



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1784260 B

(45) 授权公告日 2010.11.24

(21) 申请号 200480012087.9

(22) 申请日 2004.04.07

(30) 优先权数据

0304865 2003.04.18 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.11.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2004/050150 2004.04.07

(87) PCT申请的公布数据

WO2004/094041 FR 2004.11.04

(73) 专利权人 乔治洛德方法研究和开发液化空
气有限公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 O·里乌 E·布罗梅 G·德苏扎

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 魏永良 黄革生

(51) Int. Cl.

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/64 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4750918 A, 1988.06.14, 说明书第3栏第38-63, 第6栏第3-6行.

US 5670051 A, 1997.09.23, 权利要求21, 说
明书第4栏第15-18行, 说明书第12栏第38-44
行.

US 5611842 A, 1997.03.18, 实施例11-15.

US 6271319 B, 2001.08.07, 说明书第3-8
栏, 第14栏第64-67.

US 6361582 B, 2002.03.26, 全文.

US 5753008 A, 1998.05.19, 说明书第4页第
30-34行, 第5页第49行-第6页第10行.

审查员 马彩霞

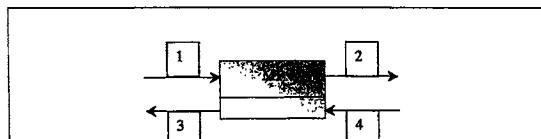
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

包含丙烷和丙烯的气体混合物的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种处理至少包含丙烯和丙烷的
气体混合物(1)以使丙烯与丙烷分离的方法, 其
中所述气体混合物(1)与相对丙烷进行选择性渗
透丙烯的膜(M1)接触以获得富含丙烯的渗透物
(2)和富含丙烷的保留物(3), 该方法的特征在于
利用吹扫气体(4)降低膜中渗透物的丙烯浓度。



1. 一种聚丙烯的聚合方法,包括下述步骤:

a) 聚合丙烯,

b) 回收来自步骤 a) 且至少包含聚丙烯、丙烷、丙烯和氢的物流,

c) 处理来自步骤 b) 的物流以产生至少包含聚丙烯的固态物和至少包含丙烷和丙烯的气态物流,

d) 处理至少部分来自步骤 c) 的气态物流 (1) 以使丙烯与丙烷分离,其中至少部分来自步骤 c) 的至少包含丙烷和丙烯的气态物流 (1) 与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触以获得富含丙烯的渗透物 (2) 和富含丙烷的保留物 (3),利用第一种吹扫气体 (4) 降低膜中渗透物的丙烯浓度,

e) 将从膜 (M1) 流出的富含丙烯的渗透物循环到聚合步骤;其中,在来自步骤 c) 的至少包含丙烷和丙烯的气态物流 (1) 与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触的步骤之前,该气态物流 (1) 与相对丙烷和丙烯选择性渗透氢的膜 (M2) 接触以获得富含氢的渗透物 (5) 和富含丙烷与丙烯的保留物 (6)。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 选自聚酰亚胺或全氟代聚合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于进行选择性渗透氢的膜 (M2) 选自聚酰胺或聚酰亚胺。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征在于进行选择性渗透氢的膜 (M2) 中渗透物的氢浓度利用第二种吹扫气体 (7) 稀释。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于在选择性渗透氢的过程中使用的第二种吹扫气体 (7) 为包含氮的气体。

6. 如权利要求 1 所述的聚丙烯的聚合方法,其特征在于步骤 a) 为聚丙烯共聚步骤。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于第一种吹扫气体 (4) 是包含乙烯的气体。

包含丙烷和丙烯的气体混合物的处理方法

[0001] 本发明涉及一种分离包含在气体混合物中的丙烷和丙烯的方法。

[0002] 为获得聚丙烯的丙烯聚合反应通常使用：

[0003] - 作为单体的丙烯，

[0004] - 催化剂（齐格勒 - 纳塔催化剂，金属茂、氧化铬等），

[0005] - 控制聚合物链长的试剂，例如氢，和

[0006] - 来自所述反应或非反应产生的惰性物质（丙烷、氮等）。

[0007] 在该聚合反应中，未反应的丙烯一般再循环到该聚合反应器的入口。这种循环包括冷却或冷凝聚合反应器排出物的步骤，以便保持恒定的反应温度。丙烯与所述反应器排出物的其它组分如氢、丙烷和氮一起循环。丙烷的循环需要补给非常浓且非常纯的丙烯。尽管该补给中富集丙烯，但惰性物质，例如丙烷和氮，或轻质化合物如氢积聚在循环物流中，从而显著降低了聚合设备的生产率。为了降低这些惰性物质或轻质化合物的浓度，在循环回路中定期吹扫这些物质。换句话说，所述循环回路中部分物流被送入单体回收单元或火炬燃烧器。这种吹扫操作具有降低聚合方法效益的缺点，因为或者需要附加处理单元专门用于丙烯回收，或者让丙烯在燃烧器中损失掉。为了减少这些损失，专利 US-B1-6 271 319 建议使用允许相对丙烷选择渗透丙烯的膜处理循环物流。这样，所述膜用于获得 1) 富含丙烷的保留物，其可因此从循环回路中取出，和 2) 可再循环到聚合反应器的富含丙烯的渗透物。因此，与现有技术相比，丙烯损失可受到限制并且所述聚合方法的生产率得到提高。这种解决方法的缺点在于 US-B1-6 271 319 描述的膜由选自聚酰亚胺、聚苯醚和全氟代聚合物的材料组成，他们可少量渗透丙烯。因此，在给定的膜安装表面积上，丙烯回收率仍然较低。

[0008] 本发明的目的在于提供一种通过渗透，尤其在丙烯聚合单元中，改善丙烯 / 丙烷分离的方法。

[0009] 本发明的进一步目的在于提供一种在丙烯聚合单元中通过渗透改善丙烯 / 丙烷分离以提高聚丙烯生产率的方法。

[0010] 对于该目的，本发明涉及一种用于处理至少包含丙烯和丙烷的气体混合物以使丙烯与丙烷分离的方法，其中所述气体混合物与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触以获得富含丙烯的渗透物和富含丙烷的保留物，特征在于利用吹扫气体降低膜中渗透物的丙烯浓度。

[0011] 本发明进一步涉及一种聚丙烯聚合方法，其中包括下述步骤：

[0012] a) 聚合丙烯，

[0013] b) 回收来自步骤 a) 且至少包含聚丙烯、丙烷、丙烯和氢的物流，

[0014] c) 处理来自步骤 b) 的物流以产生至少包含聚丙烯的固态物和至少包含丙烷和丙烯的气态物流，

[0015] d) 处理至少部分来自步骤 c) 的气态物流 (1) 以使丙烯与丙烷分离，其中至少部分来自步骤 c) 的至少包含丙烷和丙烯的气态物流 (1) 与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触以获得富含丙烯的渗透物 (2) 和富含丙烷的保留物 (3)，利用第一种吹扫气体

(4) 降低膜中渗透物的丙烯浓度,

[0016] e) 将从膜 (M1) 流出的富含丙烯的渗透物循环到聚合步骤; 其中, 在来自步骤 c) 的至少包含丙烷和丙烯的气态物流 (1) 与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触的步骤之前, 该气态物流 (1) 与相对丙烷和丙烯选择性渗透氢的膜 (M2) 接触以获得富含氢的渗透物 (5) 和富含丙烷与丙烯的保留物 (6)。

[0017] 通过阅读下述说明, 本发明的其它特点和优点是显而易见的。本发明的形式和实施方式以非限定实例的方式提供, 并借助附图说明, 其中:

[0018] - 图 1 是本发明方法的示意图,

[0019] - 图 2 是本发明方法一个具体实施方式的示意图。

[0020] 因此本发明首先涉及一种用于处理至少包含丙烯和丙烷的气体混合物以将丙烯与丙烷分离的方法, 其中所述气体混合物与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触以获得富含丙烯的渗透物和富含丙烷的保留物, 特征在于利用吹扫气体降低膜中渗透物的丙烯浓度。本发明方法涉及至少包含丙烯和丙烷的气体混合物的处理。这两种化合物在所述混合物中的比例是可变的并且一般为: 丙烷 5 重量% - 25 重量%, 丙烯 75 重量% - 95 重量%。该气体混合物可包含其它化合物如氢、氮, 比例分别在 10 重量% 和 15 重量% 范围内。来自所述聚合反应或丙烯回收单元的这种气体混合物一般具有 10 巴 - 45 巴的压力。丙烯和丙烷从所述气体混合物的分离一般通过渗透方法实现, 也就是使所述气体混合物与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触。为了保证这种在所述两种化合物之间的选择性, 膜 (M1) 优选由选自聚酰亚胺和全氟代聚合物的材料组成。丙烯优选穿过膜并在低压侧回收形成的富含丙烯的渗透物, 就是说, 其具有的丙烯浓度高于所处理的气体混合物。丙烷优选保留在所述膜的高压侧并形成富含丙烷的保留物, 也就是, 其具有的丙烷浓度高于所处理的气体混合物。根据本发明的主要特征, 膜中渗透物的丙烯浓度通过吹扫气体与该膜低压侧 (渗透侧) 接触降低。吹扫气体一般以与所处理的气体混合物供给方向相反的流体方向引入。吹扫气体用于提高所述膜任何一侧的丙烯的分压梯度并因此改善该膜的生产率。所述吹扫气体不包含任何丙烯且优选是乙烯。

[0021] 本发明方法可特别在聚丙烯聚合过程中实施; 在这种情况下, 吹扫气体有利地是包含乙烯的气体 (具有例如超过 99% 的纯度), 特别是在乙烯在所述聚丙烯共聚反应中用作共聚单体的情况下。这种特殊实施方案在确保所述单体、丙烯和共聚单体、聚合反应器上游预混合的同时还用于改善丙烯 / 丙烷分离效率。

[0022] 根据本发明方法的具体实施方式, 当要处理的气体混合物还包含氢时, 在使该气体混合物与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触的步骤之前, 所述气体混合物可与相对丙烷和丙烯选择性渗透氢的膜 (M2) 接触以获得富含氢的渗透物和富含丙烷与丙烯的保留物。当要处理的气体混合物以不可忽略的量包含氢时, 例如氢浓度高于 2 重量%, 推荐使用该具体实施方式。进行选择性渗透氢的膜 (M2) 一般由选自聚酰胺或聚酰亚胺的材料组成。优选地, 膜 (M2) 为形成渗透模块的集束中空纤维形式。根据该具体实施方式的优选应用, 在进行选择性渗透氢的膜 (M2) 的渗透物侧的氢浓度利用吹扫气体降低。在膜 (M2) 中渗透物中的氢浓度通过使吹扫气体、优选氮气或其它任何不含氢的物流与该膜 (M2) 的低压侧 (渗透物侧) 接触降低。所述吹扫气体一般以与所处理气体混合物供给方向相反的方向引入。所述吹扫气体用于提高膜 (M2) 任一侧的氢分压梯度并相应改善膜的产率。该

具体实施方式（膜 M1 与膜 M2 组合）用于将丙烷与氢从气体混合物中取出，同时使氢的损耗降低。

- [0023] 本发明进一步涉及一种丙烯聚合方法，其中包括下述步骤：
- [0024] a) 聚合丙烯，
- [0025] b) 回收来自步骤 a) 且至少包含聚丙烯、丙烷和丙烯的物流，
- [0026] c) 处理来自步骤 b) 的物流以产生至少包含聚丙烯的固态物和至少包含丙烷和丙烯的气态物，
- [0027] d) 处理来自步骤 b) 或来自丙烯回收部分的气态物流以将丙烯与丙烷分离，其中气态混合物 (1) 与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触以获得富含丙烯的渗透物 (2) 和富含丙烷的保留物 (3)，特征在于膜中渗透物的丙烯浓度利用吹扫气体稀释，
- [0028] e) 将从相对丙烷选择性渗透丙烯的膜 (M1) 引出的富含丙烯的渗透物 (3) 循环到聚合步骤 a)。
- [0029] 根据这种聚合方法，聚合反应器的排出物一般在冷却或冷凝步骤 b) 处理。气相至少包含丙烯和丙烷，并且然后通过先前定义的处理方法并可能通过其优选和具体实施方式处理。
- [0030] 因此：
- [0031] - 膜 (M1) 可由选自聚酰亚胺和全氟代聚合物的材料组成，
- [0032] - 第一种吹扫气体 (4) 可以是包含乙烯的气体或其它任何不包含丙烯的物流，
- [0033] - 来自步骤 c) 的或来自丙烯回收部分的气体物流 (1) 可进一步包含氢，并且，在使气体物流 (1) 与相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 接触的步骤中，气体流出物 (1) 可与相对丙烷和丙烯选择性渗透氢的膜 (M2) 接触以获得富含氢的渗透物 (5) 和富含丙烷与丙烯的保留物 (6)，
- [0034] - 进行选择性渗透氢的膜 (M2) 可由选自聚酰胺或聚酰亚胺的材料组成，
- [0035] - 进行选择性渗透氢的膜 (M2) 中渗透物的氢浓度可利用第二种吹扫气体 (7) 降低，
- [0036] - 在选择性渗透氢过程中使用的第二种吹扫气体 (7) 可以是包含氮的气体，或其它任何不包含氢的物流。
- [0037] 根据具体实施方式，步骤 a) 可以是聚丙烯的共聚反应步骤。在这种情况下，第一种吹扫气体 (4) 有利地是包含乙烯的气体。
- [0038] 根据本发明的另一具体实施方式，来自步骤 c) 的物流 (1) 可以与来自聚丙烯共聚反应连续系列步骤 a') 的气态物流 (1') 混合，接着是回收来自步骤 a') 且至少包含聚丙烯、丙烷和丙烯的物流的步骤 b')，然后是处理来自步骤 b') 的物流的步骤 c') 以产生至少包含聚丙烯的固态物和至少包含丙烷和丙烯的气态物 (1')。该实施方式适用于丙烯共聚方法。这样，膜 (M1) 可以处理至少两种气态物流 (1) 和 (1') 的混合物，其中所述的气态物流一方面来自丙烯均聚单元，另一方面来自丙烯共聚单元。由该膜引出的渗透物 (3) 可然后循环到丙烯共聚步骤。
- [0039] 与丙烯分离的丙烷一般从该方法中移出并送入该方法的燃气网络或火炬燃烧器。
- [0040] 在膜 (M1) 渗透物侧回收的丙烯在引入到共聚单元之前，一般通过现有的压缩机或通过新的压缩机再压缩。

[0041] 图 1 和图 2 说明了本发明方法的实施,特别是所述膜的功能。图 1 说明了相对丙烷进行选择性渗透丙烯的膜 (M1) 的功能。至少包含丙烯和丙烷和可能的氢和 / 或氮的气体混合物 (1) 被引入到膜 (M1) 压力较高侧。压力低于气体混合物 (1) 的第一种吹扫气体 (4) 与气体混合物 (1) 相逆地在膜的渗透物侧引入。下列化合物自所述膜引出:

[0042] - 一方面,从压力较高侧引出与气体混合物 (1) 相比富含丙烷的保留物 (2),

[0043] - 另一方面,在压力较低侧引出与气体混合物 (1) 相比富含丙烯的渗透物 (3)。

[0044] 图 2 说明了从包含丙烯、丙烷和氢的气体混合物渗透丙烷和氢的膜 (M1) 和膜 (M2) 的功能。至少包含丙烯、氢和丙烷的气体混合物 (1) 和 / 或 (1') 被引入到膜 (M1) 压力较高侧。压力低于气体混合物 (1) 的第二种吹扫气体 (7) 与气体混合物 (1) 相逆地在使该膜的渗透物侧引入。下列化合物从膜 (M2) 引出:

[0045] - 一方面,从压力较高侧引出与气体混合物 (1) 相比富含丙烷和丙烯的保留物 (6),

[0046] - 另一方面,在压力较低侧引出与气体混合物 (1) 相比富含氢的渗透物 (3)。

[0047] 然后使膜 (M2) 的保留物 (6) 与膜 (M1) 接触,具体是在膜 (M1) 的压力较高侧引入。压力低于保留物 (6) 的第一种吹扫气体 (4) 与膜 (M2) 保留物 (6) 方向相反地在膜 (M1) 的渗透物侧引入。下列化合物从膜 (M1) 流出:

[0048] - 一方面,从压力较高侧引出与气体混合物 (1) 和膜 (M2) 的保留物 (6) 相比富含丙烷的保留物 (2),

[0049] - 另一方面,从压力较低侧引出与气体混合物 (1) 和膜 (M2) 的保留物 (6) 相比富含丙烯的渗透物 (3)。

[0050] 已经表明,丙烷的脱除增强催化剂的活性并可以提高丙烯生产设备的生产率。因而,本发明使得有可能在减少丙烯损耗的同时将齐格勒 - 纳塔催化剂的生产率提高 0.5-2%,这相当于额外增加了聚丙烯树脂的生产量(对于生产能力为 250 千吨 / 年的聚丙烯生产单元,可增加约 2500 吨树脂)。

[0051] 实施本发明的方法还具有能够通过控制吹扫气体速率来控制丙烯回收率的优点,而在现有技术的膜方法中,相对于给定的渗透压力,回收速率取决于所安装膜的表面积。

[0052] 所述吹扫气体还用来解决膜老化的问题(使其具有较长的使用寿命)。

[0053] 本发明所述具体实施方案的优点在于:在通过渗透改善丙烯 / 丙烷分离效率的同时还可以分离氢。

[0054] 使用富含乙烯的吹扫气体或丙烯共聚单体可以改善丙烯 / 丙烷分离效率,同时确保单体(丙烯)与乙烯或单体(丙烯)与共聚反应器上游共聚单体预混合。

实施例

[0055] 使用具有膜表面积 470m^2 的聚酰亚胺薄膜模件实施本发明方法,能够将存在于包含 76 体积%丙烯和 24 体积%丙烷的混合气体中的丙烯回收 84%。所用的吹扫气体包含 100% 乙烯。所述方法的特征等详细情况示于下面的表 1。

[0056] 表 1:使用吹扫气体(乙烯)通过膜分离丙烯 / 丙烷

[0057]

	引入膜的气体	吹扫气体	渗透物	剩余物
	组成 (摩尔 %)			
氢	0	0	0	0
乙烯	0	100	56.4	0.6
丙烯	76	0	40.2	39
丙烷	24	0	3.4	60.4
	摩尔流量 (Nm ³ /h)			
氢	0	0	0	0
乙烯	0	133	133.03	0.25
丙烯	112.48	0	94.85	17.55
丙烷	35.52	0	8.12	27.19
摩尔重量 (g/mol)	42.6	28	34.2	43.2
通过量 (kg/h)	281.1	166.2	360.3	86.8
通过量 (Nm ³ /h)	148	133	236	45
压力 (巴-绝对)	19	19	3.8	19
温度 (℃)	148	148	90	90

[0058] 与此相比,如下面的表 2 所示,依照现有技术使用相同膜、不使用吹扫气体进行的渗透方法,仅能够回收 71% 的存在于相同气体混合物中丙烯。

[0059] 表 2 :未使用吹扫气体通过膜分离丙烯 / 丙烷

[0060]

引入膜的 气体	吹扫气体	渗透物	剩余物
组成 (摩尔 %)			
氢	0	0	0
乙烯	0	100	56.4
丙烯	76	0	40.2
丙烷	24	0	3.4
摩尔流量 (Nm ³ /h)			
氢	0	0	0
乙烯	0	133	133.03
丙烯	112.48	0	94.85
丙烷	35.52	0	8.12
摩尔重量 (g/mol)	42.6	28	34.2
通过量 (kg/h)	281.1	166.2	360.3
通过量 (Nm ³ /h)	148	133	236
压力 (巴-绝对)	19	19	3.8
温度 (℃)	148	148	90

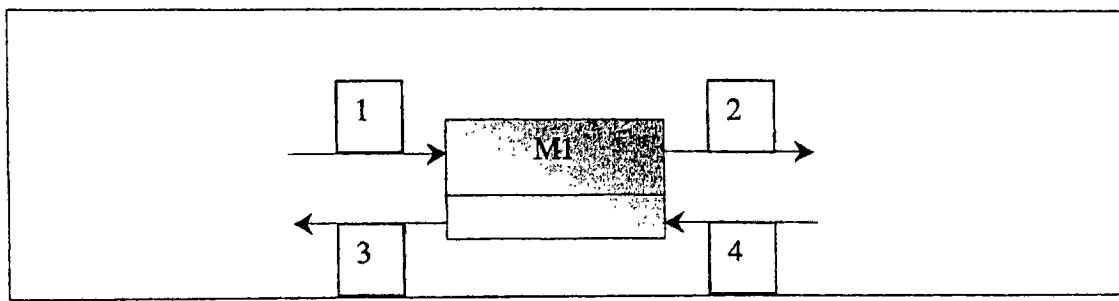


图 1

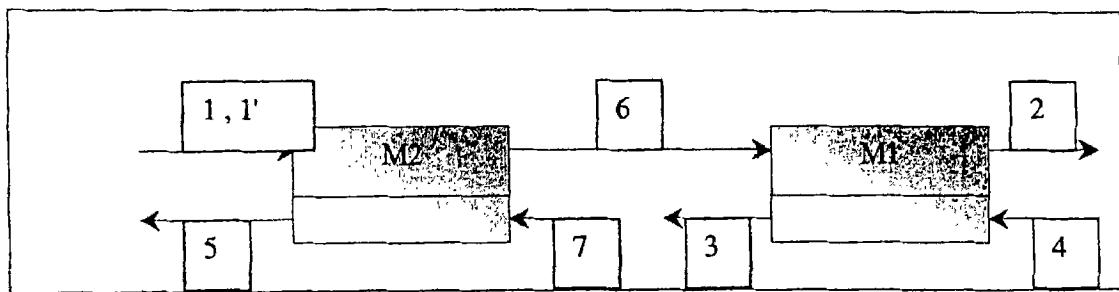


图 2