



(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 I876110 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：110143756

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl.：

B01J19/24 (2006.01)**B01J8/26 (2006.01)****B01J4/00 (2006.01)****C08F2/01 (2006.01)****C08F2/34 (2006.01)****C08F6/00 (2006.01)****C08J11/02 (2006.01)****C08F10/06 (2006.01)**

(30)優先權：2020/11/25

歐洲專利局

20 209 879.4

(71)申請人：奧地利商柏列利斯股份公司 (奧地利) BOREALIS AG (AT)

奧地利

(72)發明人：貝格施特拉 米希爾 BERGSTRA, MICHIEL (NL)；考克斯 丹尼 COX, DANNY (BE)；奈佛爾斯 克勞斯 NYFORS, KLAUS (FI)；莫林 克洛斯 MOLIN, CLAUS (AT)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 102050900A

CN 102399333A

CN 102827450A

CN 107108405A

CN 110606905A

CN 110621388A

US 9108147B2

期刊 Joana Kettner Kinetic investigation of different supported catalysts for the polymerization of propylene under industrially relevant conditions Cuvillier Verlag 20190514 圖 7

審查人員：許沐安

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 16 頁

(54)名稱

丙烯設備改造方法

(57)摘要

本發明提供一種藉由併入具有高容量之氣相反應器來改造主體環流反應器丙烯設備之方法。

Method of revamping a bulk loop reactor propylene plant by incorporation of a gas phase reactor having high capacity.

指定代表圖：

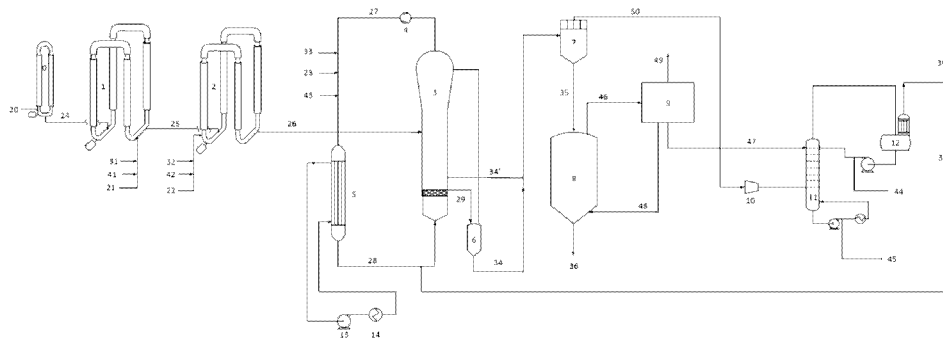


圖 1

0:預聚合反應器

1:第一環流反應器

10:氣體回收壓縮機

11:塔

12:回流回收進料容器

13:閉合環路冷水泵

14:閉合環路冷水熱交換器

2:第二環流反應器

20:至預聚合反應器之 進料管線

21:至第一環流反應器
之丙烯進料管線

22:至第二環流反應器
之丙烯進料管線

23:至氣體循環管線之
丙烯進料管線

24:第一進料管線

25:環流反應器連接管線

26:至氣相反應器之直接進料管線

27、28:氣體循環管線

29:氣相反應器出口

29:氣相反應器出口管
線

3:氣相反應器

31:至第一環流反應器
之共聚單體進料管線

32:至第二環流反應器
之共聚單體進料管線

33:至氣體循環管線之
共聚單體進料管線

34、34':產物接收槽進料管線

35:吹掃倉進料管線

36:產物出口

- 38:至氣相反應器之蒸氣回收管線
- 39:進一步回收管線
- 4:循環氣體壓縮機
- 41:至第一環流反應器之氫氣進料管線
- 42:至第二環流反應器之氫氣進料管線
- 43:至氣體循環管線之氫氣進料管線
- 44:至進料槽之冷凝丙烯回收管線
- 45:寡聚物出口
- 46:丙烯氮氣回收單元進料管線
- 47:塔供應管線
- 48:氮氣再進料管線
- 49:排氣管線
- 5:循環氣體冷卻器
- 50:連接產物接收槽與氣體回收壓縮機之管線
- 6:產物排出容器
- 7:產物接收槽
- 8:吹掃倉
- 9:丙烯氮氣回收單元



I876110

【發明摘要】

【中文發明名稱】 丙烯設備改造方法

【英文發明名稱】 PROPYLENE PLANT REVAMPING PROCESS

【中文】

本發明提供一種藉由併入具有高容量之氣相反應器來改造主體環流反應器丙烯設備之方法。

【英文】

Method of revamping a bulk loop reactor propylene plant by incorporation of a gas phase reactor having high capacity.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

0:預聚合反應器

1:第一環流反應器

10:氣體回收壓縮機

11:塔

12:回流回收進料容器

13:閉合環路冷水泵

14:閉合環路冷水熱交換器

2:第二環流反應器

20:至預聚合反應器之進料管線

21:至第一環流反應器之丙烯進料管線

- 22:至第二環流反應器之丙烯進料管線
- 23:至氣體循環管線之丙烯進料管線
- 24:第一進料管線
- 25:環流反應器連接管線
- 26:至氣相反應器之直接進料管線
- 27、28:氣體循環管線
- 29:氣相反應器出口
- 29:氣相反應器出口管線
- 3:氣相反應器
- 31:至第一環流反應器之共聚單體進料管線
- 32:至第二環流反應器之共聚單體進料管線
- 33:至氣體循環管線之共聚單體進料管線
- 34、34':產物接收槽進料管線
- 35:吹掃倉進料管線
- 36:產物出口
- 38:至氣相反應器之蒸氣回收管線
- 39:進一步回收管線
- 4:循環氣體壓縮機
- 41:至第一環流反應器之氫氣進料管線
- 42:至第二環流反應器之氫氣進料管線
- 43:至氣體循環管線之氫氣進料管線
- 44:至進料槽之冷凝丙烯回收管線
- 45:寡聚物出口
- 46:丙烯氫氣回收單元進料管線

47:塔供應管線

48:氮氣再進料管線

49:排氣管線

5:循環氣體冷卻器

50:連接產物接收槽與氣體回收壓縮機之管線

6:產物排出容器

7:產物接收槽

8:吹掃倉

9:丙烯氮氣回收單元

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 丙烯設備改造方法

【英文發明名稱】 PROPYLENE PLANT REVAMPING PROCESS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種改造現有丙烯設備之方法。

【先前技術】

【0002】 世界範圍內操作之大量丙烯聚合設備使用各種主體製程生產聚丙烯。舉例而言，可提及Spheripol製程，其為主體漿料製程，其中在典型Spheripol組態中，兩個串聯耦接之主體環流反應器視情況連接至至少一個下游氣相反應器，其中此下游氣相反應器相對較小。典型的設備將容量 x 噸/小時的兩個環流反應器與容量 $1/10 x$ 噸/小時的氣相反應器組合。此類組態限於約 $11/10 x$ 噸/小時之總容量。舉例而言，若環路每小時總計產生20噸，則額外氣相反應器將每小時另外產生2噸，使得總產量為每小時22噸。明顯地，使用僅一個環流反應器時容量甚至更低。一般言之，更大設備產生每噸聚合物所消耗之能量亦更低。因此，容量較高之較大設備通常為合乎需要的。為了提高容量，可擴大環流反應器。此可藉由擴大各環流反應器之支管（leg）或向兩個或一個反應器添加額外支管來進行。除了擴大反應器，例如單體吹掃及催化劑去活化步驟亦必須去瓶頸以保持聚合物產物之純度相同。

【0003】 舉例而言，自現有主體丙烯聚合製程之習知改造可包含增加催化劑之進料容量，增加丙烯之進料容量，增加一或多個環流反應器之尺寸，尤其增加傳熱面積之長度，增加乾燥容器之容積，增加回收壓縮機、泵及洗滌器之容量。

【0004】 所有上述項目意謂移除及替換現有設備中之裝置、管道及儀器。

在大型改造程序的任何情況下，下游精整部分亦應去瓶頸，亦即均質化（擠出機）及粒化部分。

【0005】 無論如何，改造必須在完全停機期間進行，且與正常維護及正常程序周轉（project turn-around）相比，此等停機將長得多且複雜得多。可理解地，完全停機允許替換泵及管道，但有停機花費過多時間之缺點。又一問題為催化劑哩程（catalyst mileage）。習知聚丙烯聚合設備通常展示相當有限之催化劑哩程，其應在改造現有設備時解決。

【0006】 因此，此類現有丙烯聚合設備改造存在若干問題。

【發明內容】

【0007】 本發明提供一種改造方法，其改造包含至少一個主體環流反應器，較佳兩個串聯耦接之主體環流反應器及視情況氣相反應器之現有丙烯聚合設備，從而使現有主體反應器具有x噸/小時之總容量，該方法包含，

提供臨近該現有丙烯聚合設備之具有至少0.8 x噸/小時，較佳0.9 x噸-1.2 x噸/小時之容量的新氣相反應器，

將具有至少0.8 x噸/小時，較佳0.9 x噸-1.2 x噸/小時之容量的新氣相反應器與環路出口連接；及

在該新氣相反應器下游提供去活化及除氣單元。

【0008】 如提供在新氣相反應器下游之去活化及除氣單元為此項技術中已知的。改造指示修改現有設備之任何活動。

【0009】 提供新氣相反應器通常將相當於臨近現有設備建構新氣相反應器。在此類建構工作期間，仍可操作現有設備。一旦完成建構工作，視情況存在之現有氣相反應器以及任何其他視情況存在之單元，諸如高壓閃蒸器、低壓閃蒸器、蒸處機及乾燥器與洗滌器可至少暫時停工，藉助於三通閥或類似裝置簡單地

切換至新氣相反應器。

【0010】 具有「至少0.8 x噸/小時之容量」意謂新氣相反應器之容量為現有主體環流反應器之總容量，例如當存在僅單個主體反應器時現有主體環流反應器之總容量，或當存在兩個環流反應器，例如串聯耦接之兩個環流反應器時現有兩個環流反應器之總容量的至少0.8倍。當存在超過三個主體反應器時，同樣應適用。不考慮潛在存在之氣相反應器之容量。

【0011】 較佳地，新氣相反應器下游之該去活化及除氣單元包括產物接收槽(7)、吹掃倉(8)、丙烯氮氣回收單元(9)、蒸餾塔(11)及蒸氣回收管線(38)。

【0012】 該蒸餾塔(11)較佳耦接至回流回收進料容器(12)，其中該回流回收進料容器(12)與該蒸氣回收管線(38)耦接。

【0013】 更佳地，該方法包括在該新氣相反應器(3)下游及該產物接收槽(7)上游提供產物排出容器(6)。此類產物排出容器(6)顯著提高聚合設備之單程轉化率(單程)。與無此類出口容器之設置相比，在此類出口容器中固體濃度增加。流體化床之密度相對於移動床之密度轉變，使得排出之氣體顯著地減少。因此，對壓縮之需求減少。

【0014】 在另一態樣中，根據本發明之方法包括提供一種藉由其間之壓縮機(10)耦接至該塔(7)之產物接收槽(7)。

【0015】 在又一態樣，該蒸餾塔(11)較佳耦接至回流回收進料容器(12)，其中該回流回收進料容器(12)與蒸氣回收管線(38)耦接。此類組態允許自例如寡聚物分離丙烯，及蒸氣丙烯經由蒸氣回收管線(38)再循環回至該新氣相反應器(3)，及經冷凝之丙烯(45)視情況部分經由丙烯-丙烷分離器再循環至丙烯進料槽。如所描述之組態尤其有益於聚丙烯隨機共聚物生產。

【0016】 根據本發明之方法進一步由極其短暫的用於自現有設備轉變之停機界定特徵：自現有丙烯聚合設備至改造丙烯聚合設備之轉變較佳不涉及超

過24小時停機。

【0017】 在額外且亦較佳態樣中，根據本發明之方法使得能夠增加單程轉化率，及/或增加催化劑哩程及/或增加現有丙烯聚合設備之產出量。

【0018】 在一尤其較佳態樣中，根據本發明之方法包括：

- 新氣相反應器下游之該去活化及除氣單元，其包括產物接收槽（7）、吹掃倉（8）、丙烯氮氣回收單元（9）、蒸餾塔（11）及蒸氣回收管線（38），且該方法進一步包含提供：

- 在該新氣相反應器（3）下游及該產物接收槽（7）上游的產物排出容器（6），且其中進一步

- 該產物接收槽（7）藉由其間之壓縮機（10）耦接至該蒸餾塔（11），且其中

- 該蒸餾塔（11）耦接至回流回收進料容器（12），其中該回流回收進料容器（12）與該蒸氣回收管線（38）耦接。

【0019】 因此，在一較佳態樣中，本發明係關於如本文所描述之方法且尤其如上文所描述之較佳方法用於增加單程轉化率，及/或增加催化劑哩程及/或增加現有丙烯聚合設備之產出量的用途。

【0020】 在一較佳態樣中，改造之丙烯聚合設備適用於產生聚丙烯隨機共聚物及/或聚丙烯均聚物。在又一態樣，現有聚丙烯設備為適用於產生異相聚丙烯共聚物之設備。

【圖式簡單說明】

【0021】

[圖1]為根據本發明之改造丙烯設備之示意圖。

【實施方式】

【0022】 應參考圖式更詳細地論述本發明。

【0023】 待改造典型現有聚丙烯設備（諸如Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes 2016 Wiley-VCH出版公司, Weinheim ISBN: 978-3-527-33823-8（第951頁）中所述）包含兩個環流反應器及視情況選用之氣相反應器。在環流反應器中聚合之後，藉由在高壓下閃蒸丙烯，因此閃蒸之丙烯可在熱交換器中使用冷卻水冷凝，從而將聚合物與液體丙烯分離。隨後將聚合物自高壓閃蒸罐轉移至下游低壓除氣步驟、去活化步驟以及蒸汽及乾燥步驟。

【0024】 視情況，首先將聚合物自高壓閃蒸器引導至氣相反應器中，且隨後將來自氣相反應器之產物排出至低壓除氣步驟中。在此類典型現有聚丙烯設備中，藉由閃蒸器連接之氣相反應器通常容量有限，亦即設備之總容量主要由環流反應器之總容量決定。

【0025】 將簡要地描述如圖1中所展示之設備的操作。預聚合在預聚合反應器0中進行，其中反應物經由一或多個進料管線20進給至預聚合反應器中。預聚合中間物經由第一進料管線（24）傳送至第一環流反應器（1）中。聚合藉由經由進料管線21、31、41及22、32、42進給丙烯、共聚單體及鏈轉移劑，諸如氫氣，而在環流反應器（1，2）中進行。來自第二環流反應器之中間物經由直接進料管線進給至氣相反應器（26）。「直接進料管線（direct feed line）」指示不存在閃蒸或類似單元。

【0026】 應理解，在該（等）環流反應器之下游及該新氣相反應器之上游不存在閃蒸單元。

【0027】 新氣相反應器（3）藉由使用循環氣體壓縮機（4）、氣體循環管線（27，28）及循環氣體冷卻器（5）以向上方向引入流來操作。此循環冷卻器具有閉合冷卻水迴路，其藉由閉合環路冷水熱交換器（14）與整個設備站點之冷

卻系統耦接。

【0028】 氣體循環管線(28)或者氣體循環管線(27)與蒸氣回收管線(38)耦接。蒸氣回收管線(38)使包含丙烯、氫氣及視情況存在之共聚單體的非可冷凝物能夠再循環回氣相反應器中。已出人意料地發現，此連接性對於產生聚丙烯隨機共聚物尤其有益。其主要原因似乎為在產生丙烯隨機共聚物時氣相中之丙烯含量較高。

【0029】 氣相反應器之排放經由氣相反應器出口(29)進入產物排出容器(6)中，且進一步經由產物接收進料管線(34)或直接經由產物接收進料管線(34')進入產物接收槽(7)中，且進一步經由吹掃倉進料管線(35)進入吹掃倉(8)中來實現。產物接收槽(7)經由管線(50)與氣體回收壓縮機(10)連接。吹掃倉(8)進一步耦接至丙烯氫氣回收單元(9)。氫氣可以經由氫氣再進料管線(48)自丙烯氫氣回收單元(9)進給至吹掃倉(8)。產物經由產物出口(36)送至進一步下游加工，諸如粒化。

【0030】 回收單元亦包括蒸餾塔(11)及與其耦接的包括寡聚物出口(45)的迴路。蒸餾塔(11)連接至回流回收進料容器(12)，進一步有助於經由蒸氣回收管線(38)及可冷凝回收管線(44)的丙烯回收及再循環。

實驗部分

【0031】 比較實施例CE1僅用兩個串聯耦接之環流反應器構成。

【0032】 聚丙烯隨機共聚物之產量為90公斤/小時。聚合物經由閃蒸管自第二環流反應器移除至高壓閃蒸器，其中丙烯在高壓下閃蒸且經由洗滌器進料至回收器，冷凝且再循環至進料槽中，隨後聚合物進料至低壓袋濾器且重力進料至蒸處機及乾燥器中。

【0033】 緊鄰現有設備(如CE1中所用)建構滯留時間為約兩小時且容量

大於90公斤/小時之流體化床類型的氣相反應器。

【0034】 藉由將反應物流自第二環流反應器直接重新引導至新建構之氣相反應器來進行本發明實施例之聚合。

【0035】 使用產物接收槽（7）、吹掃倉（8）、丙烯氮氣回收單元（9）、蒸餾塔（11）及蒸氣回收管線（38）而非使用在新氣相反應器（3）下游及產物接收槽（7）上游的產物排出容器（6）自如圖1中所示之新氣相反應器回收聚合物。

【0036】 根據本發明之方法之優點由總產量加倍至每小時180.9 kg及催化劑哩程增加60%而反映。除此之外，單程轉化率自55%提高至80%。

【0037】 本發明實施例2.藉由另外使用在新氣相反應器（3）下游及產物接收槽（7）上游的產物排出容器（6）回收聚合物。除IE1之優點外，單程轉化率增加至90%，意謂氣體回收壓縮機上之負荷顯著減少。

【0038】 比較實施例2：均聚丙烯聚合物在單個環流反應器上產生且經由閃蒸管線進給至高壓閃蒸器及下游低壓閃蒸器，且隨後進給至蒸處容器及乾燥器流體化床。將聚合物進料至精整部分，其中在擠出期間進給添加劑且將聚合物粒化。

【0039】 本發明實施例3：均聚丙烯聚合物在單個環流反應器上產生且將聚合漿料直接進料至氣相反應器中，滯留時間為約兩小時。丙烯聚合在此氣相反應器中繼續，且如圖1中所示自氣相反應器回收均聚物，但再次不使用新氣相反應器（3）下游及產物接收槽（7）上游之產物排出容器（6）。

【0040】 本發明實施例3之優點由總產量加倍至每小時120.6 kg及丙烯單體單程轉化率自61%增加至80%而反映。

【0041】 表1展示條件及單程轉化率。

		RE 1	IE1	IE2	CE2	IE3
預聚合						
產量	kg/h	0.9	0.9	0.9	0.6	0.6
P	巴	39	39	39	39	39
T	℃	20	20	20	20	20
環路 1						
產量	kg/h	60	60	60	60	60
P	巴	38	38	38	38	38
T	℃	70	70	70	70	70
環路 2						
產量	kg/h	30	30	30		
P	巴	37	37	37		
T	℃	70	70	70		
GPR1						
產量	kg/h		90	90		60
P	巴		21	21		21
T	℃		85	85		85
再循環	kg/h	75	45	31	39	30
總產量	kg/h	90.9	180.9	180.9	60.6	120.6
單程轉化率		55%	80%	90%	61%	80%

【0042】 表2比較組態之催化劑效率。

	催化劑 進料	環流反應器		氣相反應器		催化劑
	正規化	滯留時 間	正規化產 量	滯留時 間	正規化產 量	效率
	[%]	[h]	[%]	[h]	[%]	[-]
CE1 兩個環流反應 器	80	1	100			1.25
IE1 環流/環流/新 GPR	100	0.8	100	2	100	2

【符號說明】

【0043】

0:預聚合反應器

1:第一環流反應器

- 10:氣體回收壓縮機
- 11:塔
- 12:回流回收進料容器
- 13:閉合環路冷水泵
- 14:閉合環路冷水熱交換器
- 2:第二環流反應器
- 20:至預聚合反應器之進料管線
- 21:至第一環流反應器之丙烯進料管線
- 22:至第二環流反應器之丙烯進料管線
- 23:至氣體循環管線之丙烯進料管線
- 24:第一進料管線
- 25:環流反應器連接管線
- 26:至氣相反應器之直接進料管線
- 27、28:氣體循環管線
- 29:氣相反應器出口
- 29:氣相反應器出口管線
- 3:氣相反應器
- 31:至第一環流反應器之共聚單體進料管線
- 32:至第二環流反應器之共聚單體進料管線
- 33:至氣體循環管線之共聚單體進料管線
- 34、34':產物接收槽進料管線
- 35:吹掃倉進料管線
- 36:產物出口
- 38:至氣相反應器之蒸氣回收管線

- 39:進一步回收管線
- 4:循環氣體壓縮機
- 41:至第一環流反應器之氫氣進料管線
- 42:至第二環流反應器之氫氣進料管線
- 43:至氣體循環管線之氫氣進料管線
- 44:至進料槽之冷凝丙烯回收管線
- 45:寡聚物出口
- 46:丙烯氮氣回收單元進料管線
- 47:塔供應管線
- 48:氮氣再進料管線
- 49:排氣管線
- 5:循環氣體冷卻器
- 50:連接產物接收槽與氣體回收壓縮機之管線
- 6:產物排出容器
- 7:產物接收槽
- 8:吹掃倉
- 9:丙烯氮氣回收單元

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種改造現有丙烯聚合設備之方法，該現有丙烯聚合設備包含至少一個主體環流反應器或者至少一個主體環流反應器及氣相反應器，其中該（等）主體環流反應器具有x噸/小時之總容量，該方法包含，

提供臨近該現有丙烯聚合設備之具有至少0.8 x噸/小時之容量的新氣相反應器，

直接藉由環路出口經由至該新氣相反應器之直接進料管線連接具有至少0.8 x噸/小時之容量的該新氣相反應器；及

在該新氣相反應器下游提供去活化及除氣單元，

其中該新氣相反應器下游之該去活化及除氣單元包括產物接收槽、吹掃倉、丙烯氮氣回收單元、蒸餾塔及蒸氣回收管線，及

其中該蒸餾塔耦接至回流回收進料容器，其中該回流回收進料容器與該蒸氣回收管線耦接。

【請求項2】如請求項1之方法，其包含：

在該新氣相反應器下游及該產物接收槽上游提供產物排出容器。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中該產物接收槽藉由其間之壓縮機耦接至該蒸餾塔。

【請求項4】如請求項1或2之方法，其中自現有聚丙烯設備至改造聚丙烯設備之轉變不涉及超過24小時之停機。

【請求項5】如請求項1或2之方法，其中存在第一氣體循環管線或者第二氣體循環管線以及蒸氣回收管線，且其中該第一氣體循環管線或者該第二氣體循環管線與該蒸氣回收管線耦接。

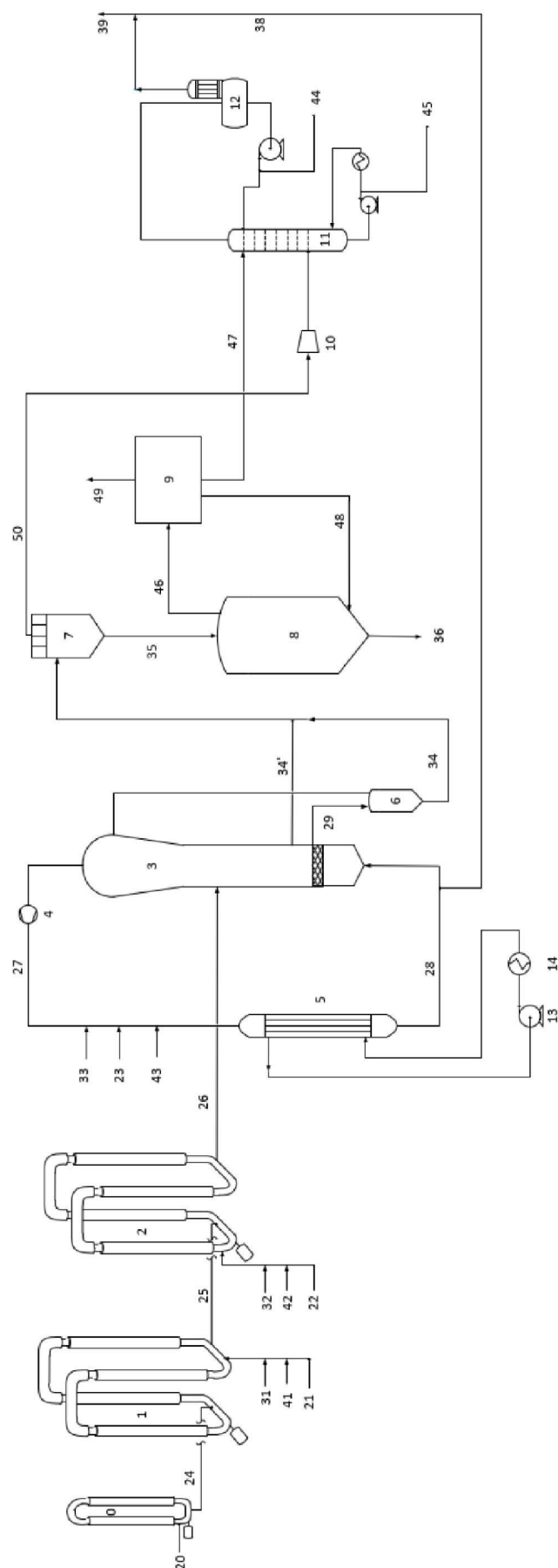
【請求項6】如請求項1或2之方法，其中改造之丙烯聚合設備適用於產生聚丙烯隨機共聚物及/或聚丙烯均聚物。

【請求項7】如請求項1或2之方法，其中該新氣相反應器具有0.9 x噸-1.2 x噸/小時之容量。

【請求項8】如請求項1或2之方法，其中在該（等）環流反應器之下游及該新氣相反應器之上游不存在閃蒸階段。

【請求項9】如請求項1之方法，其中該方法進一步包含在該新氣相反應器下游及該產物接收槽上游提供產物排出容器，其中進一步該產物接收槽藉由其間之壓縮機耦接至該蒸餾塔。

【發明圖式】



一