶液而將物質通過膜轉移至較低純度溶液的驅動力。在低於滲透壓的壓力下，轉移通過膜之滲透物的量有限。烴(或碳氫化合物)成分之滲透壓可取決於成分的本質以及進到膜之進料內成分的濃度。克服滲透壓之適當進料壓力的例子可為至少約 30 巴(3.0 MPa)、或至少約 35 巴(3.5 MPa)、或至少約 40 巴(4.0 MPa)、或至少約 50 巴(5.0 MPa)、及／或達到約 200 巴(20 MPa)或更低，或是約 170 巴(17 MPa)或更低、或是約 150 巴(15 MPa)或更低。

[0077] 於選擇性烴逆滲透中，滲透物內之至少一個烴及／或碳氫化合物成分的液相莫耳分率可大於進料中的。於某些態樣中，當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時，於滲透物中，此成分於液相的莫耳分率可至少高 200%，當進料內的莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時，則高 100%，當進料內的莫耳濃度係在 20%至 40%範圍內時，則高 75%，當進料內的莫耳濃度係在 40%至 60%範圍內時，則高 50%，當進料內的莫耳濃度係在 60%至 80%範圍內時，則高 20%，且當進料內的莫耳濃度係在 80%至 90%範圍內時，則高 10%。較佳的是，當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時，於滲透物中的此成分於液相的莫耳分率可至少高 500%，且當進料內的莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時，則於滲透物中高 250%。

[0078] 膜性能之另一度量可為進料內一對烴或碳氫

化合物成分的選擇性。二元選擇率(binary selectivity)係定義為自膜組件流出之滲透物內彼等之莫耳濃度除以進料內之濃度的比例。就一對分子 A 及 B 而言，分子可加以選擇而使得選擇率使用下式計算為大於或等於 1：

$$\text{選擇率} = [\chi_A (\text{滲透物}) / \chi_B (\text{滲透物})] / [\chi_A (\text{滲透物}) / \chi_B (\text{滲透物})]$$

[0079] 其中 χ_A (滲透物)係滲透物內 A 的莫耳分率， χ_B (滲透物)係滲透物內 B 的莫耳分率， χ_A (進料)係進料內 A 的莫耳分率，且 χ_B (進料)係進料內 B 的莫耳分率。較佳的是，在逆滲透方法內，膜係以有一對烴及／或碳氫化合物成分之選擇率係大於 2、或 5、或 10、或 20、或 40、或 100 的方式操作。這可藉由使用下列膜來達成：a)具有在可分離分子 A 及 B 之範圍內的最小中值孔徑，b)具有低缺陷密度，以及 c)可以高到足以為選擇性滲透提供熱力驅動(thermodynamic drive)的透膜壓力來操作。透膜壓力可為至少約 10 巴、或至少約 20 巴、或至少約 50 巴、或至少約 100 巴。任意但較佳的是，進料通過膜的流速可快到足以讓選擇性分離發生於合理的商業時間幅度。

[0080] 就烴逆滲透而言，進料可以較滲透物排出時之壓力大至少 2 巴的壓力下流過膜。更佳的是，進料係於較滲透物壓大至少 5 巴的壓力下，或是較滲透物壓大至少 10 巴、或是較滲透物壓大至少 50 巴、或是較滲透物壓大至少 100 巴、或是較滲透物壓大至少 200 巴。較佳的是，被選擇性輸送通過膜之分子物種的通量隨著透膜壓力(進

料與滲透物之間的壓力差)由 2 巴增加至 5 巴、或 2 巴增加至 10 巴、或 2 巴增加至 20 巴、或 2 巴增加至 100 巴而增加。

[0081] 如前文所註記及定義地，於逆滲透分離中，就沿著膜之長度的至少一點而言，被分離之烴及／或碳氫化合物物種在膜之進料及滲透物側皆呈液相。於操作的一模式中，被分離的烴或碳氫化合物物種係於被導入膜組件之進料的液相內且被分離之至少一物種在被排出膜之滲透物的液相中係占優勢的。對沿著膜之滲透物側的至少一點，滲透物內的壓力可足以使得烴物種係於液相中。滲透物壓力可為 0.25 bara 或更大。於一操作模式中，滲透物壓力可在 1 至 5 bara 的範圍內，期可降低、減至最低、或除去膜之滲透物側對真空的需求。

[0082] 於各種體態樣中，烴逆滲透分離之溫度可為約 0℃ 至約 300℃ 之間的任何適宜溫度。一特定分離的溫度可取決於滲透物成分的本質及滯留物(retentate)的本質。視態樣而定，分離溫度可為約 0℃ 至約 100℃、或約 50℃ 至約 150℃、或約 100℃ 至約 200℃、或約 150℃ 至約 200℃、或約 200℃ 至約 300℃。另外，分離溫度可為至少約 0℃、或至少約 25℃、或至少約 50℃、或至少約 75℃、或至少約 100℃、或至少約 125℃、或至少約 150℃、或至少約 175℃、或至少約 200℃、及／或約 300℃ 或更低、或約 275℃ 或更低、或約 250℃ 或更低、或約 225℃ 或更低、或約 200℃ 或更低、或約 175℃ 或更

低、或約 150℃ 或更低、或約 125℃ 或更低、或約 100℃ 或更低。

[0083] 如前文所述地，膜結構之非晶形孔網格可允許在逆滲透條件下的分離。另一關於膜結構的考量可為提供充分的結構安定性，而在逆滲透條件下維持膜結構的完整性。由第二多孔層可提供膜結構之至少一部分結構的支撐。任意地，藉由使用額外的非膜材料來支撐或包裝膜結構，可提供額外的支撐。

[0084] 提供額外結構完整性之另一選擇可為使用中空纖維膜結構。中空纖維膜結構之環狀本質可允許膜結構自支(self-supporting)。於配置(configuration)的一例中，多個中空纖維膜結構可定位於一分離容積(separation volume)內。供分離之進料可導入該容積內。來自膜分離的滲透物可進入中空纖維膜的中空孔。然後，中空纖維之孔內的滲透物可輸送出該分離容積。

水逆滲透分離以及涉及無機成分之其他分離

[0085] 如本文所述之不對稱膜可用於進行基於滲透(諸如，水逆滲透或水正滲透)的膜分離。水逆滲透及／或正滲透通常係指選擇性膜分離，其中分離係於含有至少一個除了水之外的成分的含水(液體)混合物上進行。其他的成分可相應於離子性成分、酸性成分、及／或碳氫化合物成分。由於與聚合物膜相較之下，本發明的膜具有加強的化學安定性，因此亦有可能進行各式各樣的水分離。

[0086] 於某些分離中，基於離子性成分之較大的「淨離子直徑(net ionic diameter)」，水可與溶於水中的離子性成分分離。例如，水逆滲透可用於自鹽水、微鹹水、及／或含氯的水，產生飲用水。起初，這似乎令人感到驚訝，因為水分子的有效直徑似乎比鈉離子或氯離子大。然而，水溶液中的離子物種通常無法以孤離子(lone ion)的形式(諸如，單 Na^+ 或 Cl^- 離子)輸送通過膜。反而，水溶液中的離子物種通常會有實質數目之額外水分子與離子配位，以安定離子電荷。離子連同安定離子之配位水分子稱作為水合離子。為了讓水合離子通過膜，離子以及安定該離子的配位水分子皆需要一起通過。水合離子的有效直徑可實質地大於離子本身的大小。結果，基於個別水分子以及水安定離子之大小的尺寸差異，水可藉由逆滲透，與各種類型的離子化合物分離。例如，各種水合離子的大小可為至少約 $6.0\text{\AA}$ ，而使得具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $6.0\text{\AA}$ 之最小實質孔徑之選擇性層適用於逆滲透分離，諸如，至少約 $3.5\text{\AA}$ 、至少約 $4.0\text{\AA}$ 、至少約 $4.5\text{\AA}$ 、至少約 $5.0\text{\AA}$ 、及／或約 $6.0\text{\AA}$ 或更小、或約 $5.5\text{\AA}$ 或更小、或約 $5.0\text{\AA}$ 或更小、或約 $4.5\text{\AA}$ 或更小。詳而言之，水與各種類型之水合離子分離的逆滲透分離可使用具有下列最小實質孔徑的選擇性層來進行：約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $6.0\text{\AA}$ 、或約 $4.0\text{\AA}$ 至約 $6.0\text{\AA}$ 、或約 $3.5\text{\AA}$ 至約 $5.5\text{\AA}$ 。類似類型之選擇性層可允許水與烴及／或碳氫化合物之分離。

[0087] 除了將水與氯化鈉分離之外，逆滲透及／或

正滲透可更普遍地用於將水與各種離子化合物／水合離子分離。其他例子可包括(但不侷限於)：水與酸類(諸如，硫酸、硝酸、氫氯酸、有機酸類、及／或其他酸類)的分離。另有其他例子可相應於水與各種其他類型之溶於水的鹽類的分離。水與各種類型之酸類／鹽類／其他離子性化合物的分離可基於使用具有最小實質孔徑的選擇性層，該孔徑係大到足以輸送水(例如，大於約 3.0Å)且小到足以降低、減至最少、或排除酸類／鹽類／其他離子性化合物及／或藉由酸類／鹽類／其他離子化合物於水溶液中形成之對應水合離子的輸送。此外或另外地，水與各種類型之烴／碳氫化合物的分離可基於使用具有最小實質孔徑的選擇性層，該孔徑係大到足以輸送水(例如，大於約 3.0Å)且小到足以降低、減至最少、或排除烴及／或碳氫化合物的輸送。

[0088] 為了進行逆滲透分離，在膜結構之進料側的壓力可足夠大，以克服「滲透壓」，或是傾向於導致較高純度之溶液將物質通過膜轉移至較低純度溶液的驅動力。在低於滲透壓的壓力下，轉移通過膜之滲透物的量係有限的。水之滲透壓可取決於水溶液內之離子性化合物的本質及濃度，較低濃度之離子性化合物相應於較低滲透壓。舉例而言，海水通常具有約 35 g/L、或約 3.5 重量%之總鹽濃度(NaCl 加上其他鹽類)。海水之滲透壓通常可大於約 20 barg (~2.0 MPag)，例如，約 23 barg (~2.3 MPag)至約 26 barg (~2.6 MPag)。為了對海水進行水逆滲透分離，可

使用大於滲透壓的壓力，諸如，至少約 2.0 MPag、或至少約 2.6 MPag 的壓力。在水逆滲透期間，可藉由增加進入分離過程之進料壓力，來增加分離速率。適宜的進料壓力可為大約滲透壓之二倍的壓力。因此，適當的進料壓力為至少約 4.0 MPag、或至少約 4.5 MPag、或至少約 5.0 MPag。

[0089] 此外或另外地，水逆滲透可用於分離水與烴／碳氫化合物。於某些分離中，可基於溶於水中之烴／碳氫化合物成分之較大分子直徑，來分離水。於某些分離中，烴／碳氫化合物成分可相應於溶液的多數，基於分子直徑分離之水係少量或微量。該方法可加以執行而使得被分離之水／碳氫化合物成分在進料及滲透物內皆呈液相。

[0090] 克服水逆滲透之滲透壓的適當進料壓力的例子可取決於水相對於存在於進料內之其他成分的相對濃度。於某些態樣中，包括大多數之烴及／或碳氫化合物成分之進料亦可包括水。水量可相應於僅僅微量，諸如，少於約 1 重量%、或少於約 0.1 重量%、或是可有較大量的水存在，諸如，約 0.1 重量%至約 30 重量%、或約 0.1 重量%至約 20 重量%、或約 1.0 重量%至約 10 重量%。於如是態樣中，水逆滲透分離可相應於將相對少量之水與濃度較大之一或多個排除成分分離。這可引起實質的滲透壓。為了使進料壓力大於滲透壓而讓分離發生，亦可將進料壓力提高。克服低水含量進料之水逆滲透分離之滲透壓的適當進料壓力例子可為至少約 100 barg (~10 MPag)、或至少

約 150 barg (~15 MPag)、或至少約 200 barg (~20 MPag)、或至少約 250 barg (~25 MPag)、及／或約 400 barg (~40 MPag)或更低、或約 350 barg (~35 MPag)或更低、或約 300 barg (~30 MPag)或更低、或約 250 barg (~25 MPag)或更低。詳而言之，低水含量進料之水逆滲透分離的進料壓力可為約 10 MPag 至約 40 MPag、或約 10 MPag 至約 25 MPag、或約 20 MPag 至約 40 MPag。

[0091] 於某些態樣中，包括多數水之進料亦可包括離子性成分且／或烴／碳氫化合物成分亦可包括水。水以外之成分的濃度可相應於僅僅微量，諸如，小於約 1 重量%、或小於約 0.1 重量%、或是可有水以外之較大量的成分存在，諸如，0.1 重量%至約 30 重量%、或約 0.1 重量%至約 20 重量%、或約 1.0 重量%至約 10 重量%。於如是態樣中，水逆滲透分離可相應於將水之相對稀釋的溶液分離，而形成具有仍較高之水濃度的滲透物。克服高水含量進料之水逆滲透分離之滲透壓的適當進料壓力例子可為至少約 10 barg (~1.0 MPag)、或至少約 15 barg (~1.5 MPag)、或至少約 20 barg (~2.0 MPag)、或至少約 25 barg (~2.5 MPag)、或約 30 barg (~3.0 MPag)或更低、及／或達約 100 barg (~10 MPag)或更低、或約 70 barg (~7.0 MPag)或更低、或約 50 barg (~5.0 MPag)或更低。詳而言之，水逆滲透分離的進料壓力可為約 10 barg (~1.0 MPag)至約 100 barg (~10 MPag)、或約 15 barg (~1.5 MPag)至約 70 barg (~7.0 MPag)、或約 10 barg (~1.0 MPag)至約 50 barg

(~5.0 MPag)。

[0092] 更通常的是，克服進料之水逆滲透分離之滲透壓的適當進料壓力例子可為至少約 10 barg (1.0 MPag)、或至少約 15 barg (~1.5 MPag)、或至少約 20 barg (~2.0 MPag)、或至少約 25 barg (~2.5 MPag)、或至少約 30 barg (3.0 MPag)、或至少約 35 barg (3.5 MPag)、或至少約 40 barg (4.0 MPag)、或至少約 50 barg (5.0 MPag)、及／或達約 200 barg (20 MPag)或更低、或約 170 barg (17 MPag)或更低、或約 150 barg (15 MPag)或更低。詳而言之，水逆滲透分離之更通常的進料壓力可為約 15 barg (~1.5 MPag)至約 200 barg (~20 MPag)、或約 40 barg (~4.0 MPag)至約 200 barg (~20MPag)、或約 50 barg (~5.0 MPag)至約 150 barg (~15 MPag)。

[0093] 於水逆滲透中，滲透物內之水的液相莫耳分率可大於在進料中者。於某些態樣中，當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時，於滲透物中，水於液相的莫耳分率可至少高 200%，當進料內的莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時，則高 100%，當進料內的莫耳濃度係在 20%至 40%範圍內時，則高 75%，當進料內的莫耳濃度係在 40%至 60%範圍內時，則高 50%，當進料內的莫耳濃度係在 60%至 80%範圍內時，則高 20%，且當進料內的莫耳濃度係在 80%至 90%範圍內時，則高 10%。較佳的是，當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時，於滲透物中，水於液相的莫耳分率可至少高 500%，且當進料內的

莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時，則高 250%。

[0094] 膜性能之另一度量可為進料內水相對於其他化合物的選擇率。於各種態樣中，膜可於逆滲透方法中進行操作，以至於至少有一個選擇率至少 2、或至少 5、或至少 10、或至少 20、或至少 40、或至少 100 的水合離子／碳氫化合物。這可藉由使用下列膜來達成：a)具有在可分離水與水合離子／碳氫化合物之範圍內的孔徑，b)具有低缺陷密度，以及 c)可以高到足以為選擇性滲透提供熱力驅動的透膜壓力來操作。透膜壓力可為至少約 10 barg (~1.0 MPag)、或至少約 20 barg (~2.0 MPag)、或至少約 50 barg (~5.0 MPag)、或至少約 100 barg (~10 MPag)。任意但較佳的是，進料通過膜的流速可快到足以讓選擇性分離發生於合理的商業時間幅度。

[0095] 就水逆滲透而言，進料可以較滲透物排出時之壓力大至少 2 barg (~0.2 MPag)的壓力下流過膜。更佳的是，進料係於較滲透物壓大至少約 5 barg (~0.5 MPag)的壓力下，或是較滲透物壓大至少約 10 barg (~1.0 MPag)、或是較滲透物壓大至少約 50 barg (~5.0 MPag)、或是較滲透物壓大至少約 100 barg (~10 MPag)、或是較滲透物壓大至少約 200 barg (~20 MPag)。較佳的是，被輸送通過膜之水的通量隨著透膜壓力(進料與滲透物之間的壓力差)由~0.2 MPag 增加至~0.5 MPag、或~0.2 MPag 增加至~1.0 MPag、或~0.2 MPag 增加至~2.0 MPag、或~0.2 MPag 增加至~10 MPag 而增加。

[0096] 如前文所註記及定義地，於逆滲透分離中，就沿著膜之長度的至少一點而言，被分離之水在膜之進料及滲透物側皆呈液相。滲透物壓力可為 0.25 bara(~25 kPa-a)或更大。於一操作模式中，滲透物壓力可在 1.0 至 5.0 bara (~0.1 MPa-a 至 ~0.5 MPa-a)的範圍內，其可降低、減至最小、或除去膜之滲透物側對真空的需求。於各種態樣中，水逆滲透分離的溫度可為約 4°C 至約 90°C 的任何適宜溫度。

[0097] 習於此藝之士可認知到，前文所述之針對水逆滲透的條件及考量在許多情況下，亦可適用於基於正滲透的分離。

[0098] 可藉由水逆滲透(及／或正滲透)所促進之分離的例子可包括(但不侷限於)：i)水純化：這包括(不侷限於)由鹽水、微鹹水、或含氯的水產生飲用水。ii)由含水的酸類移除水而將該酸濃縮。其一例係硫酸的濃縮。iii)由產生水為副產物之烴轉化過程移除水以改良所生成之烴轉化產物的純度。iv)醇／水分離，諸如，得到較蒸餾法可得到者高的醇純度。v)由來自發酵或生物轉化過程之產物料流去除水，因而改良發酵及／或生物轉化產物之純度。

[0099] 此外或另外地，烴及／或碳氫化合物可與不同於水的無機化合物分離。烴／碳氫化合物與無機化合物(包括水合的無機離子)的分離可在水存在下發生，或是分離的環境可包括少或微量水，或是分離環境可為無水的。本文所敘述的無機化合物可包括(但不侷限於)：酸類、鹽

類、其他離子性化合物、與一或多個配位基(包括有機及／或無機配位基)錯合的金屬、及／或供使用多孔膜或其他多孔分離結構進行分離之目的之具有 100Å 之有效尺寸的其他化合物。與一或多個配位基錯合之金屬的一例可為均相的觸媒。

[0100] 供將烴／碳氫化合物與無機化合物分離的溫度可相應於前文針對於烴逆滲透(及／或正滲透)所敘述的條件。適用於碳氫化合物／無機化合物逆滲透分離之進料壓力的例子可為至少約 10 barg (1.0 MPag)、或至少約 15 barg (~1.5 MPag)、或至少約 20 barg (~2.0 MPag)、或至少約 25 barg (~2.5 MPag)、或至少約 30 barg (~3.0 MPag)、或至少約 35 barg (~3.5 MPag)、或至少約 40 barg (~4.0 MPag)、或至少約 50 barg (~5.0 MPag)、及／或達約 200 barg (20 MPag)或更低、或約 170 barg (17 MPag)或更低、或約 150 barg (15 MPag)或更低。詳而言之，進料壓力可為約 15 barg (~1.5 MPag)至約 200 barg (~20 MPag)、或約 40 barg (~4.0 MPag)至約 200 barg (~20 MPag)、或約 50 barg (~5.0 MPag)至約 150 barg (~15 MPag)。取決於化合物的相對分子大小，分離之進行可導致產生富含碳氫化合物或無機化合物的滲透物。

碳膜分離的應用

[0101] 各種各樣的烴分離有可能以本文所敘述之烴逆滲透分離來進行。可能的分離例子包括(但不侷限於)：

[0102] 1) 對二甲苯與鄰二甲苯及間二甲苯的分離。如下文所敘述地，對二甲苯具有約 $5.8\text{\AA}$ 的分子直徑，而鄰二甲苯及間二甲苯具有約 $6.8\text{\AA}$ 的直徑。具有最小實質孔徑在此等數值之間(諸如，約 $6.0\text{\AA}$ 至約 $6.5\text{\AA}$ 、或約 $6.0\text{\AA}$ 至約 $7.0\text{\AA}$ 、或約 $6.0\text{\AA}$ 至約 $6.8\text{\AA}$ 的最小實質孔徑)的選擇性層可用於此類型的分離。

[0103] 2) 對二甲苯與對二乙基苯的分離。於將對二甲苯與其他 C_8 化合物分離的模擬移動床分離器中，在去吸附期間，用對二乙基苯取代床內的對二甲苯。雖然此分離可藉由蒸餾法來進行，但是逆滲透分離可自對二乙基苯脫附劑(desorbent)回收額外的對二甲苯。對二甲苯具有約 $5.8\text{\AA}$ 的分子直徑，而對二乙基苯具有約 $6.7\text{\AA}$ 的分子直徑。具有最小實質孔徑在此等分子直徑數值之間，諸如，約 $6.0\text{\AA}$ 至約 $7.0\text{\AA}$ (或約 $6.0\text{\AA}$ 至約 $6.8\text{\AA}$ 的最小實質孔徑)的選擇性層可用於此類型的分離。

[0104] 3) 支鏈烷烴相對於線性烷烴及單支鏈烷烴與多支鏈烷烴的分離。例如，2,2,4-三甲基戊烷(相對高辛烷值化合物)可與異丁烷、或其他烴料流分離。2,2,4-三甲基戊烷可相應於來自供製造烷基化石油之烷基化反應的產物。為了驅動反應，常可使用過量的異丁烷來進行烷基化反應。將 2,2,4-三甲基戊烷及／或其他所要的烷基化汽油產物與烷基化反應物分離的習用方法涉及高耗能的蒸餾塔。反之，本文所敘述的膜分離可讓烷基化汽油產物基於分子直徑與烷基化反應物分離。另舉一例，異丁烷可與含

烷烴或烯烴的料流分離。用於將支鏈與線性烷烴分離、或將單鏈與多鏈烷烴分離的膜可根據化合物的相對大小加以選擇。就作為有潛力之分離的例子而言，2,2,4-三甲基戊烷具有約 6.3Å 的分子直徑。異丁烷具有約 4.9Å 的分子直徑。數個小的正烷烴，諸如，正庚烷及正丁烷，可具有約 4.3Å 的分子直徑。就 2,2,4-三甲基戊烷與異丁烷的分離而言，具有大約在此等分子直徑值之間之最小實質孔徑[諸如，約 5.1Å 至約 6.6Å(或約 5.1Å 至約 6.4Å)之最小實質孔徑]的選擇性層可為適當的。就支鏈烷烴(諸如，異丁烷)與小的正烷烴(諸如，正丁烷)的分離而言，具有約 4.5Å 至約 5.2Å(或約 4.5Å 至約 5.0Å)之最小實質孔徑的選擇性層可為適當的。

[0105] 4) 正庚烷(或其他 C_4-C_{10} 正烷烴)與甲苯的分離。與其他類似大小的烴類(諸如，甲苯)相較之下，小的正烷烴(C_4-C_{10})之辛烷值係相對較低的。單環芳族結構(諸如，甲苯)通常可具有約 5.8Å 或更大的分子直徑。因此，具有約 4.5Å 至約 6.1Å(或約 4.5Å 至約 5.9Å)之最小實質孔徑的選擇性層可適用於將小的正烷烴與各種單環芳烴分離。

[0106] 5) C_4-C_8 烷烴或烯烴與 $C_{10}-C_{20}$ 烷烴或烯烴的分離。由於較大的烴類主要係呈非相對直鏈的構形，因此隨著脂族烴類支鏈長度的增加，分子大小會開始增大。

[0107] 6) 乙醇與各種汽油成分的分離。雖然乙醇含有雜原子(氧)，但其為可根據本文所敘述之逆滲透方法分

離的碳氫化合物。當用作為燃料時，乙醇可相應於相對高辛烷的成分。乙醇與其他汽油成分分離可允許汽油之高辛烷部分選擇性分離。這可使得，例如，按需要遞送至高壓縮比引擎之較高辛烷燃料的儲槽建立起來。乙醇具有約 $4.5\text{\AA}$ 的分子直徑。使用具有約 $4.7\text{\AA}$ 至約 $6.1\text{\AA}$ (或約 $4.7\text{\AA}$ 至約 $5.9\text{\AA}$) 之最小實質孔徑的選擇性層，可將乙醇與較大、較低辛烷值的成分 (諸如，單環芳烴) 分離。在此類型的分離過程中，汽油之某些其他小分子直徑的成分亦可隨著乙醇一起被分離。

[0108] 7) 支鏈烯烴與烴混合物的分離。於此類型的分離中，支鏈烯烴為滯留物而線性烴烴及／或線性烯烴係流動至滲透物。

[0109] 8) 烯烴／烴混合物的分離。線性烯烴／烴烴混合物，諸如，乙烷／乙烯、或是丙烷／丙烯、或是正丁烷／正丁烯可藉由烴逆滲透分離。分離當中的選擇率可來自分子之動力直徑 (kinetic diameter) 的差異，其大約為 $0.5\text{\AA}$ 。此等混合物可處於充足的壓力及夠低的溫度下。藉由孔徑在 3.2 及 $4.2\text{\AA}$ 之間的膜，線性烯烴可較線性烴烴優先選擇性地滲透通過該膜。

[0110] 9) 酮類與烴混合物的分離。酮類係工業生產的且已被用作為溶劑、聚合物前驅物、以及藥品。某些使用於工業上及／或重要的酮類係丙酮、甲基乙基酮、以及環己酮。在工業上，最重要的普遍製造技術涉及烴類的氧化 (通常係受到空氣的氧化)。例如，環己酮可藉由環己烷

之需氣氧化而製造得。在形成環己酮之後，可使用適當的膜，將環己酮產物(較大的動力直徑)與環己烷(較小的動力直徑)分離。另舉一例，丙酮可藉由茴香素(由使用丙烯將苯烷基化所形成的)的空氣氧化而製備得。於某些態樣中，本文所敘述的膜形成及方法可藉由令較茴香素小的丙烯及苯滲透，而將茴香素產物純化。適於二甲苯分離之膜亦可適用於將茴香素與丙烯及／或苯分離。於某些態樣中，當茴香素氧化形成酮時，可使用本文所敘述的膜及方法，將酮與酚(茴香素氧化的其他主要產物)分離。

[0111] 10) 烴類、醇類、有機酸類、及酯類與均相觸媒的分離。氫甲醯化作用乃使用均相觸媒之方法的一例。氫甲醯化反應涉及藉由一氧化碳及氫(合成氣)與含有烯烴不飽和之碳化合物的反應來製備氧化的有機化合物。水及銻的有機可溶性錯合物乃氫甲醯化作用之最有效的觸媒。均相觸媒可為高度選擇性的，但是因為均相觸媒與產物混合物分離相關的問題，以往在工業方法上的使用受到限制。例如，均相銻觸媒可用於催化氫甲醯化反應，自烯烴產生醛類。結合的(Ligated)銻觸媒(例如，與三苯基膦結合的銻)可選擇性地產生線性終端醛類，其接著可用於生產帶有約 12 個碳的生物可降解清潔劑。當氫甲醯化作用係於丙烯上進行以產生丁醛時，丙烯及丁醛的沸點夠低，因而蒸餾法可用於將均相銻觸媒與氫甲醯化產物混合物分離，同時將觸媒降解減少或減至最少。然而，就較大的烯烴類而言，已被研究用來分離均相銻觸媒及產物混合物的蒸

餾法、相均衡、及結晶法會使得無法接受部分之銻觸媒去活化，或是使產物中之太多銻失去。於某些態樣中，本文所敘述的膜及方法可至少部分地克服此困難。當用於逆滲透或正滲透模態時，本文所敘述之膜可將銻觸媒與氫甲醯化產物分離。具有與用於二甲苯分離者相同或幾乎小 $2\text{\AA}$ 之孔徑的膜可產生適當的粒徑篩析分離。更一般而言，如是均相觸媒可具有至少約 $10\text{\AA}$ 、或是可能至少約 $20\text{\AA}$ 或更大的有效分子直徑。結果，具有大於氫甲醯化產物(例如，大於約 $5.0\text{\AA}$)但小於約 $10\text{\AA}$ 之最小實質孔徑的選擇性層可適用於均相觸媒與反應產物的分離。在分離後，均相觸媒(諸如，相應於銻觸媒的觸媒)可再循環回到氫甲醯化反應器。這可讓觸媒的損失每一行程(pass)小於 0.01%。

[0112] 11) 精煉烷基化：於精煉過程中，可在酸觸媒(諸如，硫酸或氫氟酸)存在下，用低分子量烯烴(主要為丙烯與丁烯的混合物)，將異丁烷烷基化。此外或另外地，該酸觸媒可呈固體酸觸媒的形式。在反應點之異丁烷相對於烯烴的高比例可減少會造成較低辛烷產物的副反應或將其減至最少。可採用分離方法，藉由讓異丁烷再循環回進料，而加速提供在反應點的異丁烷相對於烯烴之高比例。在各種態樣中，本文所敘述的膜可用作為分離方法之一部分，將來自精煉料流的異丁烷濃縮作為該方法之進料及／或將異丁烷與烷基產物(諸如，2,2,4-三甲基戊烷)分離及／或將丙烯及丁烷與含烯烴流分離，以提供烷基化單元的進料。此外或另外地，本文所敘述之膜可用於酸觸媒的分

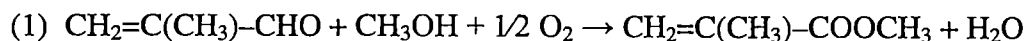
離及回收。例如，就涉及硫酸做為觸媒的方法而言，可進行第一個膜分離，將水合的硫酸根離子及／或硫酸與烷基化反應所生成的較大烴分離。然後，第二個膜可與具有最小實質孔徑的選擇性層一起使用，讓水及較小的烴通過進入滲透物，但讓硫酸根離子／硫酸留在滯留物內。這可讓酸觸媒回收為具有足夠做為烷基化之觸媒的強度的回收酸產物。

[0113] 12) IPA 製造：異丙醇(IPA)製造的二個主要途徑涉及丙烯的氫化。途徑之一係使用硫酸的間接丙烯氫化，而另一途徑則相當於丙烯的直接氫化。使用硫酸的間接丙烯氫化可使用低品質(亦即，低純度)的丙烯進料來進行。丙烯的直接氫化可受益於具有較高純度丙烯進料。在丙烯製造後，二個方法皆需要某類型的產物分離過程，將異丙醇與水及其他副產物分離。使用蒸餾法來將異丙醇與其他反應產物分離係困難的，因為異丙醇會和水形成共沸物。於各種態樣中，本文所敘述的膜可用於經由水逆滲透分離將異丙醇與水分離的分離方法中。於涉及間接方法的態樣中，分離亦可任意地用於還原(reconstitute)硫酸且控制其於製造方法中的酸強度。

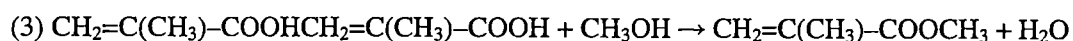
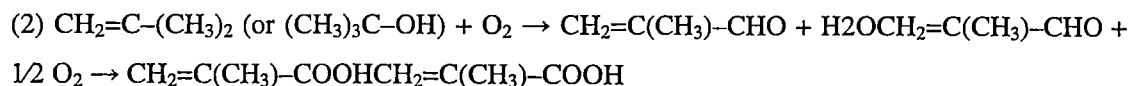
[0114] 13) 甲醇製造：粗製的甲醇係由合成氣(CO、CO₂ 及氫的混合物)，於催化反應方法中製造的。本文所敘述的膜及方法可提供一由粗製甲醇產物移除水的手段。

[0115] 14) 甲基丙烯酸甲酯製造：甲基丙烯酸甲酯(MMA)製造的商業途徑之一涉及甲基丙烯醛的直接氧化酯

化。此途徑之簡化化學反應為：



[0116] 於反應式(1)中，水係以副產物的形式產生。本文所敘述之膜／分離方法可用於自產物料流去除水，以純化甲基丙烯酸甲酯產物。此可為有利的，因為膜分離方法可減少經由蒸餾法之反應產物與水及／或甲醇分離的需要或將該需要減至最低。基於，例如，各種可能形成的共沸物，蒸餾方法在將甲醇及／或水與甲基丙烯酸甲酯分離上係有困難的。另外的商業途徑可涉及直接氧化方法，相應於異丁烯或第三丁醇與空氣反應產生甲基丙烯酸接著藉由與醇酯化產生 MMA 的二步氧化。此途徑的簡化化學為：



[0117] 再次，於反應式(3)中，水係以副產物的形式產生。本文所敘述的膜及／或方法可用於自產物料流移出水，而將甲基丙烯酸甲酯產物純化，同時避免了嘗試使用蒸餾法來分離形成共沸物之化合物的難處。

[0118] 15) 硫酸濃縮：硫酸可藉由使用本文所敘述的膜及／或方法，由硫酸去除可溶於酸的油類(ASO)，而由約 70 重量% H_2SO_4 再生為約 85 重量%或約 96 重量%的硫酸。該可溶於酸的油類被認為係相應於在烷基化反應期間

因副反應所形成之高分子量產物。該可溶於酸的油類可相應於相對於硫酸及／或藉由硫酸所形成之水合離子為較大分子直徑的化合物。如本文所敘述地，具有至少約 5.0Å 及／或約 10Å 或更小之最小實質孔徑的膜可適用於將硫酸與可溶於酸的油類分離。

烴正滲透

[0119] 本文所敘述之不對稱膜可用於進行基於烴正滲透的膜分離。烴正滲透通常係指選擇性膜分離，其中分離係於含有至少二種烴及／或碳氫化合物成分的烴液體上進行且使用分子物種或分子物種之混合物的驅動流(draw stream)，其掃掠膜的滲透物側。此驅動物種或分子物種的混合物在本文中係稱作為驅動溶劑(draw solvent)。該驅動溶劑係與進料呈順流或反流地流動於膜的滲透物側。一般而言，驅動溶劑宜與進料呈反流地流動。

[0120] 於各種態樣中，正滲透方法的執行使得被分離之烴及／或碳氫化合物成分就沿著膜長度的至少一點而言，在進料及滲透物內皆呈液相。於操作的一模式中，被分離的烴或碳氫化合物物種係於被導入膜組件之進料的液相內且被分離之至少一物種在被排出膜組件之滲透物的液相中係占優勢的。驅動溶劑可呈液相或氣相。如本文所定義的，正滲透方法的運行使得被分離之分子就沿著膜長度的至少一點而言，在進料及滲透物內皆呈液相。

[0121] 於選擇性烴正滲透內，由至少一個成分之無

驅動溶劑基準所測定之液相莫耳分率於滲透物中者係大於進料中的。基於無驅動溶劑基準，於某些態樣中，液相內之此成分的莫耳分率當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時係較滲透物中者至少大 200%，當進料內的莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時係較滲透物中者大 100%，當進料內的莫耳濃度係在 20%至 40%範圍內時係較滲透物中者大 75%，當進料內的莫耳濃度係在 40%至 60%範圍內時係較滲透物中者大 50%，當進料內的莫耳濃度係在 60%至 80%範圍內時係較滲透物中者大 20%，且當進料內的莫耳濃度係在 80%至 90%範圍內時係較滲透物中者大 10%。較佳的是，液相內之此成分的莫耳分率當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時係較滲透物中者至少大 500%，且當進料內的莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時係較滲透物中者大 250%。

[0122] 膜性能之另一度量可為膜對於進料內一對烴或碳氫化合物成分的選擇率。於各種態樣中，膜可於正滲透方法中進行操作，以至於至少有一對選擇率至少 2、或至少 5、或至少 10、或至少 20、或至少 40、或至少 100 的烴／碳氫化合物成分。這可藉由使用下列膜來達成：a) 具有在可分離分子 A 及 B 之範圍內的孔徑，b) 具有低缺陷密度，以及 c) 可以高到足以為選擇性滲透提供熱力驅動的透膜壓力來操作。透膜壓力可為至少約 10 巴、或至少約 20 巴、或至少約 50 巴、或至少約 100 巴。任意但較佳的是，進料通過膜的流速可快到足以讓選擇性分離發生於合

理的商業時間幅度。

[0123] 就滲透而言，進料可以大於滲透物排出時的壓力大至少 2 巴的壓力下，流過膜。較佳的是，進料可在較滲透物壓力大至少 5 巴的壓力下、或在較滲透物壓力大至少 10 巴的壓力下、或在較滲透物壓力大至少 50 巴的壓力下、或在較滲透物壓力大至少 200 巴的壓力下。較佳的是，被選擇性輸送通過膜之分子物種的通量隨著透膜壓力(進料與滲透物之間的壓力差)由 2 巴增加至 5 巴或 2 巴增加至 10 巴、或 2 巴增加至 20 巴、或 2 巴增加至 100 巴而增加。

[0124] 滲透物內的壓力足使滲透物種就沿著膜長度的至少一點而言，係於液相內。滲透物壓力可為 0.25 bara 或更大。於某些態樣中，滲透物壓力可在 1 至 5 bara 的範圍內。這可降低、減至最少、或消除在膜之滲透物側對真空的需求。

[0125] 於各種態樣中，滲透分離之溫度可在約 0°C 至約 300°C 之間的任何適宜溫度。一特定分離的溫度係取決於滲透物成分的本質以及滯留物的本質。視態樣而定，分離溫度可為約 0°C 至約 100°C、或約 50°C 至約 150°C、或約 100°C 至約 200°C、或約 150°C 至約 250°C、或約 200°C 至約 300°C。另外，分離溫度可為至少約 0°C、或至少約 25°C、或至少約 50°C、或至少約 75°C、或至少約 100°C、或至少約 125°C、或至少約 150°C、或至少約 175°C、或至少約 200°C、及／或約 300°C 或更

低、或約 275℃ 或更低、或約 250℃ 或更低、或約 225℃ 或更低、或約 200℃ 或更低、或約 175℃ 或更低、或約 150℃ 或更低、或約 125℃ 或更低、或約 100℃ 或更低。

烴加壓滲透蒸發以及加壓蒸氣滲透萃取(Perstraction)

[0126] 本文所敘述之不對稱膜可用於進行基於烴加壓滲透蒸發或加壓蒸氣滲透萃取的膜分離。烴加壓滲透蒸發或烴加壓蒸氣滲透萃取通常係指選擇性膜分離，其中分離係於含有至少二種烴及／或碳氫化合物成分有加壓烴液體進料上進行。進料壓力可大於 1.25 bara、或大於 5 bara、或大於 10 bara、或大於 20 bara、或大於 100 bara。較佳的是，被選擇性輸送通過膜之分子物種的通量隨著進料壓力由 5 bara 增加至 10 bara、或 10 bara 增加至 20 bara、或 20 bara 增加至 100 bara 而增加。於烴加壓滲透蒸發或烴加壓蒸氣滲透萃取中，就沿著膜之滲透物側的至少一點而言，被分離之烴或碳氫化合物物種在氣相中皆係占優勢的。視該方法運行時的溫度而定，滲透物壓力可在 0.1 至 10 bara 的範圍內。一特定分離的溫度係取決於滲透物成分的本質以及滯留物的本質。視態樣而定，分離溫度可為約 0℃ 至約 100℃、或約 50℃ 至約 150℃、或約 100℃ 至約 200℃、或約 150℃ 至約 250℃、或約 200℃ 至約 300℃。必須在足夠高的溫度下操作該方法，以便在滲透物側產生氣相。

[0127] 烴加壓蒸氣滲透蒸發法可在無驅動溶劑的情

況下進行且烴加壓蒸氣滲透萃取法可在可導入氣相或液相的驅動溶液的幫助下進行。一般而言，驅動溶劑係導入至膜的滲透物側。

[0128] 於選擇性烴加壓蒸氣滲透萃取或選擇性烴加壓滲透蒸發中，於無驅動溶劑基準下測定之至少一個成分的莫耳分率在滲透物中者大於在進料中的。於無驅動溶劑基準下，於某些態樣中，此成分的莫耳分率當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時係較滲透物中者至少大 200%，當進料內的莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時係較滲透物中者大 100%，當進料內的莫耳濃度係在 20%至 40%範圍內時係較滲透物中者大 75%，當進料內的莫耳濃度係在 40%至 60%範圍內時係較滲透物中者大 50%，當進料內的莫耳濃度係在 60%至 80%範圍內時係較滲透物中者大 20%，且當進料內的莫耳濃度係在 80%至 90%範圍內時係較滲透物中者大 10%。於一較佳態樣中，此成分的莫耳分率當進料內的莫耳濃度係在 0.1%至 10%範圍內時係較滲透物中者至少大 500%，且當進料內的莫耳濃度係在 10%至 20%範圍內時係較滲透物中者大 250%。

[0129] 膜性能之另一度量可為進料內一對烴及／或碳氫化合物成分的選擇率。較佳的是，膜可於烴加壓滲透蒸發或加壓蒸氣滲透萃取方法中進行操作，以至於至少有一對選擇率大於 2、或 5、或 10、或 20、或 40、或 100 的烴或碳氫化合物。這可藉由使用下列膜來達成：a)具有在可分離分子 A 及 B 之範圍內的孔徑，b)具有低缺陷密

度，以及 c) 可以高到足以為選擇性滲透提供熱力驅動的透膜壓力來操作。透膜壓力可為至少約 10 巴、或至少約 20 巴、或至少約 50 巴、或至少約 100 巴。任意但較佳的是，進料通過膜的流速可快到足以讓選擇性分離發生於合理的商業時間幅度。

其他操作模態

[0130] 習於此藝之士可設計出提供烴逆滲透、烴正滲透、烴加壓滲透蒸發及／或烴加壓蒸氣滲透萃取之任何適宜方式的組合。

配置實施例：二甲苯分離

[0131] 第 1 至 4 圖示意地顯示了使用本文所敘述之膜結構如何改良二甲苯分離／純化迴路的例子。第 1 圖顯示典型的對二甲苯回收迴路的例子。於第 1 圖中，包含 C_{8+} 芳烴的輸入料流係 110 通過蒸餾塔 120，將較高沸點的化合物 125 (亦即 C_{9+}) 與 C_8 化合物 123 分離。 C_{8+} 異構物 (isomerate) 流 145 可在導入蒸餾塔 120 之前，添加至輸入料流 110。應注意到， C_8 化合物 123 料流典型上包括乙基苯。然後， C_8 化合物 123 料流通過對二甲苯回收單元 130，以便分離為高純度對二甲苯料流 133 以及耗盡對二甲苯的萃餘物或濾液 135。對二甲苯回收單元 130 可為，例如，模擬移動床分離器。萃餘物 135 可導入異構化單元 140，將鄰-及間-二甲苯轉化為所要的對二甲苯產物。異

構化單元亦可接收氫輸入料流 141 且產生另外的副產物苯／甲苯料流 147 以及瓦斯(light gas)149。在此過程中，若乙基苯出現於萃餘物 135 中，則可製造出另外的 C_{9+} 化合物。結果，由異構化單元 140 所產生的 C_{8+} 異構物料流 145 可在導入對二甲苯回收單元 130 之前，於蒸餾塔 120 內進行蒸餾。

[0132] 滲透膜的使用讓對二甲苯分離的配置有數種類型的改良。第 2 圖顯示了一種類型之改良的例子。於第 2 圖中，來自第 1 圖之對二甲苯回收單元 130 被一系列滲透膜 250 所取代。在第 2 圖中，萃餘物 235 相應於來自逆滲透膜 250 之合併萃餘物，而較高純度的對二甲苯料流 233 相應於來自最終逆滲透膜 250 的滲透物。任意地，單一逆滲透膜 250 足以達到所要純度之較高純度的對二甲苯料流 233。使用滲透膜可達到之高滲透率及對二甲苯選擇率使得膜分離可提供商用的純化率及／或可降低純化所需之分離階段或單元或將之減到最少。

[0133] 第 3 圖顯示另一變型，其中滲透膜 360 被使用來將 C_{8+} 異構料流自異構化單元 140 分離出來。這可產生富含對二甲苯的料流 363 以及可回到蒸餾塔之低對二甲苯的 C_{8+} 料流 365。在第 3 圖所示的配置中，將低對二甲苯的 C_{8+} 料流 365 添加至輸入料流 110，導致產生對二甲苯含量較低的合併料流。結果，來自蒸餾塔 120 的 C_8 料流 323 可連同萃餘物 335 一起被導入異構化單元 140。來自滲透膜 360 之富含對二甲苯的料流 363 係

通入對二甲苯回收單元而形成富含對二甲苯產物 133 的料流。

[0134] 第 4 圖顯示又另一具體實例，其中併合了第二及三圖的特徵。於第 4 圖中， C_8 +異構物料流 145 係通過一系列烴逆滲透膜，諸如，烴逆滲透膜 460、461、及 462。數個烴逆滲透膜的使用可產生較高純度的對二甲苯料流 433，同時有潛力地除去分離對二甲苯回收單元的需要。在第 4 圖中，來自逆滲透膜 461 及 462 的萃餘物料流 468 及 469 係連同來自蒸餾塔 120 的 C_8 料流 323 一起回到異構化單元 140。來自逆滲透膜 460 的萃餘物 435 係回到蒸餾塔 120。

實施例-PVDF 中空纖維膜結構的特性化

[0135] 藉由使用同軸環型紡嘴連同如前文所述之二種類型的 PVDF 溶液，可形成中空纖維不對稱膜結構。製備包含溶劑、非溶劑、以及聚合物的聚合物溶液。就核聚合物溶液而言，可使用二甲基乙醯胺(DMAc)作為溶劑且可使用氯化鋰(LiCl)及水的混合物作為非溶劑。就鞘聚合物溶液而言，可使用二甲基乙醯胺以及四氫呋喃的混合物作為溶劑且可使用乙醇作為非溶劑。同時就核及鞘聚合物溶液而言，可使用聚二氟亞乙烯作為聚合物源。不對稱雙層中空纖維係經由非溶劑相轉化技術而產生。前述聚合物溶液可通過紡嘴被擠壓至非溶劑驟冷浴中且在所企求的速度下，進一步被納入紡絲鼓輪。

[0136] 在中空纖維結構形成後，某些中空纖維結構可在未預先交聯的情況下進行熱分解。其他中空纖維結構係暴露於交聯，然後進行熱分解。

[0137] 第 5 圖顯示交聯(上面系列)或先交聯後於 550°C、氬氣氛內熱分解(下面系列)之中空纖維結構的 SEM 顯微圖。如第 5 圖所示地，中空纖維結構之核部分的多孔本質在熱分解後留存於最終的中空纖維膜結構內。這讓原來出現於中空纖維結構之不對稱結構(稠密鞘，多孔核)在使用熱分解來形成中空纖維膜結構後保留下來。

[0138] 第 5 圖所示之保留的不對稱膜結構與第 6 圖之 SEM 顯微圖所顯示的結構係對比的，後者顯示未使用交聯時之熱分解前後的中空纖維結構。在左邊的顯微圖中，所顯示之中空纖維結構係交聯前的。在顯微圖中，外部鞘層及多孔核之孔隙度的差異係可見的。右邊的顯微圖顯示熱分解後的結構。因為未進行交聯，所以核內的核結構崩塌，造成終始(throughout)對稱的稠密結構。

[0139] 第 16 圖提供有關熱分解前對 PVDF 結構進行交聯之影響的其他詳細訊息。第 16 圖顯示在交聯及未交聯結構之熱分解期間平的以及中空纖維結構的結構模數。如第 16 圖所示地，在熱分解前未交聯的 PVDF 結構其實具有較高的起始結構模數值。然而，未交聯結構的加熱迅速地降低結構模數，直到結構模數在約 100°C 的溫度下達到 0 為止。在結構模數為 0 時，PVDF 結構取得了似液體的性質。此結構模數的喪失被認為係與核的孔隙度喪

失相應的，當交聯未在熱分解前進行時。相比之下，交聯的結構在接近 100°C 的溫度時，達到最大的結構模數。交聯結構之進一步加熱導致漸近地逼近約 500 MPa 的結構模數值。

[0140] 熱分解前交聯的使用亦對於鞘層所形成之非晶形孔結構的本質有影響。第 7 圖顯示在有及無交聯的情況下生成之中空纖維結構之熱分解後鞘層的孔徑分佈(或者在此稱作為孔寬(pore width))。第 7 圖內的孔徑分佈係衍生自氮物理吸附(BET)。如第 7 圖所示地，當熱分解進行於未預先交聯的 PVDF 中空纖維結構時，所得到的鞘層具有中值尺寸約 $5.2\text{\AA}$ 之單峰孔徑分佈。當熱分解係於交聯後進行時，所得到之鞘層具有中值孔徑為 $6.3\text{\AA}$ 及 $8.2\text{\AA}$ 的雙峰孔徑分佈。因此，中空纖維結構的交聯提供了多重效益。除了維持熱分解後結構之不對稱本質之外，如第 5 圖所示地，熱分解前之交聯的進行亦增加了孔徑分佈內最小孔徑峰的中值孔徑。

[0141] 第 8 圖顯示初生中空纖維結構、交聯後結構、以及交聯及熱分解後結構之鞘層的氮物理吸附數據。如第 8 圖所示地，在剛形成時，鞘層具有最小的表面積。交聯可稍微增加表面積，但是除此之外，交聯表面的表面積看起來與剛形成之表面的表密積相似。根據小於 $50\text{ cm}^2/\text{g}$ 的表面積數值，初生的鞘以及交聯後的鞘皆具有最小量的孔結構。相比之下，在交聯且熱分解後，鞘層具有大於 $700\text{ cm}^2/\text{g}$ 的表面積。這表明熱分解造成實質孔結構

的形成。

[0142] 在 PVDF 中空纖維結構交聯及熱分解後所形成之實質孔網格可用於分子之滲透分離。適於分離的分子可具有相對於孔網格之 $6.2\text{\AA}$ 最小中值孔徑為適當的尺寸。第 9 圖顯示對二甲苯($5.8\text{\AA}$)及鄰二甲苯($6.8\text{\AA}$)之單一化合物滲透率(左縱軸)與壓力成函數的例子。第 9 圖亦顯示基於單一化合物滲透率值的預期相對選擇率(右軸)。如第 9 圖所示地，預期或理想的選擇率隨著加至膜之進料壓力的增加而增加。第 10 圖顯示各種二甲苯異構物，還有其他化合物苯、甲苯、以及乙基苯於 340 kPa-a、1030 kPa-a、及 1380 kPa-a 的滲透率值。如第 10 圖所示地，對二甲苯具有與甲苯相當的滲透率值(且有些與乙基苯相當)。這與苯之較高滲透率值以及間二甲苯及鄰二甲苯之較低滲透率值係成對比的。

[0143] 第 11 圖顯示基於進料內之成分對膜之分壓之對二甲苯及鄰二甲苯的擴散率。第 11 圖內之擴散率值係基於膜試樣的即時吸取(uptake)計算出的。將膜材料置於附在微天平上的石英盤內。隨著試樣暴露於流動氮流內之二甲苯的不同相對壓力下，每隔一分鐘測量一次試樣的重量。第 11 圖亦顯示擴散率值的比例。如第 11 圖所示地，對二甲苯之擴散率較在相同條件下之鄰二甲苯的擴散率大約一個數量級。第 12 圖顯示與壓力成函數之對二甲苯及鄰二甲苯的吸附重量%係類似的。對二甲苯及鄰二甲苯之間的擴散率差異係基於個別化合物經由孔網格橫穿鞘層的

能力，而非基於溶劑合作用。

[0144] 第九及十圖顯示在 550°C 下熱分解後所形成之膜結構的單一成分通量及理想的選擇率。第 13 圖顯示膜結構的理想選擇率如何根據熱分解溫度的變化而改變。在第 13 圖中，空心符號(open symbols)相應於在 450°C、500°C、及 550°C 下之與單一成分對二甲苯滲透率成函數的理想選擇率。實心符號(solid symbols)相應於對二甲苯及鄰二甲苯之 50/50 組成物或 90/10 組成物之所測量得的數值。如第 13 圖所示地，增加熱分解靶的溫度會致使對二甲苯及鄰二甲苯分離的選擇率增加。在未受限於任何特別理論的情況下，這被認為係由於孔徑分佈內之峰變窄所引起的。這可導致通過鞘層之流動率整體降低，但可讓對二甲苯滲透通過鞘層之滲透的選擇率增加。亦可注意到，於第 13 圖內之測量得的多成分選擇率較基於單一成分數值所預測的選擇率高。這是一個意想不到的結果，因為就某些類型的膜而言，多成分選擇率趨向於較基於單一成分數值所預測的選擇率來得低。

[0145] 第 14 圖顯示第 13 圖所示之測量數據點的滲透物內所得到的對二甲苯含量。如第 14 圖所示地，膜可有效地形成帶有增加之對二甲苯濃度的滲透物。隨著進料壓力的增加，滲透物內的對二甲苯濃度亦增加。就 90/10 比例的進料而言，在較高的壓力下，所形成之對二甲苯滲透物的純度迫近 99 重量%。

[0146] 第 15 圖提供了在第 13 圖所示數據點之滲透

物內的對二甲苯相對於通過膜結構之總通量的選擇率比較。於第 15 圖中，亦顯示了相對於各種習用之 MFI 網絡類型晶形分子篩之滲透物通量的選擇率。如前文已指出地，晶形孔結構可能不適合用於相應於滲透的液相條件。反而，晶形膜需要氣相分離條件。這導致較低之通過膜的低滲透率，如第 15 圖所示地。由於滲透係於液相條件下進行的，所以滲透率係較第 15 圖所示之習用 MFI 網絡類型分子篩在氣相條件下之滲透率大概高一個數量級。

實施例-包括多孔金屬層的膜結構

[0147] 第 17 圖顯示由不銹鋼粒及 PVDF 之擠製混合物所形成之單一層中空纖維結構。不銹鋼粒係 SS316L 不銹鋼所組成之大致球形的粒子。該粒子具有約 3.0 微米之平均直徑(特性長度)。不銹鋼粒及 PVDF 之混合物係擠製形成擠製的中空纖維結構，具有約 320 微米之外徑以及約 215 微米之內徑。這大概相應於約 53 微米的厚度。然後，根據溫度程式，將擠製的中空纖維結構燒結。於歷經約 7-8 小時過程，將擠製中空纖維結構的溫度增加至 1100°C 之後，於約 1100°C 的溫度下，對該擠製的中空纖維結構進行燒結約 1 小時，而形成多孔金屬膜結構，如第 18 圖所示。燒結過程的長度係加以選擇而讓金屬粒部分燒結形成多孔金屬膜結構。第 19 圖顯示根據前述程序，使用各種燒結溫度以及不銹鋼金屬粒與聚合物黏合劑之各

種混合物(重量)所形成之多孔金屬結構的孔徑分佈。第 19 圖所示之重量百分比係相應於相對於金屬粒加上聚合物黏合劑之總重量的不銹鋼金屬粒重量百分比。如第 19 圖所示地，基於燒結溫度及／或基於金屬與黏合劑之相對量，多孔金屬結構之孔網格內之孔的平均孔徑似乎不會實質地改變。然而，基於峰密度之隨著溫度增加的降低，在形成多孔金屬結構時之燒結溫度的增加似乎不會降低現有孔的總體積。現有孔體積的減少被認為係相應於供滲透之現有孔通道數目的減少。

[0148] 接著，採用浸塗程序，用 Matrimid® 5218 塗覆多孔金屬膜結構，形成塗覆層。使用經二氯甲烷平衡之 15 重量%聚合物溶液(亦即，於二氯甲烷溶劑內之 15 重量%聚合物)，對多孔金屬膜結構進行浸塗。於約 550°C 的溫度下，對所生成之塗覆層進行熱分解約 120 分鐘(在上升至 550°C 之適當溫度程式之後)，形成不對稱膜結構，如第 20 圖所示。該熱分解方法要不然可與本文所敘述之不對稱膜的熱分解類似。熱分解後，不對稱膜結構之選擇性層具有在 3 至 4Å 之間的最小中值孔徑峰。可將有效長度約 7 cm 之不對稱膜結構的單一纖維裝載於供不對稱膜結構特性化的組件。纖維之 He/N₂ 選擇率係約 13.8，其被認為係表明不對稱膜結構實質上沒有間隙孔(或是較大的)缺陷。

[0149] 相應於不對稱膜結構的纖維亦基於甲苯及正庚烷於 22°C 以及二成分皆適用之相似壓力下的單一成分

液相滲透率，進行特性化。甲苯及正庚烷在逆滲透條件下通過膜之成時間函數的單一成分滲透率示於第 21 圖。第 21 圖顯示甲苯能夠通過不對稱膜結構，然而正庚烷滲透的量較有限。就第 21 圖所顯示之穩態單一成分滲透量而言，單一成分甲苯液相滲透率係約 $5.09 \times 10^{-15} \text{ mol/m}^2\text{-s-Pa}$ ，而單一成分正庚烷液相滲透率係約 $6.04 \times 10^{-17} \text{ mol/m}^2\text{-s-Pa}$ 。這相應於甲苯相對於正庚烷的選擇率為約 84。這看起來是個出乎意料的結果，因為甲苯之常規分子直徑係約 $5.8\text{\AA}$ ，而正庚烷的常規分子直徑為約 $4.3\text{\AA}$ 。然而，基於苯環之主要為平面的特質，有可能在某些位向，甲苯的表觀分子直徑可比正庚烷小。此外或另外地，多孔碳膜在表面性質上可與瀝青質材料具有某些相似性。瀝青質材料內之正庚烷的相對較低溶解度可能與具有降低之滲透率的正庚烷有關。基於前文所提到之 13.8 的 He/N₂ 選擇率(衍生自單一成分滲透率)，吾人相信多孔碳膜係相對地無缺陷的，且因而吾人相信甲苯主要係於間隙孔通道內輸送。根據第 21 圖，就藉由逆滲透之甲苯與正庚烷的分離而言，吾人相信，甲苯輸送入滲透物的速率可藉由增加分離條件的壓力而提高。

其他具體實例

[0150] 具體實例 1. 一種製造膜結構的方法，包含：形成不對稱中空纖維膜結構，其包含包圍著中空孔之部分氟化乙烯及／或丙烯聚合物(任意為聚二氟亞乙烯)核

以及包圍著核之部分氟化乙烯及／或丙烯聚合物(任意為聚二氟亞乙烯)鞘，該核具有孔體積為至少約 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔(中值孔徑為至少約 20 nm)，該鞘具有小於約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積；對中空纖維結構進行交聯，而形成交聯的中空纖維結構，具有在 100°C 下為至少約 200 MPa 的儲存模數；於約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氣氛下，對交聯的中空纖維結構進行熱分解，而形成熱分解的中空纖維結構，該熱分解之中空纖維膜結構的核具有孔體積至少約 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少約 20 nm)，該鞘具有至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (或至少約 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$)的 BET 表面積，該鞘具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $5.8\text{\AA}$ 至約 $6.8\text{\AA}$ ，或約 $6.0\text{\AA}$ 至約 $6.5\text{\AA}$ 的中值孔徑)的孔徑分佈。

[0151] 具體實例 2. 一種製造膜結構的方法，包含：形成包含第一膜層以及第二膜層的膜結構，該第一膜層包含孔體積至少 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔(中值孔徑係至少 20 nm)，第二膜層包含部份氟化的乙烯及／或丙烯聚合物，具有小於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積；對該膜結構進行交聯，形成具有至少約 200 MPa (於 100°C 下)之儲存模數的交聯膜結構；在約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氛圍下，將該交聯膜結構熱分解，而形成熱分解的膜結構，熱分解膜結構的第一膜層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑為至少 20 nm)，熱分解膜結構之第二膜層具有至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (或至少約 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少約 500

m^2/g)的 BET 表面積，第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $50\text{\AA}$ 、或約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $10\text{\AA}$ 、或約 $5.8\text{\AA}$ 至約 $6.8\text{\AA}$ 的中值孔徑)的孔徑分佈，其中第一膜層及第二膜層包含聚醯亞胺聚合物、部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚醯亞胺聚合物、聚醯胺-醯亞胺聚合物、聚醚醯亞胺聚合物、或彼等之組合，以部分氟化的乙烯及／或丙烯聚合物較佳。

[0152] 具體實例 3. 一種製造不對稱膜結構的方法，包含：形成擠製結構、鑄造結構、或彼等之組合，包含具有約 2.0 微米至約 5.0 微米之特性尺寸的金屬粒以及黏合劑的混合物，該黏合劑任意為聚合物黏合劑；在約 800°C 至約 1300°C 的溫度下，煅燒該擠製結構、鑄造結構、或彼等之組合物，而形成多孔金屬結構，具有孔體積至少約 $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑為至少約 20 nm)；在該多孔金屬結構的表面形成一聚合物層；且在約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氛圍下對該聚合物層進行熱分解，而形成包含熱分解聚合物層的不對稱膜結構，熱分解的聚合物層具有至少約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，熱分解的聚合物層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $50\text{\AA}$ 、或約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $10\text{\AA}$ 的中值孔徑)的孔徑分佈，其中該擠製結構、鑄造結構、或彼等之組合任意包含中空纖維、擠製薄片、以及鑄造結構中之一。

[0153] 具體實例 4. 如具體實例 3 之方法，其中該聚合物鞘層任意包含聚醯亞胺聚合物、部分氟化的乙烯聚

合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚醯亞胺聚合物、聚醯胺-醯亞胺聚合物、聚醚醯亞胺聚合物、或彼等之組合。

[0154] 具體實例 5. 如具體實例 3 或 4 之方法，其中 a)該金屬粒包含不銹鋼、鎳、鉻、銅、銀、金、鉑、鈮、或彼等之組合；b)該金屬粒及黏合劑的混合物包含約 0.5 至約 5.0 之金屬粒與黏合劑的重量比；或是 c) a)與 b)的組合。

[0155] 具體實例 6. 如具體實例 3 至 5 中任一者之方法，其中該方法還包含對聚合物鞘層進行交聯，形成具有至少約 200 MPa(於 100°C 下)之儲存模數的交聯中空聚合物鞘層，其中聚合物鞘層的熱分解包含交聯之聚合物鞘層的熱分解，或是其中聚合物鞘層在熱分解之前包含至少約 200 MPa(於 100°C 下)之儲存模數，熱分解可任意地在聚合物鞘層未先交聯的情況下進行。

[0156] 具體實例 7. 如前述具體實例中任一者之方法，其中該(聚合物)鞘層具有約 3 微米或更小或約 1 微米或更小、或約 0.5 微米或更小的厚度。

[0157] 具體實例 8. 如具體實例 2 至 7 中任一者之方法，其中該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0Å 至約 5.0Å、或約 5.0Å 至約 7.0Å、或約 7.0Å 至約 10Å 的中值孔徑)的孔徑分佈。

[0158] 具體實例 9. 如具體實例 2 至 7 中任一者之方法，其中該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 10Å 至約 20Å、或約 20Å 至約 30Å、或約 30Å 至約 40Å、

或約 40Å 至約 50Å 的中值孔徑)的孔徑分佈。

[0159] 具體實例 10. 如前述具體實例中任一者的方法，其中最小實質孔徑峰在半峰高下的峰寬係約 1.0Å 或更小、或約 0.8Å 或更小、或約 0.5Å 或更小。

[0160] 具體實例 11. 如前述具體實例中之任一者的方法，其中交聯包含將膜結構或聚合物層暴露於以甲醇為基的交聯溶液。

[0161] 具體實例 12. 如前述具體實例中任一者之方法，其中交聯包含將膜結構或聚合物層暴露於作為交聯劑的對二甲苯二胺。

[0162] 具體實例 13. 如前述具體實例中任一者之方法，其中該實質惰性的氛圍包含約 50 vppm 或更少的 O₂。

[0163] 具體實例 14. 如前述具體實例中任一者的方法，其中該儲存模數在 200°C 下係至少約 200 MPa、或在 100°C 下至少約 300 MPa、或在 200°C 下至少約 300 MPa。

[0164] 具體實例 15. 如前述具體實例中任一者的方法，其中當膜結構或不對稱膜結構暴露於分離用液體時，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰具有與當膜結構或不對稱膜結構未暴露於分離用液體時之中值孔徑相差 10%或更小，或是 5%或更小、或是 2%或更小的中值孔徑，用於分離的液體任意為分離的成分及／或任意包含分離成分之溶劑，該溶劑包含水、在 25°C 及 100 kPa 下為液體的醇、在 25°C 及 100 kPa 下為液體的烴、或彼等之組合。

[0165] 具體實例 16. 一種包含多層多孔碳層的膜結構，該膜結構的第一膜層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少 20 nm)，該膜結構之第二膜層具有至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (或至少約 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$)的 BET 表面積，該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $5.8\text{\AA}$ 至約 $6.8\text{\AA}$ 、或約 $6.0\text{\AA}$ 至約 $6.5\text{\AA}$ 之中值孔徑)的孔徑分佈。

[0166] 具體實例 17. 一種包含多層多孔碳層的膜結構，該膜結構的第一膜層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少 20 nm)，該膜結構之第二膜層具有至少約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $50\text{\AA}$ 、或約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $10\text{\AA}$ 之中值孔徑)的孔徑分佈。

[0167] 具體實例 18. 一種包含多孔碳層及多孔金屬層的膜結構，該多孔金屬層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少 20 nm)，該多孔碳層具有至少約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，該多孔碳層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $50\text{\AA}$ 、或約 $3.0\text{\AA}$ 至約 $10\text{\AA}$ 之中值孔徑)的孔徑分佈。

[0168] 具體實例 19. 如具體實例 17 或 18 之膜結構，其中該膜結構之第二膜層具有至少約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少約 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少約 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積。

[0169] 具體實例 20. 如具體實例 17 至 19 中任一者

之膜結構，其中該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0Å 至約 5.0Å、或約 5.0Å 至約 7.0Å、或約 7.0Å 至約 10Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。

[0170] 具體實例 21. 如具體實例 17 至 19 中任一者的膜結構，其中該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 10Å 至約 20Å、或約 20Å 至約 30Å、或約 30Å 至約 40Å、或約 40Å 至約 50Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。

[0171] 具體實例 22. 如具體實例 16-21 中任一者之膜結構，其中該膜結構包含中空纖維膜結構。

[0172] 具體實例 23. 如具體實例 22 之膜結構，其中該膜結構之第二膜層具有約 3 微米或更小或約 1 微米或更小、或約 0.5 微米或更小的厚度。

[0173] 具體實例 24. 如具體實例 16-23 中任一者之膜結構，其中該膜結構之儲存模數在 300°C 下係至少約 200 MPa、或在 100°C 下至少約 300 MPa、或在 200°C 下至少約 300 MPa。

[0174] 具體實例 25. 如具體實例 16-24 中任一者之膜結構，其中當膜結構暴露於分離用液體時，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰具有與當膜結構未暴露於分離用液體時之中值孔徑相差 10%或更小，或是 5%或更小、或是 2%或更小的中值孔徑，用於分離之液體任意為分離的成分及／或任意包含分離成分之溶劑，該溶劑包含水、在 25°C 及 100 kPa 下為液體的醇、在 25°C 及 100 kPa 下為液體的烴、或彼等之組合。

[0175] 具體實例 26. 如具體實例 16-25 中任一者之膜結構，其中就分子尺寸較最小實質孔徑峰之中值孔徑大 i)約 0.5-0.6Å、ii)約 1.0-1.2Å、iii)約 2.0-2.2Å、iv)約 5.0-5.3Å 中至少之一的烴而言，在 20°C 及 100°C 之間的溫度及在 a) 2 MPa 及 5.5 MPa 之間的壓力及 b) 50 kPa 及 1000 kPa 之間的壓力中至少之一的烴滲透率 $N_i / (P^{\text{進料}} - P^{\text{滲透物}})$ 係增加 a)因數 5 以下(當進料壓力加倍時)以及因數 10 以下(當進料壓力係四倍時)，或是 b)因素 3 以下(當進料壓力加倍)及因素 6 以下(當進料壓力係四倍時)；或是 c)因素 2 以下(當進料壓力加倍)及因素 4 以下(當進料壓力係四倍時)；或是 d)因素 1.15 以下(當進料壓力加倍)及因素 1.25 以下(當進料壓力係四倍時)。

[0176] 具體實例 27. 一種將烴及／或碳氫化合物分離的方法，包含：進行包含第一個成分及第二個成分之碳氫化合物料流的膜分離(該碳氫化合物料流包含 5 重量%至 95 重量%的第一個成分)，而形成富含第一個成分的滲透物以及耗盡第一個成分的滯留物，其中膜分離的進行包含將該碳氫化合物料流暴露於包含第一膜層及第二膜層的膜結構，該第一膜層包含多孔碳層及多孔金屬結構中之至少一者，該第一膜層具有孔體積至少 0.2 cm³/g 之孔(中值孔徑至少 20 nm)，該膜結構之第二膜層具有至少約 300 m²/g(或至少約 400 m²/g、或至少約 500 m²/g)的 BET 表面積，第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0Å 至約 50Å、或約 3.0Å 至約 10Å、或約 5.8Å 至約 6.8Å、或約

6.0Å 至約 6.5Å 的中值孔徑)的孔徑分佈。

[0177] 具體實例 28. 根據具體實例 16-26 中任一者及／或根據具體實例 1-15 中任一者製備得之膜結構的用途，其係用於進行膜分離。

[0178] 具體實例 29. 如任何前述具體實例的膜結構，其中中值孔徑係中值孔寬，其中孔徑峰係孔寬峰，及／或其中孔徑分佈係孔寬分佈。

[0179] 雖然已藉由參照特定具體實例，對本發明進行了敘述及例示，但是習於此藝之士可瞭解到，本發明適於未必已例示於本文的變型。基於此理由，於是，應僅參照附屬的申請專利範圍，以確定本發明之真正範圍。

【符號說明】

[0180]

110：輸入料流

120：蒸餾塔

123：C₈化合物

125：較高沸點的化合物

130：對二甲苯回收單元

133：較高純度對二甲苯料流

135：萃餘物

140：異構化單元

141：氫輸入料流

145：C₈₊異構物料流

- 147：另外的副產物苯/甲苯料流
- 149：瓦斯
- 233：較高純度的對二甲苯料流
- 235：萃餘物
- 250：烴逆滲透膜
- 323：C₈料流
- 335：萃餘物
- 360：烴逆滲透膜
- 363：富含對二甲苯的料流
- 365：C₈₊料流
- 433：較高純度的對二甲苯料流
- 435：萃餘物
- 460：烴逆滲透膜
- 461：烴逆滲透膜
- 462：烴逆滲透膜
- 468：萃餘物料流
- 469：萃餘物料流

申請專利範圍

1. 一種膜結構，其包含第一膜層及第二膜層，該第一膜層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑為至少 20 nm)，該第二膜層包含多孔碳層，其具有至少約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，該第二膜層具有包含最小的實質孔徑峰(具有約 $3.0 \text{ \AA}$ 至約 $50 \text{ \AA}$ 之中值孔徑)的孔徑分佈。

2. 如申請專利範圍第 1 項之膜結構，其中該第一膜層包含多孔碳層。

3. 如申請專利範圍第 1 項之膜結構，其中該第一膜層包含多孔金屬層。

4. 如申請專利範圍第 1 項之膜結構，其中該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 $3.0 \text{ \AA}$ 至約 $10 \text{ \AA}$ 之中值孔徑)的孔徑分佈。

5. 如申請專利範圍第 4 項之膜結構，其中最小實質孔徑峰具有約 $1.0 \text{ \AA}$ 或更小之在半峰高的峰寬。

6. 如申請專利範圍第 1 項之膜結構，其中該膜結構之該第二膜層具有至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積。

7. 如申請專利範圍第 1 項之膜結構，其中該膜結構包含中空纖維膜結構。

8. 如申請專利範圍第 1 項之膜結構，其中該第二膜層具有約 3 微米 或更小的厚度。

9. 如申請專利範圍第 1 項之膜結構，其中當該膜結構暴露於用於分離之液體時，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰具有與當該膜結構未暴露於用於分離之該液體時之

中值孔徑相差 10%或更小，或是 5%或更小、或是 2%或更小的中值孔徑，用於分離之該液體包含分離成分之溶劑，該溶劑包含水、在 25℃ 及 100 kPa 下為液體的醇、在 25℃ 及 100 kPa 下為液體的烴、或彼等之組合。

10. 一種包含多層多孔碳層的膜結構，該膜結構的第一膜層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少 20 nm)，該膜結構之第二膜層具有至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 5.8 Å 至約 6.8 Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。

11. 一種製造膜結構的方法，包含：

形成包含第一膜層以及第二膜層的膜結構，該第一膜層包含孔體積至少 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少 20 nm)，該第二膜層包含小於 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積；

對該膜結構進行交聯，而形成具有至少約 200 MPa(於 100℃ 下)之儲存模數的交聯膜結構；

在約 450℃ 至約 650℃ 的熱分解溫度、實質惰性的氛圍下，將該交聯膜結構熱分解，而形成熱分解的膜結構，該熱分解膜結構的該第一膜層具有孔體積至少 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少 20 nm)，該熱分解膜結構之該第二膜層具有至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0 Å 至約 50 Å 之中值孔徑)的孔徑分佈；

其中該第一膜層及該第二膜層包含聚醯亞胺聚合物、部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚醯亞

胺聚合物、聚醯胺-醯亞胺聚合物、聚醚醯亞胺聚合物、或彼等之組合。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該第二膜層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0 Å 至約 10 Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中交聯包含將中空纖維膜結構暴露於以甲醇為基的交聯溶液；或是其中交聯包含將該中空纖維膜結構暴露於作為交聯劑的對二甲苯二胺；或彼等之組合。

14. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該實質惰性的氛圍包含約 50 vppm 或更少的 O₂。

15. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中鞘層具有約 3 微米或更小的厚度。

16. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中儲存模數在 100°C 下係至少約 300 MPa、或在 200°C 下至少約 200 MPa、或彼等之組合。

17. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中當該膜結構暴露於用於分離之液體時，相應於最小中值孔徑之實質孔徑峰具有與當該膜結構未暴露於用於分離之該液體時之中值孔徑相差 10%或更小的中值孔徑。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中用於分離之該液體包含分離成分之溶劑，該溶劑包含水、在 25°C 及 100 kPa 下為液體的醇、在 25°C 及 100 kPa 下為液體的烴、或彼等之組合。

19. 一種製造不對稱膜結構的方法，包含：

形成擠製結構、鑄造結構、或彼等之組合，包含具有約 2.0 微米至約 5.0 微米之特性尺寸的金屬粒以及黏合劑的混合物；

在約 800°C 至約 1300°C 的溫度下，煅燒該擠製結構、鑄造結構、或彼等之組合物，而形成多孔金屬結構，具有孔體積至少約 0.2 cm³/g 的孔(中值孔徑至少約 20 nm)；

在該多孔金屬結構的表面形成一聚合物層；且

在約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氛圍下，對該聚合物層進行熱分解，而形成包含該熱分解聚合物層的不對稱膜結構，該熱分解的聚合物層具有至少約 100 m²/g 的 BET 表面積，該熱分解的聚合物層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0 Å 至約 50 Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該擠製結構、鑄造結構、或彼等之組合物包含擠製薄片及中空纖維中至少一者。

21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其還包含對聚合物鞘層進行交聯，而形成具有至少約 200 MPa(100°C 下)之儲存模數的交聯中空聚合物鞘層，其中該聚合物鞘層的熱分解包含將該交聯的聚合物鞘層熱分解。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該聚合物鞘層在熱分解之前包含至少約 200 MPa(100°C 下)之儲存模數，熱分解係任意地在該聚合物鞘層未先交聯的情況下進

行。

23. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該聚合物鞘層包含聚醯亞胺聚合物、部分氟化的乙烯聚合物、部分氟化的丙烯聚合物、聚醯亞胺聚合物、聚醯胺-醯亞胺聚合物、聚醚醯亞胺聚合物、或彼等之組合。

24. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該金屬粒包含不銹鋼、鎳、鉻、銅、銀、金、鉑、鈮、或彼等之組合。

25. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中金屬粒及黏合劑的該混合物包含約 0.5 至約 5.0 之金屬粒與黏合劑的重量比。

26. 一種製造膜結構的方法，包含：

形成不對稱中空纖維膜結構，其包含包圍著中空孔之聚合物核以及包圍著該核之聚合物鞘，該聚合物包含部分氟化的聚乙烯及／或部分氟化的聚丙烯，該核具有孔體積至少約 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之孔(中值孔徑為至少約 20 nm)，該鞘具有小於約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積；

對該中空纖維結構進行交聯，而形成交聯的中空纖維結構，其具有在 100°C 下為至少約 200 MPa 的儲存模數；

於約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氣氛下，對該交聯的中空纖維結構進行熱分解，而形成熱分解的中空纖維膜結構，該熱分解之中空纖維膜結構的該核具有孔體積至少約 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔(中值孔徑至少約 20 nm)，該鞘具有至少約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，該鞘具有

包含最小實質孔徑峰(具有約 5.8 Å 至約 6.8 Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中最小實質孔徑峰具有約 1.0 Å 或更小之在半峰高的峰寬；或是其中該部分氟化之聚乙烯及／或部分氟化之聚丙烯包含聚二氟亞乙烯；或彼等之組合。

28. 一種製造不對稱膜結構的方法，包含：

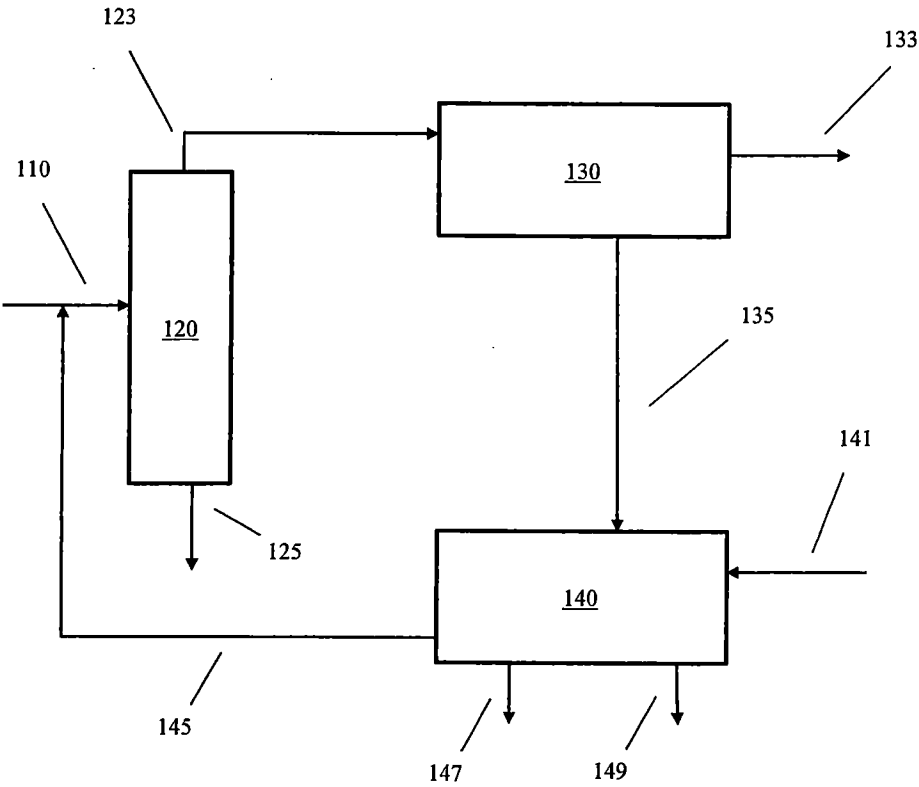
形成中空纖維結構，其包含具有約 2.0 微米至約 5.0 微米之特性尺寸的金屬粒以及黏合劑的混合物；

在約 800°C 至約 1300°C 的溫度下，煅燒該中空纖維結構，而形成多孔金屬結構，其具有孔體積至少約 0.2 cm³/g 的孔(中值孔徑為至少約 20 nm)；

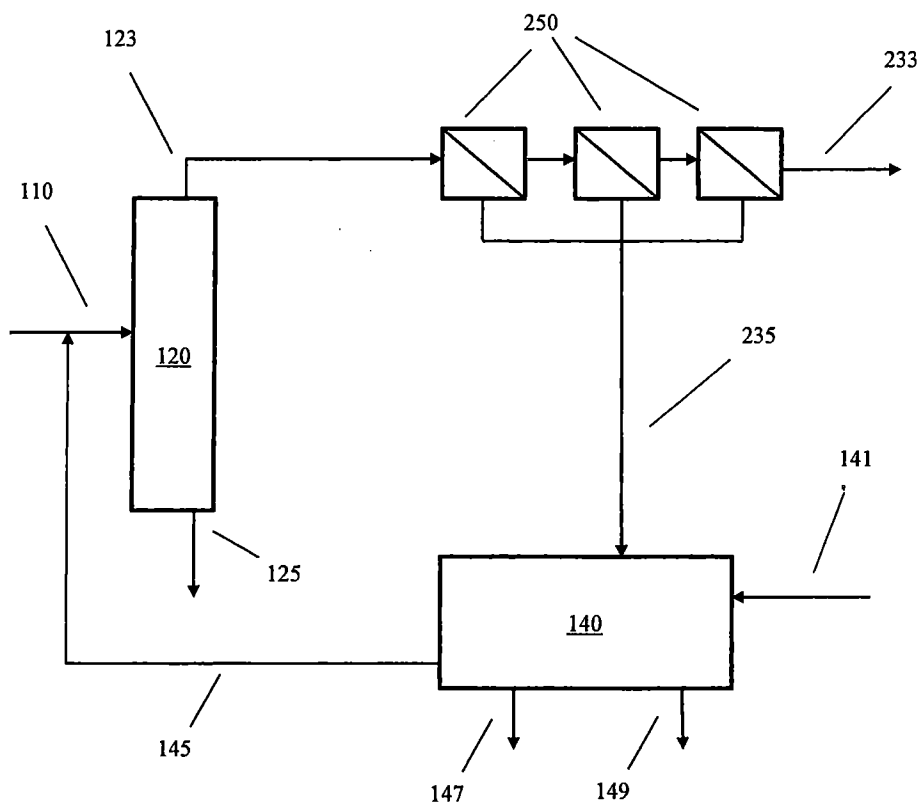
在該多孔金屬結構的周圍形成一聚合物鞘層；且

在約 450°C 至約 650°C 的熱分解溫度、實質惰性的氛圍下，對該聚合物鞘層進行熱分解，而形成包含該熱分解聚合物鞘層的不對稱中空纖維膜結構，該熱分解的聚合物鞘層具有至少約 100 m²/g 的 BET 表面積，該熱分解的聚合物鞘層具有包含最小實質孔徑峰(具有約 3.0 Å 至約 50 Å 之中值孔徑)的孔徑分佈。

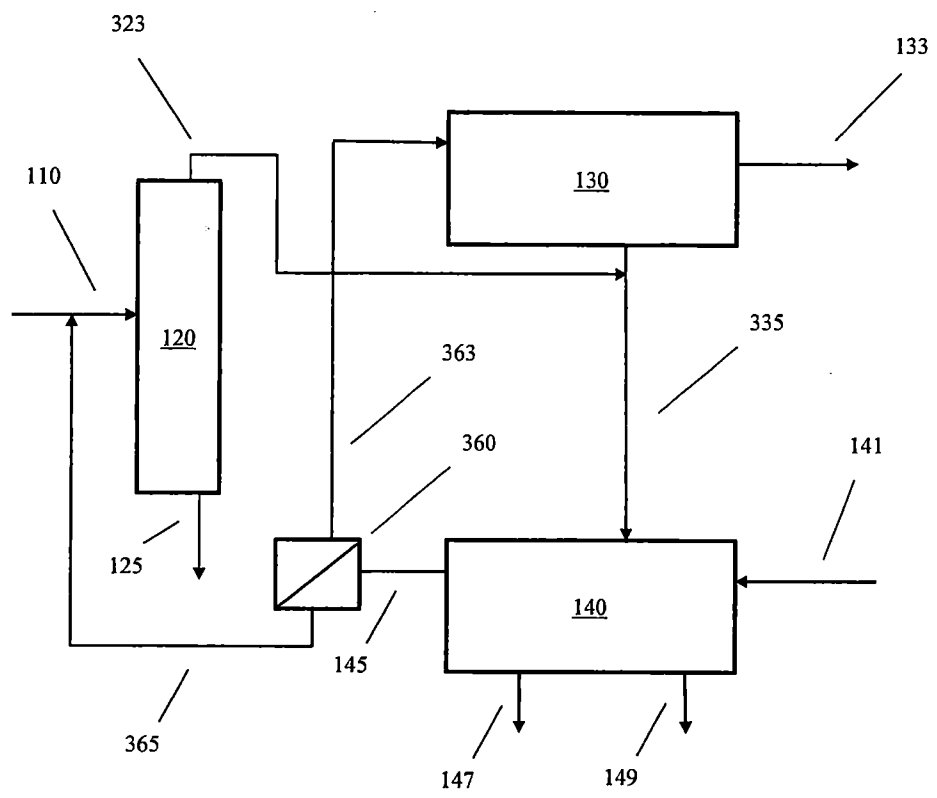
圖 式



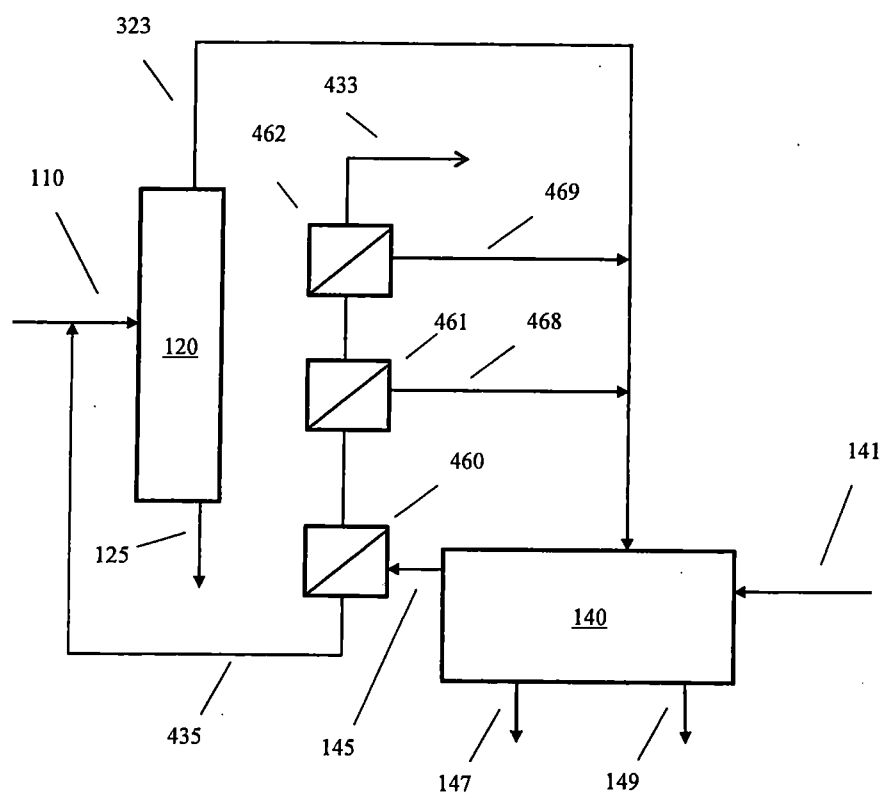
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖