



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I490201 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：099132740

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : C07C7/144 (2006.01)

C07C9/08 (2006.01)

C07C11/06 (2006.01)

B01D61/30 (2006.01)

B01D61/36 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/30 美國

12/570,860

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司(法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE
ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：香哈格 普魯夏坦 V SHANBHAG, PURUSHOTTAM V. (US)；小桑德斯 艾德加
S SANDERS, JR., EDGAR S. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 2008/0167512A1

WO 2009/106706A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：4 共 47 頁

(54)名稱

近沸烴組份混合物之薄膜分離

MEMBRANE SEPARATION OF A MIXTURE OF CLOSE BOILING HYDROCARBON
COMPONENTS

(57)摘要

所揭示為用於分離含有近沸烴組份之混合物之基於薄膜之系統及方法，該系統及方法克服與先前技術裝置相關之某些問題。

Disclosed are membrane-based systems and methods for the separation of mixtures containing close-boiling hydrocarbon components that overcome certain issues associated with prior art devices.

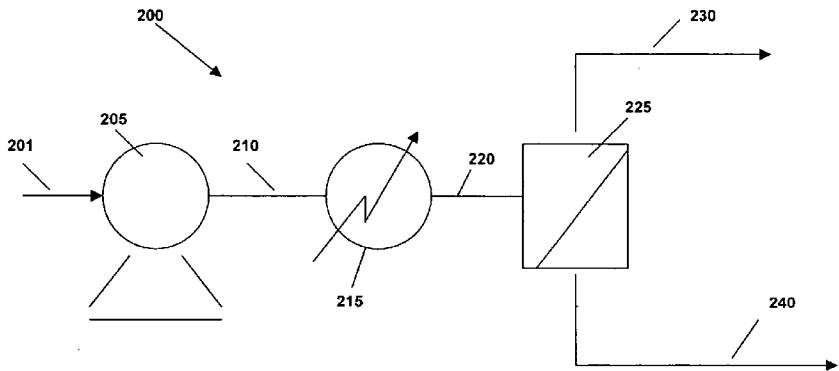


圖2

- 200 . . . 系統
- 201 . . . 進料流體或原料或進料流
- 205 . . . 泵
- 210 . . . 加壓進料流體或加壓進料流
- 215 . . . 蒸發器或汽化器
- 220 . . . 超臨界進料或進料流
- 225 . . . 薄膜階段
- 230 . . . 烯烴濃縮物流或非滲透物流
- 240 . . . 石蠟濃縮物流或滲透物流

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9913740

C07C 7/144 (2006.01)

※申請日：99.9.28

※IPC 分類：

F08 (2006.01)

11/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

近沸烴組份混合物之薄膜分離

B01D 61/30 (2006.01)

61/36

(2006.01)

MEMBRANE SEPARATION OF A MIXTURE OF CLOSE
BOILING HYDROCARBON COMPONENTS

二、中文發明摘要：

所揭示為用於分離含有近沸烴組份之混合物之基於薄膜之系統及方法，該系統及方法克服與先前技術裝置相關之某些問題。

三、英文發明摘要：

Disclosed are membrane-based systems and methods for the separation of mixtures containing close-boiling hydrocarbon components that overcome certain issues associated with prior art devices.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200：系統

201：進料流體或原料或進料流

205：泵

210：加壓進料流體或加壓進料流

215：蒸發器或汽化器

220：超臨界進料或進料流

225：薄膜階段

230：烯烴濃縮物流或非滲透物流

240：石蠟濃縮物流或滲透物流

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於分離含有近沸煙組份之混合物之基於薄膜的系統及方法，該系統及方法克服與先前技術裝置相關之某些問題。

【先前技術】

烯烴，特定言之乙烯及丙烯為重要化學原料。烯烴典型地見於自然界中或作為主要產物或副產物於含有飽和烴及其他組份之混合物中產生。在原始烯烴可使用之前，通常必須將其自此等混合物純化出來。在此類型分離中存在許多難點。由於低碳烯烴之相對揮發性類似，故典型地使用能源密集型、資金密集型、多盤式蒸餾塔純化低碳烯烴。

用於分離丙烯與丙烷之先前技術蒸餾塔之實例於圖 1 中說明。在例示性操作方法中，將包含 70% 丙烯及 30% 丙烷之煉油企業級丙烯（RGP）原料沿進料管 100 引入蒸餾塔 105 中。蒸餾塔 105 一般包含多個盤或層面（圖中未示）。在具體實例中，蒸餾塔 105 包含 135 個盤。蒸餾塔 105 之操作主要藉由盤數目與回流比之組合決定。一般而言，在回流比恆定之情況下，蒸餾塔 105 中之盤愈多，分離愈好，但投資成本也愈高。相反，若回流增加則可使用較少盤，但操作成本亦增加。在蒸餾塔 105 中，較輕組份傾向於上升而較重組份傾向於下沉。沿管道 135 提取較輕組份且引入冷凝器 145 中進行冷卻。可將一些經冷凝較輕組份注回

蒸餾塔 105 中。一些經冷凝較輕組份可作為丙烯產物流 130 使用，諸如商用級丙烯（CGP，標稱 93% 丙烯）。

可沿管道 115 自管柱 105 提取包含丙烷及其他較重組份之第二物流，於汽化器 125 中再汽化且沿管道 110 注回管柱 105 中。一些第二物流可作為典型地具有大於 95% 丙烷之丙烷產物 120 使用。

管柱 105 僅為丙烯及丙烷蒸餾塔之一個實例。一般熟習此項技術者將輕易地瞭解可能存在許多變化形式。

使用 70% 丙烯進料之單一蒸餾塔之典型結果產生 93% 純度之丙烯產物及 95% 純度之丙烷產物。因此，改良系統將產生至少與典型先前技術蒸餾塔一樣好之結果。

該技術領域已提出使用基於薄膜之系統。Robert D. Hughes 及 Edward F. Steigelmann 之美國專利第 3,758,603 號及美國專利第 3,864,418 號描述與金屬錯合技術聯合使用以便利於乙烯與乙烷及甲烷分離之薄膜。類似金屬錯合物與薄膜併合之方法稱為便利化傳輸薄膜，已於 Robert L. Yahnke 之美國專利第 4,060,566 號及 Menahem A. Kraus 之美國專利第 4,614,524 號中描述。

已考慮使用其他薄膜作為蒸餾之替代方法用於分離烯烴與石蠟。然而，分離較為困難，此大體上因為需要分離之組份之分子尺寸及凝結性類似。薄膜必須在烴環境中在高壓及高溫條件下操作，該等條件通常導致塑化，其可導致選擇性及/或滲透率降低。該等苛刻條件傾向於不利影響許多薄膜材料分離效能之持久性及穩定性。極需在高壓及

高溫下與烴流長期接觸下具有足夠高烯烴/石蠟選擇性、高生產率及足夠耐久性之薄膜系統。

此項技術充分提供據稱製造具有高選擇性與高通量之薄膜的方法。在無足夠高之通量之情況下，所需薄膜面積將過大，使該技術不經濟。目前熟知，許多聚合物薄膜對極性氣體（實例包括 H_2O 、 CO_2 、 H_2S 及 SO_2 ）之可滲透性遠高於對非極性氣體（ N_2 、 O_2 及 CH_4 ）之可滲透性，且相較於大分子（ CH_4 、 C_2H_6 ）小分子尺寸之氣體（ He 、 H_2 ）更輕易地滲透穿過聚合物薄膜。

然而，即使考慮到此等難點，利用薄膜分離仍在化學技術中之許多應用中具有重要位置。在最近 15 年中氣體分離已成為薄膜技術之主要工業應用。用於自空氣產生氮氣、自天然氣移除二氧化碳及純化氫氣之基於薄膜之技術的此等方法目前佔據顯著市場份額。

已報導用於自烯烴與飽和烴之混合物分離烯烴之薄膜材料及系統，但無法輕易地或經濟地製造出在工業加工條件下提供高選擇性與耐久性之獨特組合以提供經濟生存能力之薄膜。

舉例而言，已研究具有良好丙烯/丙烷選擇性之若干無機薄膜材料及聚合物/無機薄膜材料。然而，已證實難以將此等薄膜製造成實用工業薄膜。同樣，已表明液體便利化傳輸薄膜在實驗室中具有引人注目之分離效能，但難以擴大規模且已展現在工業丙烯/丙烷流之典型環境中效能降低。

已展示固體聚合物-電解質便利化傳輸薄膜能夠製造成用於乙烯/乙烷分離之更穩定薄膜。參見 Ingo Pinnau 及 L. G. Toy, Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation, J. Membrane Science, 184 (2001) 39-48。然而，在烯烴/石蠟工業環境中此等薄膜嚴重受限於其化學穩定性。

碳中空纖維薄膜在實驗室測試中展示出前景（「Propylene/Propane Separation」, Product Information from Carbon Membranes, Ltd., 以色列），但易因工業流中存在之可冷凝有機物或水而引起降解。此外，碳薄膜具脆性且難以形成具有商業相關性之薄膜模組。

基於橡膠聚合物之薄膜典型地具有對於經濟適用之分離而言過低之烯烴/石蠟選擇性。舉例而言，Tanaka 等人報導在 50°C 下聚丁二烯薄膜之單一氣體丙烯/丙烷選擇性僅 1.7（K. Tanaka, A. Taguchi, Jianquiang Hao, H. Kita, K. Okamoto, J. Membrane Science 121 (1996) 197-207）且 Ito 及 Hwang 報導在 40°C 下聚矽氧橡膠之丙烯/丙烷選擇性僅略高於 1.0（Akira Ito 及 Sun-Tak Hwang, J. Applied Polymer Science, 38 (1989) 483-490）。

基於玻璃狀聚合物之薄膜可能提供有效高烯烴/石蠟選擇性，因為分子尺寸小於石蠟之烯烴優先擴散。

聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)薄膜展現純氣體丙烯/丙烷選擇性為 9.1（Ito 及 Hwang, 同上）。Ilinitich 等人已報導更高選擇性（J. Membrane Science 98 (1995) 287-290, J.

Membrane Science 82 (1993) 149-155, 及 J. Membrane Science 66 (1992) 1-8)。然而，該薄膜展現塑化，此極可能由於存在煙。

已廣泛研究聚醯亞胺薄膜用於分離氣體。Lee 及 Hwang 之論文揭示聚醯亞胺之中空纖維薄膜，該薄膜展現在低進料壓力（2-4 巴）下混合氣體丙烯/丙烷選擇性在 5 至 8 之範圍內。Kwang-Rae Lee 及 Sun-Tak Hwang, Separation of propylene and propane by polyimide hollow-fiber membrane module, J. Membrane Science 73 (1992) 37-45。

Krol 等人報導由聯苯四甲酸二酐及二胺基苯基茛構成之聚醯亞胺中空纖維薄膜，該薄膜展現純氣體丙烯/丙烷選擇性為 12。J.J. Krol, M. Boerrigter, G.H. Koops, Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments, J. Membrane Science. 184 (2001) 275-286。然而，在甚至更低壓力下此薄膜仍會塑化。

已展示 Matrimid 及 P84/Matrimid 摻合中空纖維薄膜在暴露於丙烷/丙烯流時塑化且選擇性降低。T. Visser 及 M. Wessling, Auto and Mutual Plasticization In Single and Mixed Gas C3 Transport Through Matrimid-Based Hollow Fiber Membranes, J. Membrane Science, 312 (2008) 第 84-96 頁。

許多此等先前技術之基於薄膜之丙烷/丙烯分離技術利用滲透蒸發模式（液體進料，氣體滲透物）或氣體分離模

式（氣體進料，氣體滲透物）。在滲透蒸發操作模式中，將液體進料「蒸發」成為滲透物流。汽化之潛熱大且分離伴隨大幅溫度下降。基於滲透蒸發之分離與丙烷冷凍相似。高壓進料滲透穿過薄膜變成低壓。此方法類似於在丙烯冷凍系統中丙烷膨脹穿過膨脹閥，從而引起滲透物流冷卻。

描述滲透蒸發之適宜數學方法為將分離分為兩個步驟。第一步為蒸發進料液以在薄膜之進料側形成假定飽和氣相。第二步為使此蒸氣滲透穿過薄膜至薄膜之低壓滲透物側。儘管在滲透蒸發期間在薄膜之進料側實際上未進行蒸發，但此方法在數學上簡單且在熱力學上等同於物理方法。

在滲透蒸發中，典型地藉由維持滲透物側之壓力低於進料液之蒸氣壓來誘導跨膜滲透。可例如藉由將薄膜滲透物側抽真空、藉由清掃滲透物側以不斷移除滲透蒸氣、或藉由冷卻滲透物蒸氣流以誘導冷凝來降低滲透物側壓力。亦可加熱進料以升高進料側之蒸氣壓或至少部分補償滲透之溫度降低。

使用滲透蒸發伴隨某些問題，亦即且典型地視為最重要的是溫度下降導致薄膜生產率降低且進一步使薄膜選擇性增加。此為滲透蒸發之固有問題。極難在恰當位置（薄膜表面）提供足夠熱量以維持恆溫。因此，生產率按指數律成比例降低且實現所需生產率所必需之模組數目大到不可接受。此外，由於壓力降低造成之饋至薄膜之進料溫度大幅降低通常使進料冷凝。

至少一種先前技術專利已確定溫度對薄膜效能起作用。美國專利第 5,679,133 號揭示一種玻璃狀聚合物薄膜，該薄膜在小於約 5°C 之溫度下操作以進行氣體組份分離。該專利主張包含使具有玻璃狀聚合物鑑別層或區域之氣體分離薄膜之第一側與氣體混合物接觸的滲透方法。明確排除聚合物三乙酸纖維素。維持薄膜第一側與薄膜第二側之化學電位差。氣體混合物之一種組份至少相對於第二組份選擇性地由薄膜之第一側滲透穿過薄膜至薄膜之第二側。氣體混合物在 5°C 或低於 5°C 之溫度下接觸薄膜。選擇具有玻璃狀區域之薄膜，以便在 30°C 下，在薄膜之第一側壓力為 30 psia 及薄膜之第二側為小於 1 mm Hg 真空下使用 80 莫耳 % 氮氣與 20 莫耳 % 氧氣之混合物作為進料時，以 barrer 計之氧氣滲透性小於 2000。此專利說明在滲透程序中可利用低於周圍溫度之溫度。

美國專利申請公開案第 2004/0000513 號揭示置於第一產物組、第二產物組及視情況一或多個中間物組中用於自含有有機化合物之混合物同步回收極純滲透物產物及所需非滲透物產物之複數個薄膜模組。如電腦模型所模擬給出丙烯/丙烷分離之實例。較佳具體實例為對丙烯選擇性高於丙烷之三個薄膜之系統。具體實例揭示將呈液體形式之原料（約 70% 丙烯/30% 丙烷）泵入汽化器中且接著泵入第一薄膜中。使滲透物流過、壓縮、冷卻至 200°F 且穿過第二薄膜。收集呈包含大於 95% 丙烯之物流形式之滲透物。使來自第一薄膜之非滲透物通至第三薄膜。壓縮來自第三薄膜

之滲透物且返回通過第二薄膜。收集來自第三薄膜之非滲透物作為丙烷產物。

美國專利第 6,986,802 號揭示包含多個選擇性滲透薄膜之薄膜裝置，該等薄膜能夠實現原料中兩種或兩種以上化合物混合物之分離，該等化合物在經受適當改變之溫度及/或壓力條件時展現起泡點。藉由熱交換器調整原料之烩。抽取時非滲透物流體之薄膜效率指數在約 0.5 至約 1.5 之範圍內。薄膜效率指數定義為在非滲透物產物壓力及組成下，進入薄膜裝置之進料流之比烩與非滲透物流體流出物之比烩之間的差異與進料流之比烩與非滲透物流體之起泡點比烩之間的差異之比。在 MEI 為 1 之情況下，揭示非滲透物在其起泡點呈液體。

美國專利第 7,070,694 號揭示包含分餾塔及一或多個利用固體選擇性滲透薄膜之薄膜裝置的設備。該等方法陳述為能夠用於自含有至少兩種具有不同沸點溫度之化物流體混合物同步回收極純滲透物產物、所需非滲透物流及一或多種餾出產物。該專利揭示當自高壓原料產生低壓滲透物時，由薄膜產生之冷卻作用應歸於焦耳-湯普森效應 (Joule-Thompson effect)。該專利進一步表述對合併熱整合薄膜設備與壓力驅動薄膜分離之需要。

然而，此等各種先前技術方法需要過量投資成本及大量薄膜模組。

美國專利申請公開案第 2008/0167512 號對引用之先前技術加以改進。'512 公開案揭示用於分離丙烯與丙烷之基

於薄膜之系統及方法，該等系統及方法克服與先前裝置相關之某些問題且利用跨越相關分離薄膜之溫度降低。然而，該等系統及方法仍需要使用循環壓縮機，此舉具有相關投資成本以及操作成本組份。

因此，在此項技術領域中需要改良之分離烯烴與石蠟之薄膜及/或薄膜系統，該薄膜及/或薄膜系統使用較少薄膜模組且需要較少投資及操作成本。

【發明內容】

所揭示為一種基於薄膜之近沸烴組份混合物分離方法。在高於混合物之臨界點的溫度及壓力下將包含近沸烴組份混合物的進料流饋入第一薄膜階段。自第一薄膜階段提取第一滲透物流及第一非滲透物流。該方法可包括一或多個以下態樣：

- 冷卻第一滲透物流以產生液體產物。
- 進料流及第一非滲透物流各自具有一個黏度且第一非滲透物流與進料流之黏度比小於 5。
- 進料流及第一非滲透物流各自具有一個密度且第一非滲透物流與進料流之密度比小於 5。
- 進料流包含丙烷與丙烯之混合物。
- 第一薄膜階段具有至少 5.0 之丙烯對丙烷之選擇性。
- 第一薄膜階段具有至少 6.5 之丙烯對丙烷之選擇性。
- 進料流之壓力為 700 psi 或更高。
- 進料流之壓力在約 900 psi 至約 1100 psi 之範圍內。

- 進料流之溫度為 96°C 或更高。
- 在高於第一非滲透物流之臨界點之溫度及壓力下，將第一非滲透物流饋入第二薄膜階段，提取第二非滲透物流，提取第二滲透物流且合併第二滲透物流與進料流。
- 第二薄膜階段具有至少 3.0 之丙烯對丙烷之選擇性。
- 第二薄膜階段具有至少 5.0 之丙烯對丙烷之選擇性。
- 收集純度為至少約 95% 丙烷之呈液體形式或呈二相氣/液流形式之第二非滲透物流。

亦揭示者為一種基於薄膜之近沸烴組份混合物分離系統。在該系統中，將包含近沸烴組份混合物的進料流饋入泵之入口。泵經調適及組態以對進料流加壓至高於混合物臨界壓力之壓力。泵之出口與第一蒸發器之入口流體連通。第一蒸發器經調適及組態以使進料流之溫度升至高於混合物臨界溫度之溫度。第一蒸發器之出口與第一薄膜階段之進料口流體連通。第一薄膜階段另外包含滲透物口及非滲透物口。第一薄膜階段展現至少 6.5 之丙烯對丙烷之選擇性。第一薄膜階段之非滲透物口與第二薄膜階段之進料口流體連通。第二薄膜階段另外包含滲透物口及非滲透物口。第二薄膜階段展現具有至少 3.0 之丙烯對丙烷之選擇性。

該系統可另外包括具有入口及出口之第二蒸發器。第二蒸發器之入口可與第一薄膜階段之非滲透物口流體連通，且第二蒸發器之出口可與第二薄膜階段之進料口流體連通。第二蒸發器經調適及組態以使來自第一薄膜階段之

非滲透物流之溫度升高至高於非滲透物流臨界溫度的溫度。

為進一步瞭解所揭示系統及方法之性質及目的，結合隨附圖式參考以下【實施方式】，其中類似元件表示為相同或類似元件符號。

【實施方式】

除非在以下【實施方式】中明確且明顯修改或含義之應用使任何釋義無意義或基本上無意義，否則在未來任何釋義中意謂且意欲以以下定義及說明為主。在術語之釋義使其無意義或基本上無意義之情況下，應自韋氏詞典第三版獲取定義。除非在本說明書中特別說明或若維持有效性必需併入，否則不應將來自其他相關或不相關專利申請案、專利或公開案之定義及/或解釋併入。

如本文所用之「流體」為分子彼此自由移動且傾向於呈其容器形狀的連續、無晶型物質，例如液體或氣體。

如本文所用之「薄膜設備」意謂且指平板式薄膜、螺旋型平板式薄膜、管式薄膜、中空纖維薄膜及/或工業中常用之其他薄膜。

如本文所用之「蒸發器」意謂且指加熱器或蒸發器。換言之，本文所用之蒸發器可用以升高溫度及/或使處理之物流由液相變為氣相或超臨界相。

如本文所用之「冷凝器」意謂且指冷卻器或冷凝器。換言之，本文所用之冷凝器可用以降低溫度及/或使處理之

物流由氣相變為液相。

本發明用於分離含有近沸煙組份之混合物之物流的系統及方法在整個技術領域中具有廣泛應用。該系統可使用逆流或交叉流薄膜束操作。該方法主要關於基於薄膜之系統，其藉由利用呈超臨界狀態之進料流體分離可在周圍條件下冷凝之含有近沸組份混合物之物流。

在藉由避免對循環壓縮機之需要對美國專利申請公開案第 2008/0167512 號所揭示之兩步方法加以改良時發現本文之細節。在使饋入薄膜中之進料流高於進料流之臨界點的溫度及壓力下操作該方法使得能夠設定薄膜之滲透物/低壓側之條件，使得僅藉由降低溫度即可使滲透物氣相冷凝成液體。所得液體滲透物可用於下游加工或再循環回薄膜進料中，而不需要額外壓縮。在高於臨界點之壓力及溫度下操作亦確保密度及黏度之連續性，且因此在薄膜模組內無明確相分界。

因此本發明提供一種分離含有近沸煙混合物之物流的方法，該等混合物包括（但不限於）乙烷與乙烯混合物；丙烷與丙烯混合物；1-丁烯與丁烷混合物；及 1-丁烯、丁烷與丙烷混合物。對於此應用之目的而言，近沸煙混合物定義為含有兩種或兩種以上煙化合物之混合物，其中在操作所揭示系統之壓力下至少一種化合物之沸點接近於至少另一種化合物之沸點。近沸點通常在約 45°F（25°C）或低於 45°F（25°C）範圍內，較佳在約 27°F（15°C）或低於 27°F（15°C）範圍內，或更佳在約 9°F（5°C）或低於 9°F（5°C）

範圍內。

本發明另外提供一種分離非理想有機物流之方法。對於此應用之目的而言，非理想性定義為不能用理想氣體定律來描述氣體之 PVT（壓力、體積、溫度）特性。有機氣體之非理想性隨分子量增加：甲烷比乙烷理想，乙烷比丙烷理想，丙烷比丁烷理想，及其類似情況。大多數情況下，基於薄膜分離非理想有機氣體在分離中導致溫度下降。溫度變化隨物流之非理想性增加而增加。由於滲透氣體壓力由初始進料壓力降低為最終滲透物壓力，故出現溫度變化。此溫度變化可藉由焦耳-湯普森展開式 $(dT/dP)H$ 求近似值。

一般而言，所揭示之系統至少包含薄膜設備、泵及蒸發器。將含有近沸化合物混合物之超臨界進料引入所揭示系統中。

在本發明中，非理想流體流之基於薄膜分離的許多不利部分減至最小。在所揭示之方法中，最初將進料泵至或壓縮至高於混合物臨界壓力之壓力。接著在汽化器中加熱加壓進料流至高於進料流臨界溫度之溫度。相對於加壓之前進行汽化，在加壓之後進行物流汽化會使汽化所需之熱量降低。此歸因於汽化熱量隨壓力增加降低。對進料加壓具有其他益處。較高壓力會減少總薄膜計數（亦即所需薄膜之數目）。較高壓力會增加壓力比（亦即饋至薄膜之進料壓力除以離開薄膜之滲透物壓力）。在各種具體實例中，較高壓力比可改良分離效能。滲透物流與進料流之間的壓力

差較佳小於約 2,000 psig，更佳小於約 1,500 psig，且甚至更佳小於約 1,300 psig。

選擇進料混合物之最終壓力及溫度，以便使進料混合物處於其超臨界範圍中，且較佳深入其超臨界範圍。因此，超臨界混合物展現氣體與液體特性。超臨界混合物展現氣體之擴散性及液體之溶劑特性。丙烷與丙烯之超臨界混合物之初始測試結果指示混合物如氣體般滲透穿過薄膜。超臨界混合物不會展現表面張力，因為液相/氣相邊界已不復存在。因此，儘管非滲透物或殘餘物流可展現低於其臨界溫度之溫度，藉此從技術上形成液體，但非滲透物之壓力仍高於其臨界壓力，致使超臨界進料與剩餘非滲透物流之間存在略微密度及黏度差異。換言之，咸信利用超臨界進料流有益於該等薄膜及方法，因為進料及非滲透物流之黏度及密度仍接近。為進一步有益於薄膜及方法，非滲透物流與進料流之黏度比應較佳小於 5，且更佳小於 2。另外，非滲透物流與進料流之密度比較佳小於 5，且更佳小於 3。

表 1 列出臨界溫度及臨界壓力，必須使近沸化合物 A、B 及 C 之特別例示性及非限制性混合物之溫度及壓力升高至高於該臨界溫度及臨界壓力以處於超臨界相；以及列出在彼溫度及壓力下混合物之密度及黏度。一般熟習此項技術者將能夠計算亦可根據所揭示方法分離之其他混合物之臨界溫度及壓力。

表 1

% (v/v) A	% (v/v) B	% (v/v) C	溫度 (°C)	壓力 (psig)	密度 (g/cm ³)	黏度 (cp)
50% 乙烯	50% 乙烷	0%	21	722	0.1	0.02
20% 乙烯	80% 乙烷	0%	28	709	0.1	0.02
90% 乙烯	10% 乙烷	0%	12	719	0.1	0.02
81% 丙烯	19% 丙烷	0%	93	649	0.1	0.02
60% 丙烯	40% 丙烷	0%	93	636	0.1	0.02
20% 丙烯	80% 丙烷	0%	95	613	0.1	0.02
5% 丙烯	95% 丙烷	0%	96	604	0.1	0.02
10% 丙烯	80% 1-丁烯	10% 丁烷	142	584	0.2	0.03
10% 丙烯	80% t2 丁烯	10% 丁烷	149	582	0.2	0.03
50% 1-丁烯	50% 丁烷	0%	149	571	0.2	0.03
10% 1-丁烯	80% 丁烷	10% 異丁烷	150	546	0.1	0.02
10% 1-丁烯	80% C2 丁烯	10% 異丁烷	158	596	0.2	0.03
30% 1-丁烯	60% 丁烷	10% 丙烷	146	574	0.2	0.02

因為當混合物以非滲透物流形式出現時，組成、溫度及壓力發生變化，因此使混合物之進料壓力升高超過及升高至超臨界範圍會顯著減少相變問題。另外，升高滲透物壓力提供其他優點。舉例而言，滲透物流僅在適度冷卻下即可發生相變，由氣體變為液體。因此，不需要美國專利申請案第 2008/0167512 號圖 3 中所揭示之壓縮機 365 及 395 及圖 4 中之 465。又，滲透物流之壓力保持足夠低以提供跨越薄膜之合理壓力比，而不實現流體分離。最終，因為使用液泵提供額外壓縮，故在與需要壓縮機之系統相比時，能量需求可降低多達 75%。

滲透方法導致滲透物及非滲透物流之溫度降低。然而，如先前所述，非滲透物流之壓力保持高於其臨界壓力。因此，非滲透物流之密度及黏度仍與進料流類似。通過使

進料壓力、非滲透物移動(staging)及階段間加熱最佳化，進料流、滲透物流與非滲透物流之間的溫度差可保持在 30°C 之內，較佳在 20°C 之內且更佳在 10°C 之內。

本發明涵蓋一種分離含有近沸烴化合物之混合物的方法。進料流較佳處於初始溫度，使得進料流呈液體形式。使物流之壓力增至高於混合物臨界壓力之壓力。接著汽化液流且加熱至高於混合物之臨界溫度之溫度。所得超臨界物流進入薄膜分離器中。烯烴優先滲透穿過薄膜且移除呈非滲透物流形式之剩餘物流（主要為石蠟）。可冷卻烯烴濃縮之滲透物以形成液體產物。接著可再加熱非滲透物流至其超臨界相且通過另一薄膜分離器，其中收集第二非滲透物流作為石蠟產物且將富含烯烴之第二滲透物流再循環回進料流中以增加烯烴產物中烯烴之回收率。第二滲透物流不需要進一步再壓縮，而是簡單冷卻以冷凝成液體，且與該方法之進料流輕易地混合。

因此，所揭示之方法一般包含以下步驟：在高於混合物臨界點之溫度及壓力下將包含近沸烴化合物之混合物的進料流饋入第一薄膜中，該薄膜對烯烴之選擇性相較於石蠟為至少 5.0；提取烯烴濃縮之滲透物流；冷卻該滲透物流；且回收滲透物流作為液體烯烴產物流。

現在參考圖 2，揭示用於分離近沸烴組份混合物之系統的說明。系統 200 包含多個元件，諸如（但不限於）泵 205、蒸發器 215 及薄膜階段 225。此等元件藉由此項技術中常見之任何連接構件互連，該等構件諸如（但不限於）管線、

管道、閥門及/或其類似物。舉例而言，在圖 2 中，管線將進料流體 201 引入泵 205 中，管線將加壓進料流體 210 運送至蒸發器 215 中，管線將超臨界進料 220 運送至薄膜階段 225。自薄膜階段 225 出發，有管線運送烯烴濃縮物流 230 及/或有管線運送石蠟濃縮物流 240。

在較佳具體實例中，在系統 200 操作期間，將包含至少丙烯及丙烷之原料或進料流 201 引入或注入系統 200 中。在此具體實例中，進料流可為包含約 60%至約 80%丙烯，較佳至少約 70%丙烯之煉油企業級丙烯 (RGP)。然而，包含其他濃度丙烯之 RGP 亦可能使用且可以接受。一般而言，在本文之教示中可利用包含任何濃度丙烷及丙烯之任何原料。一般熟習此項技術者應認識到亦可使用此系統來分離不同近沸烴組份混合物。

如所揭示，在泵 205 中將進料流 201 泵至一定壓力。為分離包含至少丙烯及丙烷之混合物，在引入薄膜階段 225 中之前將進料流 201 之壓力泵至 700 psia 或更高之壓力。較佳在引入薄膜階段 225 中之前將進料流 201 之壓力泵至約 900 psia 至約 1,100 psia 壓力。在此具體實例中，接著以蒸發器 215 使加壓進料流 210 汽化至 96°C 或更高。因此，將呈超臨界狀態之進料流 220 饋入薄膜階段 225 中。一般熟習此項技術者應認識到可能需要不同目標溫度及壓力來調適系統 200，以分離不同近沸烴組份混合物。

薄膜階段 225 可利用一或多個氣體分離模組 (圖中未示)。在較佳具體實例中，薄膜階段 225 對丙烯之選擇性高

於對丙烷之選擇性。在此具體實例中，可使用能夠實現丙烯/丙烷分離之任何薄膜。能夠在超臨界烴環境中操作且實現丙烯/丙烷分離之薄膜較佳。能夠在烴超臨界環境中操作之薄膜的實例為聚醯亞胺薄膜，且特定言之為由來自 HP Polymers GmbH 以商品名 P84 或 P84HT 銷售之聚合物製成之聚醯亞胺薄膜。較佳 P84 或 P84HT 薄膜揭示於美國專利第 7,018,445 號，標題為 POLYIMIDE BLENDS FOR GAS SEPARATION MEMBRANES 及美國專利第 7,422,623 號，標題為 SEPARATION MEMBRANE BY CONTROLLED ANNEALING OF POLYIMIDE POLYMERS 中。此等申請案之全部揭示內容以引用的方式併入本文中。

可用於本文所揭示之系統及方法之丙烷/丙烯分離薄膜之其他例示性非限制性具體實例及/或揭示內容詳述於美國專利第 4,374,657 號；美國專利第 4,444,571 號；美國專利第 4,857,078 號；美國專利第 4,952,751 號；美國專利第 4,978,430 號；美國專利第 5,057,641 號；美國專利第 5,273,572 號；美國專利第 5,326,385 號；美國專利第 5,679,133 號；美國專利第 6,187,196 號；美國專利第 6,187,987 號；美國專利第 6,517,611 號；美國專利第 6,986,802 號；美國專利第 7,025,804 號及美國專利第 7,070,694 號中，其內容以引用的方式併入本文中，該引用的程度就如同其全文陳述於本文中一般。一般而言，如一般熟習此項技術者所顯而易見，用於分離丙烯與丙烷之任何薄膜設備均能夠以不同效能程度用於本發明。

在較佳具體實例中，丙烯/丙烷薄膜對丙烯之選擇性可能在至少約 3.0 至約 20.0 之範圍內。對丙烯之選擇性較佳在約 5.0 至約 15.0 之範圍內。對丙烯之選擇性更佳在約 6.5 至約 13.0 之範圍內。對丙烯之選擇性甚至更佳在約 8.0 至約 12.0 之範圍內。

由於薄膜階段 225 中之冷卻作用，預期非滲透物流 230 及滲透物流 240 比進料流 220 冷。然而，預期滲透物流 240 之溫度及壓力將使其保持氣體狀態。可視需要進一步處理物流 230 及/或物流 240 中之任一者或兩者。

滲透物流 240 可自薄膜階段 225 通過，且收集作為氣體產物或冷卻以產生液體產物。在較佳具體實例中，可將滲透物流用作化學級丙烯產物。在此具體實例中，系統 200 可經調適產生丙烯純度至少約 93% 之滲透物流 240。丙烯回收百分比可在約 50% 至約 99%、較佳約 75% 至約 99% 且更佳約 85% 至約 99% 之範圍內。在較佳具體實例中，系統 200 可經調適產生具有至多約 5% 丙烯之非滲透物流 230。自非滲透物流 230 之丙烷回收百分比可在約 75% 至約 99%、較佳約 80% 至約 92% 之範圍內。然而，一般熟習此項技術者應認識到純度百分比及回收百分比可隨設計及進料流 201 之組成而變化。

現在參考圖 3，揭示用於分離近沸烴組份混合物之系統 300 之替代具體實例的說明。系統 300 包含多個元件，諸如（但不限於）泵 305、第一及第二蒸發器 315、335、第一及視情況存在之第二冷凝器 365、385（可選）、第一薄膜階

段 325 及第二薄膜階段 345。

此等元件藉由此項技術中常用之任何連接構件互連，該等構件諸如（但不限於）管線、管道、閥門及/或其類似物。舉例而言，在圖 3 中，管線將進料流體 301 引入泵 305 中，管線將加壓進料流體 310 運送至第一蒸發器 315 中，管線將超臨界進料 320 運送至第一薄膜階段 325 中等。在較佳具體實例中，在系統 300 操作期間，將包含至少丙烯及丙烷之原料或進料流 301 引入或注入系統 300 中。在此具體實例中，進料流可為包含約 60%至約 80%丙烯，較佳至少約 70%丙烯之煉油企業級丙烯（RGP）。然而，包含其他濃度丙烯之 RGP 亦可能使用且可以接受。一般而言，在本文之教示中可利用包含任何濃度丙烷及丙烯之任何原料。一般熟習此項技術者應認識到亦可使用此系統來分離不同近沸烴組份混合物。

在泵 305 中將進料流 301 泵至一定壓力。將進料流 301 之壓力泵至高於其臨界壓力之壓力，以便在汽化之後，超臨界進料流 320 之壓力保持在其超臨界狀態內。為分離包含至少丙烯及丙烷之混合物，將進料流 301 泵至 700 psia 或更高，且更佳約 900 psia 至約 1,100 psia 之壓力。接著以第一蒸發器 315 汽化加壓進料流 310 至 96°C 或更高，較佳約 100°C 至約 105°C 之溫度。因此，將呈超臨界狀態之進料流 320 饋入第一薄膜階段 325 中。一般熟習此項技術者應認識到，可能需要不同目標溫度及壓力來調適系統 300，以分離不同近沸烴組份混合物。

第一薄膜階段 325 可利用一或多個氣體分離模組（圖中未示）。在較佳具體實例中，第一薄膜階段 325 可使用與上文關於圖 2 之薄膜階段 225 所列彼等薄膜類似且如上所述對丙烯之選擇性高於對丙烷之選擇的薄膜。自第一薄膜階段 325 出發，有管線運送非滲透物流 330 且有管線運送滲透物流 340。滲透物流 340 將在低於物流 320 進入第一薄膜階段 325 之溫度下離開第一薄膜階段 325。然而，在較佳具體實例中，預期滲透物流 340 之溫度及壓力將使其保持氣體狀態。將滲透物流 340 運送至視情況存在之第二冷凝器 385 中進行冷卻且以煙流 390 形式運送。在較佳具體實例中，煙流 390 含有大量丙烯，較佳大於約 90%之丙烯，更佳大於約 92%之丙烯，且甚至更佳大於約 93%之丙烯。可收集物流 390 作為產物、送去進行進一步加工、用於該方法之其他地方及/或其類似者。

相較於滲透物流 340 或進料流 320，非滲透物流 330 典型地耗盡烯烴組份。然而，非滲透物流 330 能夠含有一些烯烴組份。儘管在非滲透物流 330 中烯烴及石蠟之百分比已改變，但在較佳具體實例中，非滲透物流 330 之臨界溫度及臨界壓力仍接近進料流 320。丙烯/丙烷混合物之臨界溫度及臨界壓力分別僅在約 4°C 及約 60 psig 範圍內。眾所周知，非滲透物流 330 之壓力仍接近進料流 320。因此，當物流 320 之壓力充分高於其臨界壓力時，在發送至第二薄膜 345 之前不需要進行額外壓縮來使非滲透物流 330 之壓力升高至高於其超臨界壓力。

由於第一薄膜階段 325 中之冷卻作用，可預期非滲透物流 330 比物流 320 冷。在圖 3 中，在饋入第二薄膜階段 345 中之前，將非滲透物流 330 運送至第二蒸發器 335 中以加熱物流 330 使高於其超臨界溫度。在較佳具體實例中，第二蒸發器 335 將物流 330 加熱至 96°C 或更高，較佳約 100°C 至約 105°C。因此，將非滲透物流 330 以其超臨界狀態饋入第二薄膜階段 345 中。

如同第一薄膜階段 325，第二薄膜階段 345 可利用一或多個氣體分離模組（圖中未示）。此外，為使非滲透物流 330、第二非滲透物流 350 與第二滲透物流 360 之間的溫度變化降至最低，可串聯利用第二蒸發器 335 及第二薄膜階段 345 之一或多個組合。舉例而言，可將第三蒸發器（圖中未示）及第三薄膜階段（圖中未示）與第二薄膜階段 345 串聯置放，從而向該第三蒸發器及第三薄膜階段中饋入第二非滲透物流 350，使所得滲透物流與第二滲透物流 360 混合且收集所得非滲透物流作為產物。必要時，為使溫度變化進一步降至最低，可串聯利用其他蒸發器及薄膜階段組合來加工非滲透物流。

第二薄膜階段 345 對烯烴組份之選擇性高於石蠟組份，使得提取石蠟濃縮物流 350 且提取烯烴濃縮物流 360。在較佳具體實例中，第二薄膜階段 345 可使用與上文針對圖 2 之薄膜階段 225 所列彼等薄膜類似且如上所述對丙烯之選擇性高於對丙烷之選擇性的薄膜。一般熟習此項技術者應認識到，最終視系統 300 之所欲目的而定，第一及第

二薄膜階段 325 及 345 可利用相同或不同薄膜，該等薄膜可具有相同或不同選擇性。

第二滲透物流 360 可通過第二薄膜階段 345 且進入第一冷凝器 365 中進行冷卻，形成烯烴濃縮液流 370 添加至物流 301 中形成經合併良好混合物流 380。一般熟習此項技術者應認識到有效混合物流 301 與 370 之方法。物流 370 與物流 301 之組合可進一步改良物流 340 中烯烴之回收率。因此，相較於物流 301，物流 380 之烯烴含量可能較高，且石蠟含量較低。在較佳具體實例中，系統 300 可經調適產生丙烯純度小於約 93% 之第二滲透物流 360。丙烯之回收百分比可在約 50% 至約 99%，較佳約 75% 至約 99%，且更佳約 85% 至約 99% 之範圍內。然而，一般熟習此項技術者將認識到純度百分比及回收百分比可隨設計及進料流 301 之組成而變化。

在較佳具體實例中，系統 300 可經調適產生具有至多約 5% 丙烯之第二非滲透物流 350。若第二非滲透物流 350 之丙烯組成物小於 5%，則可將其收集作為液化石油氣（LPG）產物。或者，如上文所討論，可將其發送至另一薄膜階段（圖中未示），該薄膜階段由與蒸發器 335 及第二薄膜階段 345 類似之組件建造。第二非滲透物流 350 之丙烷回收百分比可在約 50% 至約 99%，較佳約 75% 至約 99%，且更佳約 80% 至約 95% 之範圍內。然而，一般熟習此項技術者應認識到，純度百分比及回收百分比可隨設計及進料流 301 之組成而變化。

現在參考圖 4，揭示一種用於分離近沸烴組份混合物之系統 400 之替代具體實例的說明。系統 400 揭示進料流 401、泵 405、第一熱交換器 505、第二熱交換器 510、第三熱交換器 515、第一蒸發器 415、第一薄膜階段 425、第四熱交換器 520、第二蒸發器 435、第二薄膜階段 445、第一冷凝器 465、第二冷凝器 485 及第三冷凝器 525。為使系統 400 之熱回收最大化且使操作成本降至最低，已添加熱交換器 505、510、515 及 520。一般熟習此項技術者應認識到在不悖離本文之教示下可使用更多或更少熱交換器。

此等元件藉由此項技術中常見之任何連接構件互連，該等構件諸如（但不限於）管線、管道、閥門及/或其類似物。舉例而言，在圖 4 中，管線將進料流體 401 引入至泵 405 中；管線將加壓進料流體 410 運送穿過第一熱交換器 505、第二熱交換器 510、第三熱交換器 515 及第一蒸發器 415；管線將超臨界進料 420 運送至第一薄膜階段 425 等。如在先前圖中，在較佳具體實例中，在系統 400 操作期間，將包含至少丙烯及丙烷之原料或進料流 401 引入或注入系統 400 中。在此具體實例中，進料流可為包含約 60%至約 80%丙烯，較佳至少約 70%丙烯之煉油企業級丙烯（RGP）。然而，包含其他濃度丙烯之 RGP 亦可能使用且可以接受。一般而言，在本文之教示中可利用包含任何濃度丙烷及丙烯之任何原料。一般熟習此項技術者應認識到亦可使用此系統以分離不同近沸烴組份混合物。

典型地將呈液體之物流 401 引入系統 400 中且在泵 405

中泵至充分高於物流 401 臨界壓力之壓力，產生一些熱量，使得當饋入第一薄膜階段 425 中時超臨界進料流 420 仍在其超臨界範圍內。在較佳具體實例中，在引入至第一薄膜階段 425 中之前，將進料流 401 之壓力泵至一定壓力，使得超臨界進料流 420 之壓力為 700 psia 或更高之壓力。在引入至第一薄膜階段 425 中之前，超臨界進料流 420 之壓力較佳為約 900 psia 與約 1,100 psia 之間的壓力。一般熟習此項技術者應認識到，可能需要不同目標壓力來調適系統 400，以分離不同近沸烴組份混合物。

使加壓進料流 410 通過多個熱交換器以藉由其他物流加熱且使其他物流冷卻。舉例而言，物流 410 可藉由物流 450、440 及/或 460 加熱且使得物流 450、440 及/或 460 冷卻。然而，物流 450、440 及/或 460 中之任一者或組合亦可用以藉由物流 410 冷卻及加熱物流 410。

在較佳具體實例中，第一蒸發器 415 將加壓進料流 410 加熱至 96°C 或更高，較佳約 100°C 至約 105°C 之溫度，從而產生超臨界物流 420。一般熟習此項技術者應認識到，可能需要不同目標溫度來調適系統 400，以分離不同近沸烴組份混合物。將物流 420 運送至第一薄膜階段 425。如關於圖 2 及圖 3 所討論，第一薄膜階段 425 可利用一或多個氣體分離薄膜模組（圖中未示）。在較佳具體實例中，第一薄膜階段 425 可使用與上文針對圖 2 之薄膜階段 225 所列彼等薄膜類似且如上所述對丙烯之選擇性高於對丙烷之選擇性的薄膜。

滲透物流 440 將在低於物流 420 進入第一薄膜階段 425 之溫度下離開第一薄膜階段 425。然而，預期滲透物流 440 之溫度及壓力將使得其保持氣體狀態。將滲透物流 440 運送至第四熱交換器 520、第二熱交換器 510 及第二冷凝器 485 進行冷卻且以液體烴流 490 形式運送。在較佳具體實例中，液體烴流 490 含有大量丙烯，較佳大於約 90%之丙烯，更佳大於約 92%之丙烯，且甚至更佳大於約 93%之丙烯。可收集物流 490 作為產物、送去進行進一步加工、用於該方法之其他地方及/或其類似者。

相較於滲透物流 440，非滲透物流 430 典型地耗盡烯烴。然而，非滲透物流 430 能夠含有烯烴。如參考圖 3 所述，儘管非滲透物流 430 中石蠟及烯烴之百分比已改變，但在較佳具體實例中，非滲透物流 430 之臨界溫度及臨界壓力仍接近進料流 420。因此，當物流 420 之壓力充分高於其臨界壓力時，在發送至第二薄膜階段 445 之前不需要額外壓縮以使非滲透物流 430 之壓力升高至高於其超臨界壓力。

然而，由於第一薄膜階段 425 中之冷卻作用，可預期非滲透物流 430 比物流 420 冷。使非滲透物流 430 與滲透物流 440 一起通過第四熱交換器 520。第四熱交換器 520 用以加熱物流 430 且冷卻物流 440。然而，由於非滲透物流 430 之體積大於滲透物流 440，故可能出現幾乎不加熱物流 430。或者，在第四熱交換器 520 中對非滲透物流 430 進行之加熱可為無加熱或僅少量加熱。必要時，可藉由第二蒸

發器 435 向非滲透物流 430 提供額外熱量以使物流 430 之溫度升高至高於其超臨界溫度。

將非滲透物流 430 運送至第二薄膜階段 445 以產生石蠟濃縮之第二非滲透物流 450 及烯烴濃縮之第二滲透物流 460。如同第一薄膜階段 425，第二薄膜階段 445 可利用一或多個氣體分離薄膜模組（圖中未示）。此外，為使非滲透物流 430、第二非滲透物流 450 與第二滲透物流 460 之間的溫度變化降至最低，可串聯利用第二蒸發器 435 及第二薄膜階段 445 之一或多個組合。舉例而言，可將第三蒸發器（圖中未示）及第三薄膜階段（圖中未示）與第二薄膜階段 445 串聯置放，從而向第三蒸發器及第三薄膜階段中饋入非滲透物流 450，使所得滲透物流與第二滲透物流 460 混合且收集所得非滲透物流作為產物。必要時，為使溫度變化進一步降至最低，可串聯利用其他蒸發器及薄膜階段組合來加工非滲透物流。

第二薄膜階段 445 對烯烴之選擇性高於石蠟，使得提取石蠟濃縮之物流 450 且提取烯烴濃縮之物流 460。在較佳具體實例中，第二薄膜階段 445 可使用與上文針對圖 2 之薄膜階段 225 所列彼等薄膜類似且如上所述對丙烯之選擇性高於丙烷之薄膜。一般熟習此項技術者應認識到，最終視系統 400 之所欲目的而定，第一及第二薄膜階段 425 及 445 可利用相同或不同薄膜，該等薄膜可具有相同或不同選擇性。

第二非滲透物流 450 可處於或接近超臨界溫度且因此

用以在第一熱交換器 505 中加熱物流 410。第二非滲透物流 450 亦可在第三冷凝器 525 中冷卻且收集作為石蠟濃縮之液體產物 530。在較佳具體實例中，系統 400 可經調適產生具有至多約 5% 丙烯之第二非滲透物流 450。若第二非滲透物流 450 之丙烯組成物小於 5%，則在第一熱交換器 505 及第三冷凝器 525 中冷卻之後可收集 LPG 產物作為物流 530。或者，可將第二非滲透物流 450 發送至另一薄膜階段（圖中未示），該薄膜階段以相同方式以與第四熱交換器 520、第二蒸發器 435 及第二薄膜階段 445 類似之組件建造。第二非滲透物流 450 之丙烷回收百分比可在約 75% 至約 99%，較佳約 80% 至約 92% 之範圍內。然而，一般熟習此項技術者應認識到，純度百分比及回收百分比可隨設計及進料流 401 之組成而變化。

第二滲透物流 460 將耗盡壓力且為烯烴濃縮。物流 460 之至少一部分可在第三熱交換器 515 中藉由物流 410 冷卻且加熱物流 410，且可在第一冷凝器 465 中冷卻。可將所得烯烴濃縮液流 470 與進料流 401 混合提供額外烯烴回收。因此，相較於物流 401，物流 480 之烯烴含量可能較高，且石蠟含量可能較低。經合併之烯烴濃縮液流 470 與進料流 401 形成良好混合之物流 480。一般熟習此項技術者將認識到有效混合物流 401 與 470 之方法。在較佳具體實例中，系統 400 可經調適產生丙烯純度小於約 93% 之第二滲透物流 460。丙烯之回收百分比可在約 50% 至約 99%，較佳約 75% 至約 99%，且更佳約 85% 至約 99% 之範圍內。然而，一

般熟習此項技術者應認識到，純度百分比及回收百分比可隨設計及進料流 401 之組成而變化。

其他具體實例可視需要包含其他薄膜。舉例而言，可添加其他薄膜以自物流 390 及 490 分離烯烴，以便在較佳具體實例中產生聚合級丙烯（PGP）產物。或者，可將物流 390 及 490 饋入蒸餾塔中進行進一步加工。此外，在本發明之一般發明準則內可使用熱交換器、蒸發器、壓縮機及冷凝器之不同配置。添加另一薄膜可使得烯烴純度改良而不必然改良或改變薄膜結構，亦即薄膜選擇性及/或其類似者。在較佳具體實例中，添加至少一個其他薄膜使丙烯之純度增至 99%。

實施例

較高壓力降低模組數且較高壓力比（饋至薄膜之進料壓力除以離開薄膜之滲透物壓力）改良分離效能。進一步維持進料之超臨界狀態可使得滲透物流在可藉由簡單溫度變化實現相變之足夠高壓力下操作。

已發現相較於本發明方法之具體實例，傳統氣體分離系統加工 RGP 所需總馬力高 12% 及能量高 9.5%。相較於傳統氣體分離方法，本發明方法使用之泵馬力多 1/3。

在以下實施例中說明此等概念之應用。對於每一此等實施例而言，假定薄膜階段之丙烯滲透(permeance)為 2 且丙烯/丙烷選擇性為 8。

實施例

基於圖 3 中所說明之系統（無視情況存在之 385 熱交

換器) 進行三個模擬。在操作過程中，估計以下進料及非滲透物流之逸壓係數為約 0.5。對於理想氣體而言，逸壓等於壓力且逸壓係數等於 1。由於進料流之低逸壓係數，故穿過薄膜之實際驅動力大致為以下計算之基於壓力之驅動力的一半。為對此進行補償，應將以下計算之束計數乘以約 2 得到實踐所揭示之系統及方法實際所需之估計束計數。

系統併有丙烯滲透為 2 且丙烯/丙烷選擇性為 8 之薄膜 325 及 345。一般熟習此項技術者應認識到，最終視設備之所欲目的而定，亦可利用具有不同選擇性之薄膜 325 及 345。舉例而言，一般熟習此項技術者應認識到，薄膜選擇性增加會導致需要更多薄膜模組且薄膜選擇性降低會導致需要較大泵 305。

在三個模擬中之每一者中，在 $5326 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 之流量、198.7 psig 及 15.0°C 下，將含有 70.0% (v/v) 丙烯、29.8% (v/v) 丙烷及 0.2% (v/v) 異丁烷之進料 301 饋入泵 305 中。泵 305 將物流分別加壓至 1099.0、899.0 或 699.0 psig。蒸發器 315 將加壓物流 310 分別汽化至 105.0°C 、 100.0°C 或 100.0°C 之溫度。使用第一薄膜階段 325 將進料分離成含有約 93% 丙烯之丙烯濃縮物流 340 及丙烷濃縮物流 330。藉由蒸發器 335 將丙烷濃縮物流 330 分別再加熱至 105.0°C 、 100.0°C 或 100.0°C ，且藉由第二薄膜階段 345 進一步加工成 95% 丙烷產物 350 及較低壓力之丙烯濃縮物流 360。藉由冷凝器 365 冷卻物流 360。使所得丙烯濃縮物流 370 與進料 301 混合產生物流 380。將經合併之物流 380 饋入泵 305 中。如先前所

述，由於添加液體丙烯濃縮物流 370，故饋入泵 305 中之物流 380 之丙烯含量可能高於或等於進料流 301，且丙烷含量低於或等於進料流 301。

表 2 列出 1099.0 psig 加壓模擬之多種特性。表 3 列出 899.0 psig 加壓模擬之多種特性。表 4 列出 699.0 psig 加壓模擬之多種特性。

表 2：1099.0 psig 加壓之物流特性

	進料 ⁴				滲透物		
	進料	殘餘物	滲透物	進料	殘餘物	滲透物	
總束計數							182
物流編號	301	320	330	340	330	350	360
流量[Nm ³ /h]	5326	14954	11051	3903	11051	1391	9660
壓力[psig]	198.7	1099.0	1099.0	200.0	1096	1092	200
溫度[°C]	15.0	105.0	85.8	97.9	105	67	82
丙烯%	70.0	72.3	65.0	93.0	65.0	4.4	73.7
丙烷%	29.8	27.5	34.8	6.9	34.8	95.2	26.1
異丁烷%	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.2
密度[g/cm ³]	0.518	0.350	0.408	0.023	0.408	0.447	0.025
黏度[cp]	0.105	0.045	0.059	0.011	0.059	0.074	0.011
流量[lb/h]	22374	62754	46542	16212	46542	6028	40515
總泵+再循環能量[KW]							131
總加熱能量[KW]							3104
總冷卻能量[KW]							3016

表 3：899.0 psig 加壓之物流特性

		進料	殘餘物	滲透物		進料	殘餘物	滲透物
總束計數								291
物流編號	301	320	330	340		330	350	360
流量[Nm ³ /h]	5326	17926	14035	3891		14035	1397	12638
壓力[psig]	198.7	899.0	898.5	200.0		896	891	200
溫度[°C]	15.0	100.0	87.0	97.2		100	68	75
丙烯%	70.0	72.9	67.3	93.0		67.3	4.6	76.3
丙烷%	29.8	26.9	32.5	6.9		32.5	95.0	23.5
異丁烷%	0.2	0.2	0.2	0.1		0.2	0.4	0.2
密度[g/cm ³]	0.518	0.337	0.390	0.023		0.390	0.437	0.025
黏度[cp]	0.105	0.043	0.054	0.011		0.054	0.070	0.010
流量[lb/h]	22374	75208	59045	16163		59045	6053	52992
總泵+再循環能量[KW]								123
總加熱能量[KW]								3655
總冷卻能量[KW]								3573

表 4：699.0 psig 加壓之物流特性

	進料		殘餘物		滲透物		進料		殘餘物		滲透物	
總束計數												657
物流編號	301	320	330	340		330	350		360			
流量[Nm ³ /h]	5326	27393	23510	3884		23510	1413		22097			
壓力[psig]	198.7	699.0	697.9	200.0		695	691		200			
溫度[°C]	15.0	100.0	98.4	99.9		100	52		95			
丙烯%	70.0	74.1	70.9	93.1		70.9	4.5		80.5			
丙烷%	29.8	25.7	28.9	6.8		28.9	95.1		19.3			
異丁烷%	0.2	0.2	0.2	0.1		0.2	0.4		0.2			
密度[g/cm ³]	0.518	0.167	0.199	0.023		0.199	0.461		0.023			
黏度[cp]	0.105	0.020	0.023	0.011		0.023	0.080		0.011			
流量[lb/h]	22374	114860	98729	16131		98729	6123		92606			
總泵+再循環能量[KW]												135
總加熱能量[KW]												6084
總冷卻能量[KW]												6029

如上所述，儘管非滲透物流展現低於其臨界溫度之溫

度，藉此形成液體，但非滲透物流之密度及黏度仍接近超臨界進料流，不用太多擔心發生相變。當非滲透物流與進料流之黏度及密度之比率接近 1 時，所揭示之系統及方法最有效操作。

在 1099.0 psig 加壓系統之第一薄膜階段，殘餘物與進料流之間的黏度比為 1.3 且其間的密度比為 1.16。899.0 psig 加壓系統之第一薄膜階段處殘餘物與進料流之間的黏度比為 1.2 且其密度比為 1.16。類似地，699.0 psig 加壓系統之第一薄膜階段處殘餘物與進料流之間的黏度比為 1.2 且其密度比為 1.19。

在 1099.0 psig 加壓系統之第二薄膜階段，殘餘物與進料流之間的黏度比為 1.2 且其間的密度比為 1.10。899.0 psig 加壓系統之第一薄膜階段處殘餘物與進料流之間的黏度比為 1.3 且其密度比為 1.12。相反，699.0 psig 加壓系統之第一薄膜階段處殘餘物與進料流之間的黏度比為 3.5 且其密度比為 2.32。

可見，1099.0 psig 加壓提供最佳結果。1099.0 psig 加壓設備利用之薄膜模組比 899.0 及 699.0 實施例少（參見總束計數）。其亦利用較少加熱及冷卻能量。最終，1099.0 psig 加壓展現第二薄膜階段之殘餘物與進料流之間的較小黏度及密度比，其有益於操作所揭示之薄膜及方法。

應瞭解，熟習此項技術者可在如隨附申請專利範圍中所表述之本發明原則及範疇內對本文為解釋本發明性質所描述及說明之細節、材料、步驟及部件配置進行許多其他

改變。因此，本發明不意欲限於上文所示之實施例及/或隨附圖式中之特定具體實例。

【圖式簡單說明】

圖 1 為展示用於分離丙烯與丙烷之先前技術蒸餾塔之流程圖。

圖 2 為展示使用用於丙烯/丙烷分離之薄膜分離方法的本發明系統及方法之具體實例之流程圖。

圖 3 為展示用於丙烯/丙烷分離之本發明系統及方法之替代具體實例的流程圖。

圖 4 為展示用於丙烯/丙烷分離之本發明系統及方法之第二替代具體實例的流程圖。

【主要元件符號說明】

100：進料管或管

105：蒸餾塔

110：管道

115：管道

120：丙烷產物

125：汽化器

130：丙烯產物流

135：管道

145：冷凝器

200：系統

201：進料流體或原料或進料流

- 205： 泵
- 210： 加壓進料流體或加壓進料流
- 215： 蒸發器或汽化器
- 220： 超臨界進料或進料流
- 225： 薄膜階段
- 230： 烯烴濃縮物流或非滲透物流
- 240： 石蠟濃縮物流或滲透物流
- 300： 系統
- 301： 進料流體或原料或進料流或進料
- 305： 泵
- 310： 加壓進料流體或加壓物流
- 315： 第一蒸發器
- 320： 超臨界進料或超臨界進料流
- 325： 第一薄膜階段或薄膜
- 330： 非滲透物流或丙烷濃縮物流
- 335： 第二蒸發器
- 340： 滲透物流或丙烯濃縮物流
- 345： 第二薄膜階段或第二薄膜
- 350： 第二非滲透物流或石蠟濃縮物流或95%丙烷產物
- 360： 第二滲透物流或烯烴濃縮物流或較低壓力之丙烯
濃縮物流
- 365： 第一冷凝器
- 370： 烯烴濃縮液流或丙烯濃縮物流
- 380： 經合併良好混合物流

- 385：第二冷凝器或熱交換器
- 390：煙流
- 400：系統
- 401：進料流或進料流體或原料
- 405：泵
- 410：加壓進料流體或加壓進料流
- 415：第一蒸發器
- 420：超臨界進料或超臨界進料流或超臨界物流
- 425：第一薄膜階段
- 430：非滲透物流
- 435：第二蒸發器
- 440：滲透物流
- 445：第二薄膜階段
- 450：石蠟濃縮之第二非滲透物流、或第二非滲透物流、或石蠟濃縮物流
- 460：烯烴濃縮之第二非滲透物流、或第二非滲透物流、或烯烴濃縮物流
- 465：第一冷凝器
- 470：烯烴濃縮液流
- 480：良好混合之物流
- 485：第二冷凝器
- 490：液體煙流
- 505：第一熱交換器
- 510：第二熱交換器

103 年 11 月 3 日修正替換頁

515：第三熱交換器

520：第四熱交換器

525：第三冷凝器

530：石蠟濃縮液體產物

103年11月3日修正
劃線頁

七、申請專利範圍：

1.一種基於薄膜之近沸烴組份混合物分離方法，該方法包含以下步驟：

在高於該混合物臨界點的溫度及壓力下將包含該近沸烴組份混合物之進料流饋入第一薄膜階段中；

自該第一薄膜階段提取第一滲透物流；

自該第一薄膜階段提取第一非滲透物流；

在高於該第一非滲透物流之臨界點的溫度及壓力下將該第一非滲透物流饋入第二薄膜階段中；

提取第二非滲透物流；

提取第二滲透物流；及

合併該第二滲透物流與該進料流。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法進一步包含使該第一滲透物流冷卻以產生液體產物之步驟。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料流及該第一非滲透物流各自具有一個密度且該第一非滲透物流與該進料流之密度比小於 5。

4.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該進料流及該第一非滲透物流各自具有一個密度且該第一非滲透物流與該進料流之密度比小於 5。

5.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中該進料流包含丙烷與丙烯之混合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該第一薄膜階段具有至少 5.0 之丙烯對丙烷之選擇性。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該進料流之壓力為 700 psi 或更高。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該進料流之壓力在約 900 psi 至約 1100 psi 之範圍內。

9.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該進料流之溫度為 96°C 或更高。

10.如申請專利範圍 5 項之方法，其中該第二薄膜階段具有至少 3.0 之丙烯對丙烷之選擇性。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該第二薄膜階段具有至少 5.0 之丙烯對丙烷之選擇性。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中收集純度為至少約 95% 丙烷之呈液體形式或呈二相氣/液流形式之該第二非滲透物流。

13.一種基於薄膜之近沸烴組份混合物分離系統，其包含以下之組合：

包含近沸烴組份混合物之進料流；

具有入口及出口之泵，該入口經調適接受該進料流，該泵經調適及組態以對該進料流加壓至高於該混合物臨界壓力之壓力；

具有入口及出口之第一蒸發器，該第一蒸發器之入口與該泵之出口流體連通，該第一蒸發器經調適及組態以使該進料流之溫度升高至高於該混合物臨界溫度之溫度；

第一薄膜階段，該第一薄膜階段具有至少 6.5 之丙烯對丙烷之選擇性，具有進料口，非滲透物口及滲透物口，該

第一薄膜階段進料口與該第一蒸發器之出口流體連通；及

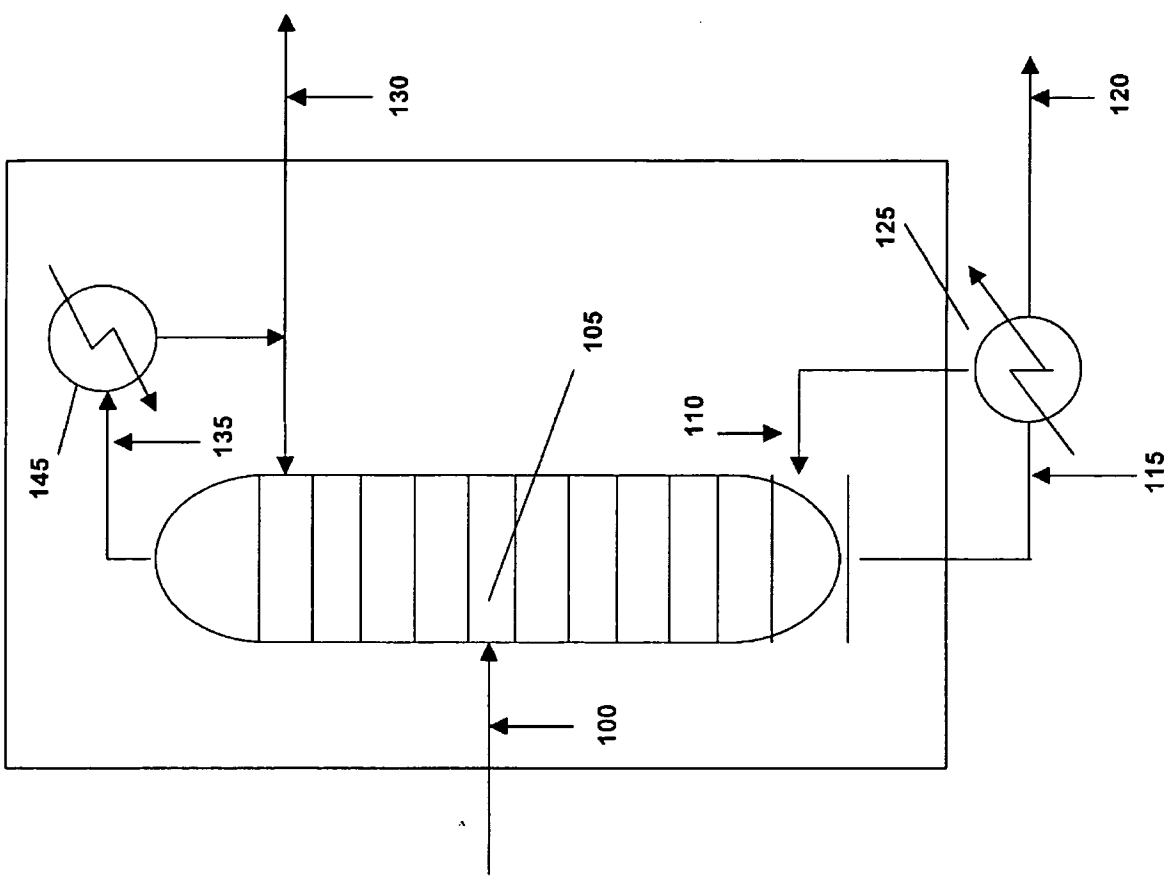
第二薄膜階段，該第二薄膜階段具有至少 3.0 之丙烯對丙烷之選擇性，具有進料口，非滲透物口及滲透物口，該第二薄膜階段進料口與該第一薄膜階段非滲透物口連通。

14.如申請專利範圍第 13 項之系統，其進一步包含具有入口及出口之第二蒸發器，該第二蒸發器之入口與該第一薄膜階段之非滲透物口流體連通，該第二蒸發器之出口與該第二薄膜階段之進料口流體連通，該第二蒸發器經調適及組態以使來自該第一薄膜階段之非滲透物流之溫度升高至高於該非滲透物流臨界溫度之溫度。

八、圖式：

(如次頁)

圖 1



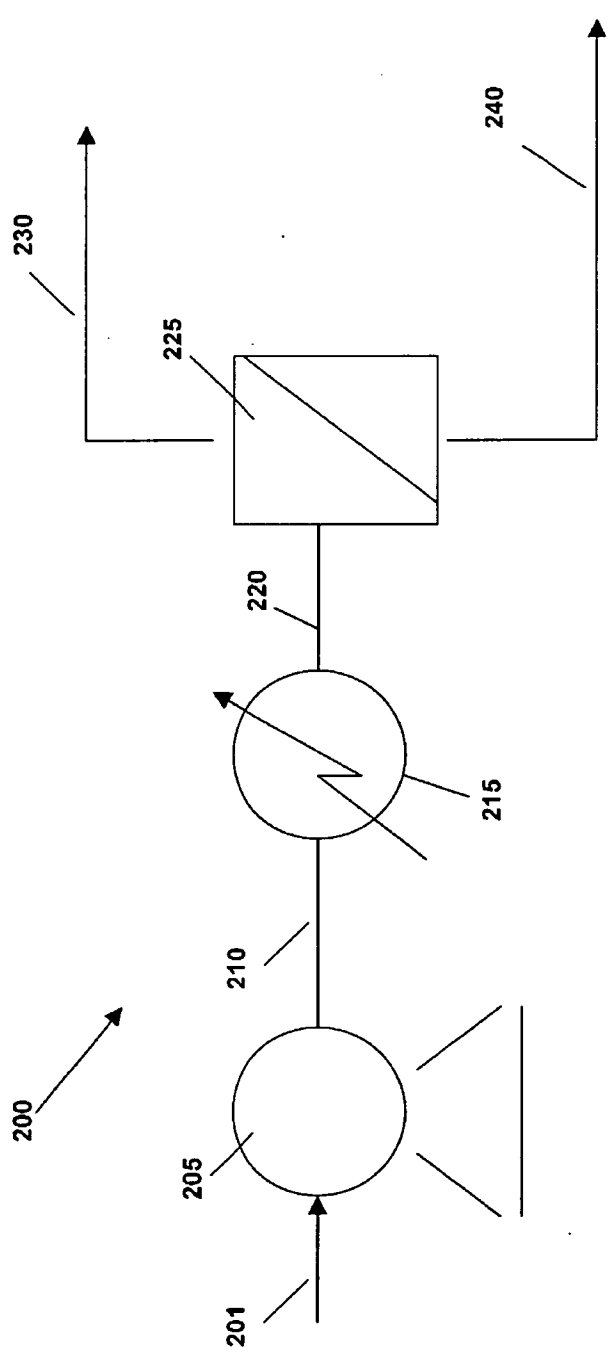


圖2

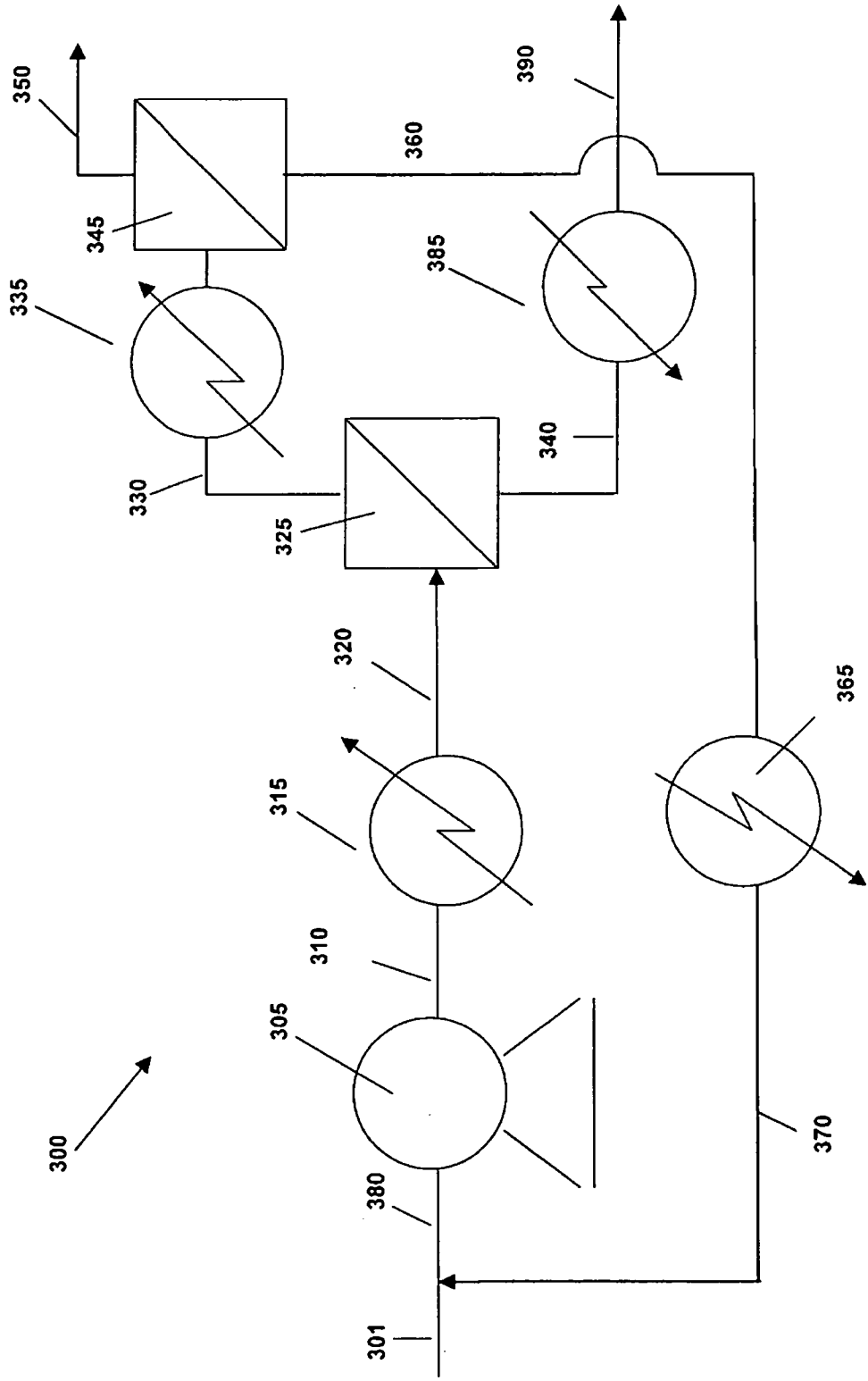


圖 3

