

换热器 E5210,再进入异构化反应器 R5202A/B 进行异构化反应,异构化反应液送入产品精制塔 T5203,从侧线采出异戊烯产品,塔釜物料送贮罐 V5206。

1.2 反应器和催化剂

反应器为 38 根 2 m 长,单管尺寸为 $\phi 57 \text{ mm} \times 3\ 500 \text{ mm}$ 钢管组成的列管式反应器。管间通入低温水来移除反应热量,以控制催化剂床层温度。本批共装填催化剂 140 L,约为 110 kg。

1.3 原料

TAME 醚解产物在 T5202 水洗塔经水洗脱除甲醇后得到粗异戊烯进入贮罐 V5214,该物料组成与 TAME 醚解催化剂性能及反应工艺条件有关。由于本批次醚裂解催化剂活性较为理想,未转化的 TAME 较少,TAME 醚裂解转化率在 99.8% 以上,选择性在 99% 以上。在求取各组分的平均值后,典型的醚解后 IA 原料组成见表 1。

表 1 典型的醚解水洗后 IA 原料组成 %

组分	3M1B	异戊烷	正戊烯	2M1B	正戊烷
质量分数	0.017	0.012	0.008	25.156	0.016
组分	异戊二烯	2-反戊烯	2-顺戊烯	2M2B	其他碳五
质量分数	0.034	0.024	0.022	73.776	0.088
组分	叔戊醇	其他醚类	TAME	其他戊醇	重组分
质量分数	0.017	0.431	0.319	0.004	0.075

2 装置运行

2.1 异构化反应单元的运行

典型的异构化反应条件见表 2。

表 2 典型的异构化反应工艺条

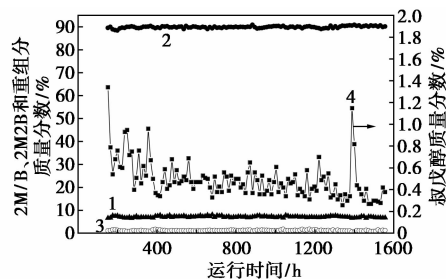
反应条件	入口温/度/°C	上部温/度/°C	中部温/度/°C	下部温/度/°C	PIC-5206/MPa	进料量/(kg·h ⁻¹)
平均值	25.2	24.7	25.2	25.1	0.42	1482.7

在运行期间,通过控制反应温度和 TAA 加入量,使得异构化反应液中 2M2B 含量平均值达到 89.87%,而主要副产物重组分的质量分数只有 0.49%,并且在有效降低二聚副反应后,催化剂床层温度极易控制,始终保持在稳定状态。表 3 是典型的异构化反应液组成。

表 3 典型的异构化反应液组成 %

组分	3M1B	异戊烷	正戊烯	2M1B	正戊烷
质量分数	0.022	0.010	0.011	7.175	0.009
组分	异戊二烯	2-反戊烯	2-顺戊烯	2M2B	其他碳五
质量分数	0.021	0.029	0.022	89.871	0.049
组分	叔戊醇	其他醚类	TAME	其他戊醇	重组分
质量分数	1.218	0.614	0.414	0.001	0.49

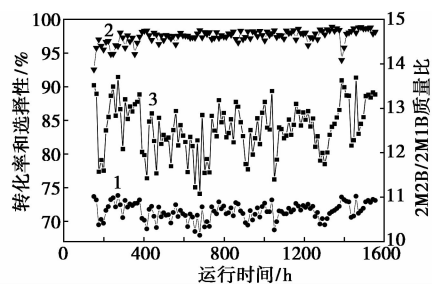
图 2 是异构化反应液组成与运行时间的关系曲线。从图 2 数据可以看出,反应液中 2M1B、2M2B 和重组分质量分数平均值依次为 7.18%、89.87% 和 0.49%。在运行期间,由于较好地控制了 TAA 加入量和反应温度,使得异构化反应液的组成波动区域较窄,各组分组成相对稳定。在将异构化反应液中 2M2B 有效提高至 89.87% 后,利用 2M2B 与 2M1B 的沸点差,可以较为方便地通过精馏得到 2M2B 质量分数在 94% 以上的异戊烯产品。



质量分数:1—2M1B;2—2M2B;3—叔戊醇;4—重组分

图 2 异构化反应的稳定性

图 3 是异构化反应的反应指标。2M1B 平均转化率为 71.48%,2M2B 平均选择性为 97.49%,产品中 2M2B 与 2M1B 质量比平均值为 12.53。异构化反应器平均进口温度为 24.75°C,热点温度为 25.3°C,催化剂床层温升为 0.56°C,催化剂床层温度波动不显著。由此可以说明,通过加入 TAA 后,有效降低了二聚副反应后,催化剂床层温度极易控制,始终保持在稳定状态。



1—2M1B 转化率;2—2M2B 选择性;3—2M2B/2M1B 质量比

图 3 异构化反应指标

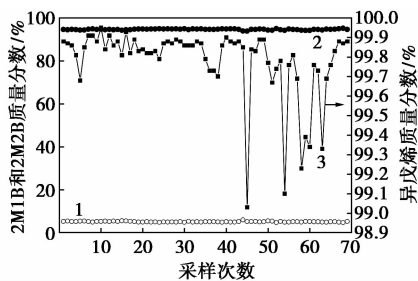
2.2 T5203 精馏塔运行结果

T5203 精馏塔塔径为 800 mm,总高度 31 937 mm (其中裙座高 6 000 mm),M500Y 填料高度自上而下依次为 3 300 mm/2 900 mm/出料口/1 000 mm/进料口/2 400 mm/2 400 mm。如 M500Y 填料的 NTSM 以 3.5 块计,则塔的理论板数 42 块,其中精馏段为 25.2 块,提馏段为 16.8 块,进料口位置在 25.2 块,侧线出料口位置在 21.7 块处。实际精馏

塔的理论塔板数比计算值多出 2 块,这对提高异戊烯产品的 2M2B 质量分数同样有益。表 4 为 T5203 塔运行参数。图 4 是 2012 年 5 月异戊烯产品的组成。图 5 和图 6 是异戊烯产品中含氧杂质的质量分数。

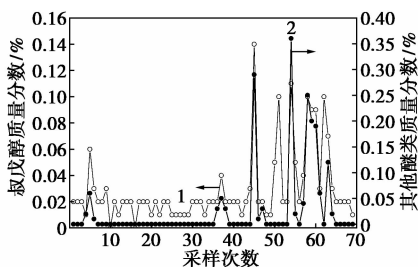
表 4 T-5203 塔 2012 年 5 月运行参数

日期	进料/ (kg·h ⁻¹)	回流量/ (kg·h ⁻¹)	侧采出/ (kg·h ⁻¹)	顶温/ ℃	釜温/ ℃	灵敏 点/ ℃
2012-05-1~10	1768.1	3344.5	1179.9	57.57	117.8	118.1
2012-05-11~20	1760.2	3401.8	1266.9	57.25	117.6	117.3
2012-05-21~31	1855.3	3458.2	1368.9	57.65	117.9	117.8



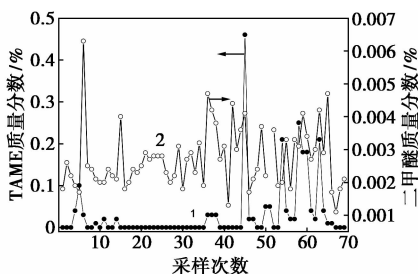
1—2M1B;2—2M2B;3—异戊烯

图 4 2012 年 5 月异戊烯产品的组成



1—叔戊醇;2—其他酯类

图 5 2012 年 5 月异戊烯产品中微量含氧杂质的质量分数



1—TAME;2—二甲醚

图 6 2012 年 5 月异戊烯产品中微量含氧杂质的质量分数

表 5 是 2012 年 5 月异戊烯产品组成。从现有异戊烯装置来看,通过优化异构化反应和 T5203 精馏塔,异戊烯产品中含氧微量杂质的质量分数可以

得到有效降低。异戊烯产品中,2M2B 质量分数在 94.66%,异戊烯质量分数在 99.78%,含氧微量杂质总质量分数≤0.1%。该产品经下游应用,可以满足用作生产农药、抗氧化剂和香料的原料使用。使异戊烯产品从之前的农药和抗氧化剂应用领域扩展到农药、抗氧化剂和香料领域。

表 5 异戊烯产品组成

项目	2M1B	2M2B	异戊烯	叔戊醇
质量分数	5.128	94.661	99.781	0.029
项目	其他酯类	TAME	二甲醚	甲醇
质量分数	0.026	0.031	0.003	≤0.001

3 结论

(1)异构化单元运行情况良好。在异构化原料中加入 TAA 后,降低了磺酸基阳离子交换树脂催化剂表面的酸性,提高了催化剂对 2M1B 的吸附选择性,可以有效降低 2M1B 二聚反应速率,达到提高目标产物选择性的目的,并使异构化反应平稳进行,易于控制。2M1B 平均转化率为 71.48%,2M2B 平均选择性为 97.49%,产品中 2M2B 与 2M1B 质量比平均值为 12.53。

(2)通过优化异构化反应和 T5203 精馏塔操作参数,异戊烯产品中含氧微量杂质的质量分数可以得到有效降低。异戊烯产品中,2M2B 质量分数在 94.66%,异戊烯质量分数在 99.78%,含氧微量杂质总质量分数≤0.1%。

(3)高品质异戊烯产品经下游应用,可以满足用作生产农药、抗氧化剂和香料的原料使用。使异戊烯产品从之前的农药和抗氧化剂应用领域扩展到农药、抗氧化剂和香料领域。应用领域得到拓展,销售市场得以扩大。

参考文献

[1] 范存良,张蕊. 异戊烯的醚化工艺[J]. 精细石油化工,2009,26(6):37-39.
 [2] 范存良,张蕊,沈霁,等. 甲基叔戊基醚裂解催化剂表征及其催化性能的研究[J]. 石油化工,2005,34(5):450-453.
 [3] 谢家明,徐泽辉. 甲基叔戊基醚裂解催化剂的催化性能[J]. 现代化工,2006,26(1):51-54,56.
 [4] Xu Zehui, Xia Ronghui, Guo Shizhuo, et al. Improvement of isomerization process of crude isoamylene with tertiary-amyl-alcohol Addition[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(5): 761-766.
 [5] 徐泽辉,叶军明,瞿卫国,等. 叔丁醇对异丁烯二聚反应选择性的影响[J]. 化学反应工艺与工程,2007,23(2):152-156. ■