

吸附强化异构反应过程分析

王德华

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 提出以吸附强化可逆异构反应的变压循环过程, 构建了平衡条件下的模型, 考虑了线性和扩展 Langmuir 两种类型的吸附等温线。根据模型计算反应所能达到的转化率, 结果表明脱附物料中反应物的转化率显著高于反应平衡转化率。考察了脱附物料转化率的变化规律, 当采用线性吸附等温线时, 只有选择性系数、吸附压力和脱附压力的取值对转化率有影响; 脱附物料转化率随选择性系数增大而增大, 极限值为 1; 脱附物料转化率随吸附压力增大而增大, 极限值为 $\alpha_{B/A}K_p/(1 + \alpha_{B/A}K_p)$ 。当采用扩展 Langmuir 等温线时, 饱和吸附量 Q_m 的取值不影响脱附物料转化率, 而 Langmuir 常数 b_B 的取值对其有影响。此外还分析了气相与吸附相物料相对比例、脱附过程逆向反应对强化效果的影响。

关键词: 化学反应器; 吸附; 异构反应; 变压吸附; 模型; 转化率

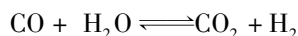
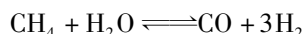
中图分类号: TQ032; TQ028 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.03.006

引言

对于可逆反应过程, 通过增加反应物浓度或减少产物浓度, 可以使平衡向正反应方向移动。将反应与分离过程耦合在一起, 将反应产物不断移出反应进行的区域, 可以提高反应转化率, 减少循环物料量, 显著降低设备投资和操作费用^[1]。将反应与蒸馏耦合在一起即为反应精馏过程。反应精馏过程在工业上得到较为广泛的应用^[2-3], 但也受到一些条件的限制, 如产物与反应物的挥发度要有较大的差别, 反应和精馏过程的适宜温度区间要相匹配等。在反应区域内设置膜以除去反应产物的这一类反应过程有非常多的潜在应用, 并有大量的研究报道^[4-5], 但膜的价格、稳定性和低通量阻碍了膜反应器的应用^[6]。

吸附分离是利用吸附剂对特定组分的选择吸附特性来实现不同组分间的分离, 尤其是沸点相近的组分。模拟移动床吸附分离和变压吸附在工业上都有重要的应用^[7-8]。模拟移动床反应器通常应用于液相反应过程, 可以同时实现反应物转化和产品分离的目标, 在精细化工和生物化工领域受到关注, 研究较多的有酯化和醚化反应。变压吸附可以与气相反应过程相结合。Vaporciyan 等^[9]提出在同一反应

器中装填催化剂和吸附剂进行变压循环, 同时进行反应和分离过程。研究最多又最具应用价值的吸附强化反应过程是水蒸气重整制氢^[10-12]。以甲烷蒸汽重整过程为例, 进行的反应为



在反应器中装填蒸汽甲烷重整催化剂和专用的 CO_2 化学吸附剂, 吸附剂吸附 CO_2 , 促进反应向产生 H_2 方向移动, 过程包括压力的周期变化和吸附剂的蒸汽再生。采用此方法甲烷转化率可超过平衡限制, 能直接获得纯度超过 95% 的氢气。与此反应相似, $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ 型的一类反应都可能与变压吸附过程耦合, 其中 C 为目标产品, D 可被吸附剂优先吸附, 将催化剂和对 D 有选择性的吸附剂放置在同一反应器中同时进行反应和吸附过程, 随着 D 被吸附, 反应正向进行, 反应物 A 和 B 的转化率提高。

对于 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ 型的可逆异构反应, 则无法利用上述过程提高特定组分的转化率。二甲苯异构反应 $\text{OX} \rightleftharpoons \text{MX} \rightleftharpoons \text{PX}$ 在工业上具有重要价值。对二甲苯(PX)是重要的基础化工原料, 全球 PX 产能超过 46 Mt/a^[13]。PX 主要从混合二甲苯中分离得到, 余下的物料需要通过异构化反应生成 PX。由于热力学平衡限制, 反应得到的混合二甲苯中的 PX 在 3 种二甲苯异构体中的归一浓度不超过 24%, 有大量的物料在 PX 分离单元和异构化单元之间循环^[14]。针对从混合二甲苯中优先吸附 PX 的吸附剂已经有

收稿日期: 2018-01-12

作者: 男, 1975 年生, 高级工程师

E-mail: wangdh.ripp@sinopec.com

大量的研究和应用,如果将吸附与此反应相结合,提高此异构化反应的转化率,则装置的规模和能耗都将大幅度降低,带来巨大经济效益。因此,研究提高异构化反应过程转化率的方法具有重要的实际意义和价值。

本文以提高反应物的转化率为主要目标,考察了吸附强化异构反应过程(SEIRP)。考虑了线性和扩展 Langmuir 两种类型的吸附等温线,计算了不同反应和吸附参数条件下吸附对反应过程的强化效果。

1 可强化异构反应的变压循环过程

目前文献中报道的吸附强化反应过程通常都是在一个同时装填了催化剂和吸附剂的反应器内进行,反应器内的催化剂和吸附剂可以是混合装填,也可以在不同的区域有不同的分布。催化剂催化 $A + B \rightleftharpoons C + D$ 型的反应,吸附剂优先吸附产物 D。操作中至少要有个进料并产出产品的步骤和一个吸附剂再生的过程,参见图 1。步骤 1 中原料(A 和 B)进入反应器并发生反应,产物 D 被吸附,产物 C 作为产品离开反应器。步骤 2 中在较低压力下产物 D 解吸离开反应器,或者引入吹扫气体,产物 D 解吸并离开反应器。操作中通常还可以设置一些吹扫和加压步骤,目的在于提高产品的纯度和收率。在合适的条件下通过此过程可以直接获得很高纯度的目标产品,并且反应物的转化率也大大高于平衡转化率。通常设置多个反应器分别进行不同的步骤,使整个过程得以连续进行。

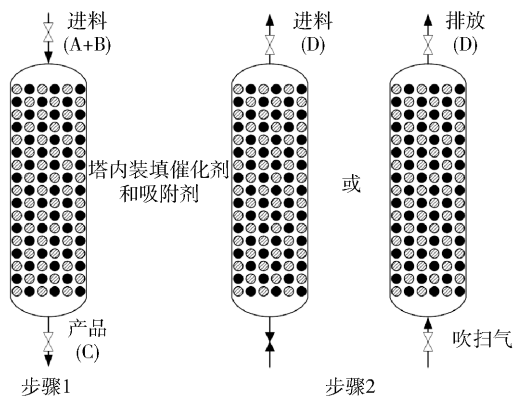


图 1 吸附强化反应过程

Fig. 1 Sorption-enhanced reaction process

考虑 $A \rightleftharpoons B$ 型的可逆异构反应,若通过上述过程进行此反应,所装填吸附剂优先吸附产物 B,则在图 1 所示步骤 1 的产品中只能获得 A 和 B 的混合物,并且其中 B 的摩尔分数不会超过反应达到平

衡时物料中 B 的摩尔分数。B 在步骤 2 中被脱附下来,在合适的条件下,排出的脱附物中 B 的摩尔分数可能高于反应达到平衡时物料中 B 的摩尔分数,这是一种有利的效果。基于此,改变图 1 的过程,在步骤 1 只进料不采出产品,在步骤 2 将脱附物作为产品,改变后的过程见图 2。步骤 1 中原料 A 进入反应器并发生反应,产物 B 被吸附,没有物料离开反应器。步骤 2 降低压力,产物 B 解吸,与未反应完全的 A 一起离开反应器。图 2 步骤 2 中产品采出的位置只是一个示意,实际上既可以在进料端,也可以如图所示在进料相对的一端,或者是其他位置,这需要考虑其对反应强化的效果,经过优化后确定。

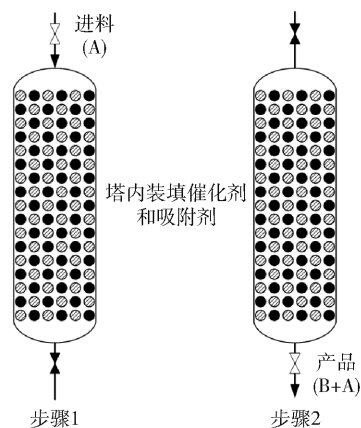


图 2 吸附强化异构反应过程

Fig. 2 Sorption-enhanced isomerization reaction process

改变后的吸附强化反应过程适合于异构反应,可能获得提高反应物转化率、增加产品中目标产物摩尔分数的效果。需要指出的是,此过程中有两个因素可能会显著降低这种强化效果:①反应器内催化剂和吸附剂之外的空间容纳气相物料,其中 B 的摩尔分数不会超过反应达到平衡时物料中 B 的摩尔分数,这部分物料与脱附物混合会降低采出产品中目标产物 B 的摩尔分数;②步骤 2 脱附过程中,当脱附物料中 B 的摩尔分数高于反应达到平衡时物料中 B 的摩尔分数,物料与催化剂接触,反应会逆向进行,抵消部分强化效果,因此对于反应速度很快的过程,不适合用这种方法进行强化。

2 模型和计算

为了定量研究吸附强化可逆异构反应的效果,构建了过程的模型,并通过一些假设尽量简化模型。以下分别从反应器、反应、吸附、操作等方面描述和说明此模型。

不考虑反应器的具体结构,当作全混釜处理,催化剂和吸附剂均匀混合,均一分布于反应器内。设置催化剂质量分数 w_{cat} 为催化剂质量除以催化剂和吸附剂的总质量,则吸附剂质量分数为 $1 - w_{\text{cat}}$ 。另一个与反应器有关的参数是常压下气相物质的量 (n_v),即在所给定的温度和常压下单位质量的催化剂和吸附剂所占据空间中容纳的气相的物质的量,在吸附压力下气相的物质的量 n_{ad} 可以根据吸附压力计算得到,此参数用于估算反应器内催化剂和吸附剂之外的空间容纳气相物料对强化效果的影响。

考虑可逆异构反应 $A \rightleftharpoons B$, 其中 A 为反应物, B 为产物, 给定在特定反应温度下反应平衡常数 K_p , $K_p = p_B/p_A$, K_p 越大则反应进行得越完全。假设反应为一级反应, 给定正反应速率常数 k_A 。

关于吸附剂, 考虑两种类型的吸附等温线: 线性等温线和扩展 Langmuir 等温线。对于线性等温线, 给定 B 组分 Henry 系数 H_B , 有 $Q_B = G_{\text{ads}} H_B p_B$ 。给定吸附剂对 B 和 A 组分的选择性系数 $\alpha_{B/A}$, 定义为 $\alpha_{B/A} = (Q_B/Q_A)/(p_B/p_A)$, 对于线性等温线有 $\alpha_{B/A} = H_B/H_A$ 。对于扩展 Langmuir 等温线, 给定饱和和吸附容量 Q_m 和 B 组分 Langmuir 常数 b_B , 有 $Q_B = G_{\text{ads}} Q_m b_B p_B / (1 + b_A p_A + b_B p_B)$, 对于 Langmuir 等温线有 $\alpha_{B/A} = b_B/b_A$ 。

操作过程考虑如图 2 所示的只有两个步骤的最简过程。步骤 1 在吸附压力 (p_{ad}) 下进行, 步骤 2 在脱附压力 (p_{de}) 下进行; 假设脱附是在常压下进行, 则 p_{de} 取值 10^5 Pa。假设整个过程在相同温度下进行。

步骤 1 结束时假设反应和吸附过程都达到平衡, 由给定的反应平衡常数和压力可以计算出气相两组分分压, 再由吸附等温线参数可以计算得到吸附相组成。在步骤 2 结束时认为吸附达到平衡, 且假设气相中两组分分压之比与脱附下来的两组分的物质的量之比相等, 可以计算得到脱附下来的两组分的物质的量。

计算获得两组分混合物料中 B 组分的摩尔分数, 在以 A 为进料, 无其他副反应时, 此值等于 A 的转化率, 记为 X , 作为吸附对反应过程强化效果的指标, 将其与反应达到平衡时物料中 B 组分的摩尔分数 (即平衡转化率 X_{eq}) 相比较。

3 结果与讨论

3.1 吸附强化异构反应过程可能达到的强化效果

本节不考虑反应器内催化剂和吸附剂之外的空

间所容纳气相物料的影响, 也不考虑脱附过程中逆向反应的影响, 只考察吸附强化异构反应过程中脱附物料组成及其影响因素, 这反映了此过程所能达到的最佳强化效果。

首先考察线性等温线下的情况。计算发现影响强化效果的只有选择性系数 $\alpha_{B/A}$ 和吸附压力 p_{ad} 。给定不同的 K_p , 计算出平衡转化率 X_{eq} 和脱附物料的转化率 X_{de} , 绘于图 3。

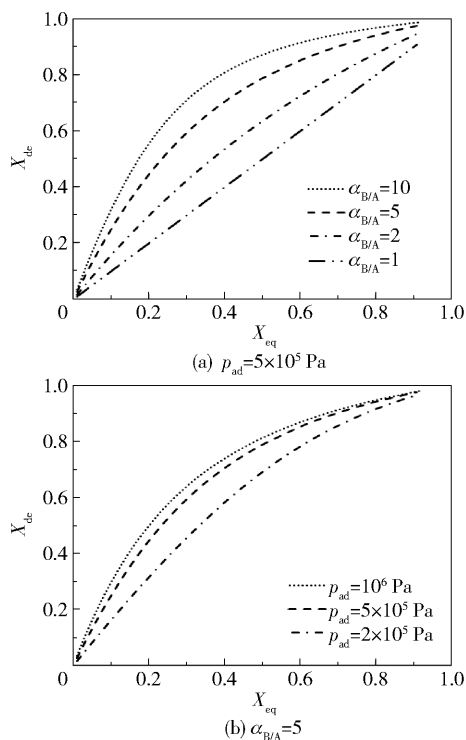


图3 吸附强化异构反应过程脱附物料转化率与平衡转化率的比较 ($p_{\text{de}} = 10^5$ Pa, 线性等温线)

Fig.3 Comparisons of the SEIRP conversion and equilibrium conversion ($p_{\text{de}} = 10^5$ Pa, linear isotherm)

由图 3 可以看到吸附强化异构反应过程脱附物料的转化率显著高于平衡转化率, 并且随着选择性系数和吸附压力的提高而提高。固定 K_p , 分别改变选择性系数 $\alpha_{B/A}$ 和吸附压力 p_{ad} , 计算 X_{de} , 结果绘于图 4 中。

由图 4 可以看到随着选择性系数的提高, 脱附物料的转化率不断提高, 通过计算可知其极限值为 1。随着吸附压力的提高, 脱附物料的转化率不断提高, 其极限值为 $\alpha_{B/A} K_p / (1 + \alpha_{B/A} K_p)$, 当 $\alpha_{B/A} = 5$ 、 $K_p = 0.25$ 时, 此值等于 $5/9$ 。

由于线性等温线通常在一定压力范围内适用, 为此引入适用范围更广的扩展 Langmuir 等温线。在线性等温线条件下, H_B 的不同取值不影响 X_{de} 的

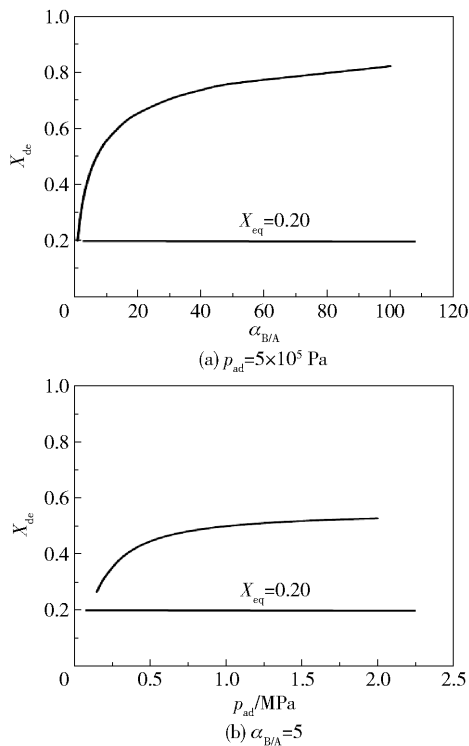


图4 选择性系数和吸附压力对 X_{de} 的影响 ($K_p = 0.25$, $p_{de} = 10^5$ Pa, 线性等温线)

Fig. 4 Effect of selectivity and adsorption pressure on the SEIRP conversion ($K_p = 0.25$, $p_{de} = 10^5$ Pa, linear isotherm)

计算结果,采用 Langmuir 等温线时, Q_m 的取值不影响 X_{de} 的计算结果,而 Langmuir 常数 b_B 的取值对结果有影响,具体见图 5。

从图 5(a) 中可以看出,随着 b_B 取值不断减小,根据 Langmuir 等温线计算得到的结果与根据线性等温线计算得到的结果逐渐接近;进一步减小 b_B 的值,两条曲线在一定的压力范围内几乎重合。这是因为当 Langmuir 常数 b 和压力 p 的乘积远远小于 1 时,Langmuir 等温方程可以简化为线性的等温方程。较大的 b_B 值意味着在较低的压力下就有较高的吸附量,在给定的压力变化范围内,吸附量的变化较小,因而强化效果相对较差。因此可以考虑通过两个途径提高强化效果,一是采用更低的脱附压力,二是提高操作温度。

3.2 气相物料对强化效果的影响

由于在脱附步骤开始之前,反应器内催化剂和吸附剂之外的空间容纳着气相物料(这部分物料的转化率不会超过平衡转化率),实际能够得到的物料是脱附物料与上述气相物料的混合物。二者的混合削弱了强化效果。通过混合物料组成计算相应的

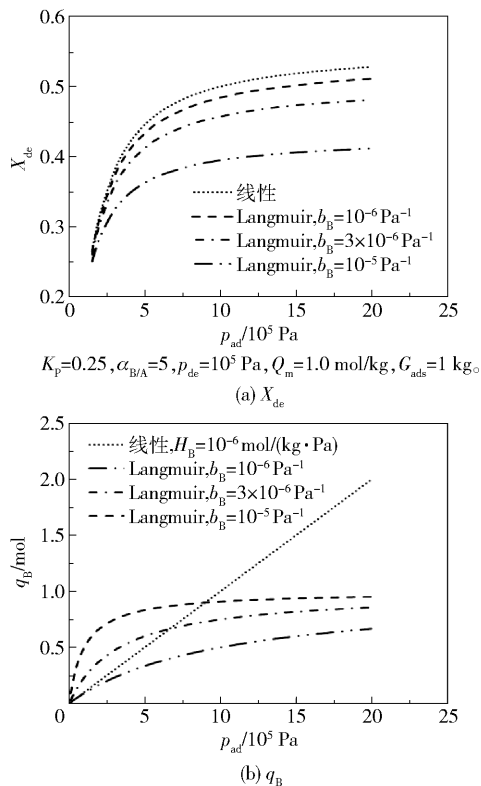


图5 不同吸附等温线条件下吸附压力对 X_{de} 及 q_B 的影响

Fig. 5 Effect of pressure on the SEIRP conversion and q_B for different isotherms

转化率 X_M ,由 X_M 的变化可以看出强化效果的变化。显然,脱附物料与气相物料的相对量决定了对强化效果的影响程度。吸附剂质量分数 $1 - w_{cat}$ 和吸附剂性质均对脱附物料的量有影响, n_v 决定了气相物料的量,吸附压力对脱附物料和气相物料的量都有影响。

图 6 给出了混合物料转化率随催化剂质量分数 w_{cat} 变化的情况。可以看到随着催化剂质量分数的增加,吸附剂质量分数减小,脱附物料的量减少,因此混合物料转化率下降。

在不同等温线条件下, X_M 随吸附压力变化的情况见图 7。

在线性等温线下,随着吸附压力增加, X_M 与 X_{de} 的变化趋势基本相同,都随吸附压力的增加而增大。 H_B 的值对 X_M 影响很大,当 $H_B = 10^{-5}$ mol/(kg · Pa) 时, X_M 几乎与 X_{de} 重合,随着 H_B 值的减小, X_M 与 X_{de} 偏离,强化效果降低。在 Langmuir 等温线下,饱和吸附量 Q_m 越大, X_M 与 X_{de} 越接近,气相物料的影响越小;吸附压力增加, X_{de} 增加,而 X_M 在大于一定压力时由增大变为减小。

图 8 给出了混合物料转化率随气相物质的量

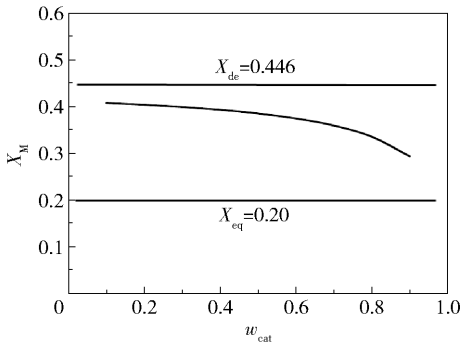
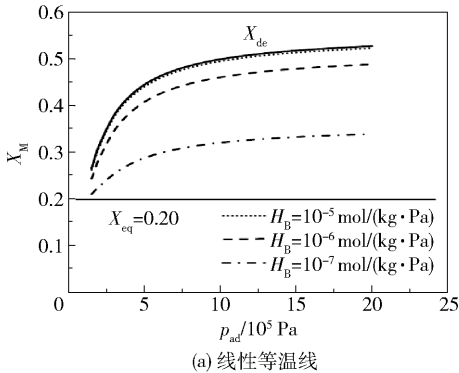
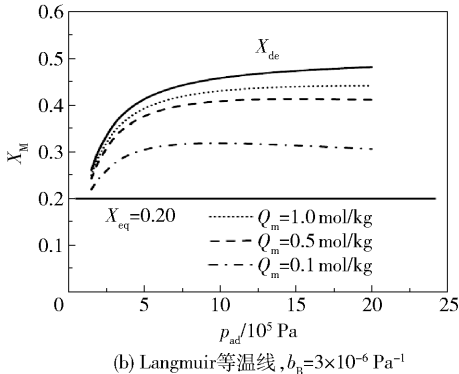


图 6 催化剂质量分数对 X_M 的影响 ($K_p = 0.25, H_B = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$, $\alpha_{B/A} = 5, p_{ad} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_{de} = 10^5 \text{ Pa}$, 线性等温线)

Fig. 6 Effect of catalyst fraction on the X_M ($K_p = 0.25, H_B = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$, $\alpha_{B/A} = 5, p_{ad} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_{de} = 10^5 \text{ Pa}$, linear isotherm)



(a) 线性等温线



(b) Langmuir等温线, $b_B = 3 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$

图 7 吸附压力对 X_M 的影响 ($K_p = 0.25, w_{cat} = 0.1$, $\alpha_{B/A} = 5, n_v = 0.004 \text{ mol}/\text{kg}$, $p_{de} = 10^5 \text{ Pa}$)

Fig. 7 Effect of adsorption pressure on the X_M ($K_p = 0.25$, $w_{cat} = 0.1, \alpha_{B/A} = 5, n_v = 0.004 \text{ mol}/\text{kg}$, $p_{de} = 10^5 \text{ Pa}$)

n_v 变化的情况。可以看到随着气相物质的量增加,混合物料转化率下降。

根据以上情况,为了降低气相物料对强化效果的影响,应该增加吸附剂的装填比例,提高吸附剂的吸附容量。增加吸附剂和催化剂的装填密度可以减

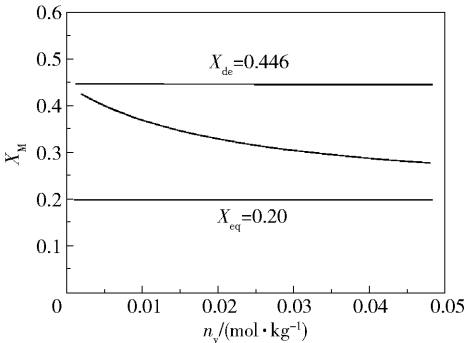


图 8 气相物质的量对 X_M 的影响 ($K_p = 0.25, w_{cat} = 0.1$, $H_B = 10^{-6} \text{ mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$, $\alpha_{B/A} = 5, p_{ad} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_{de} = 10^5 \text{ Pa}$, 线性等温线)

Fig. 8 Effect of substance amount in the gas phase on the X_M ($K_p = 0.25, w_{cat} = 0.1, H_B = 10^{-6} \text{ mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$, $\alpha_{B/A} = 5, p_{ad} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_{de} = 10^5 \text{ Pa}$, linear isotherm)

小气相物质的量,从而降低气相物料对强化效果的影响。

3.3 降压脱附时逆反应的影响

脱附过程中,物料与催化剂接触,如果物料中 B 的摩尔分数高于反应达到平衡时 B 的摩尔分数,反应逆向进行,抵消部分强化效果。尽快将物料引出反应器,缩短其与催化剂接触的时间,是降低逆反应造成影响的一个有效措施。减小反应速度也可以降低逆反应造成的影响,但是这会降低整个反应器的产率。另一个办法是减少物料与催化剂接触的机会,这就需要对反应器的结构本身进行改动,也要改变吸附剂和催化剂均匀混合的装填方式。可以考虑如图 9 所示的反应器结构,反应器内分层装填催化剂和吸附剂,脱附时物料出口设置在吸附剂层附近,

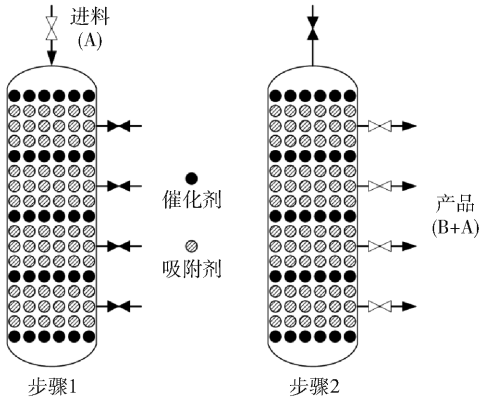


图 9 催化剂和吸附剂分层装填的吸附强化异构反应器
Fig. 9 Sorption-enhanced isomerization reactor with multilayer catalyst and adsorbent

使得脱附物料不接触催化剂直接离开反应器。

4 结论

(1) 假设吸附强化异构反应过程中反应和吸附都达到平衡, 计算得到脱附物料的转化率显著超过反应平衡转化率。

(2) 应用线性吸附等温线, 反应平衡常数一定时, 只有选择性系数、吸附压力和脱附压力的取值影响脱附物料转化率。脱附物料转化率随选择性系数增大而增大, 极限值为 1; 脱附物料转化率随吸附压力增大而增大, 极限值为 $\alpha_{B/A} K_p / (1 + \alpha_{B/A} K_p)$ 。

(3) 应用扩展 Langmuir 等温线, 饱和吸附量 Q_m 的取值不影响脱附物料转化率, 而 Langmuir 常数 b_B 的取值对转化率有影响; 随着 b_B 取值不断减小, 脱附物料转化率增加, 并逐渐接近根据线性等温线计算得到的结果。

(4) 脱附物料与气相物料混合后的转化率计算结果表明, 增加吸附剂的质量分数和吸附容量、减少气相物质的量, 混合物料转化率增加。

符 号 说 明

b_B —B 组分 Langmuir 常数, Pa^{-1}

w_{cat} —反应器中所装填催化剂占催化剂和吸附剂总量的质量分数, 无量纲

G_{ads} —吸附剂质量, kg

H_B —B 组分 Henry 系数, $\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{Pa})$

k_A —正反应速率常数, $\text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

K_p —反应平衡常数, 无量纲

n_v —常压下单位质量催化剂和吸附剂所在空间气相物质的量, mol/kg

p_A, p_B —分别为 A 组分分压和 B 组分分压, Pa

$p_{\text{ad}}, p_{\text{de}}$ —分别为步骤 1 反应和吸附过程的压力和步骤 2 脱附过程的压力, Pa

Q_m —饱和吸附容量, mol/kg

q_A, q_B —分别为 A 组分吸附量和 B 组分吸附量, mol

$X_{\text{de}}, X_{\text{eq}}, X_M$ ——分别为脱附物料转化率、平衡转化率和混合物料转化率, 无量纲

$\alpha_{B/A}$ —吸附剂对 B 和 A 组分的选择性系数, 无量纲

下角标

A, B—A 组分, B 组分

ad, de—吸附, 脱附

ads, cat—吸附剂, 催化剂

参考文献:

[1] STANKIEWICZ A. Reactive separations for process in-

tensification: an industrial perspective[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42: 137-144.

[2] HARMSEN G J. Reactive distillation: the front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation [J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46: 774-780.

[3] 李洪, 马晓华, 李鑫钢, 等. 反应精馏过程设计策略研究[J]. 现代化工, 2016, 36(12): 132-135, 137.

LI H, MA X H, LI X G, et al. Research progress of reactive distillation process design [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(12): 132-135, 137. (in Chinese)

[4] SANCHEZ MARCANO J G, TSOTSIS TH T. Catalytic membranes and membrane reactors [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

[5] 邢卫红, 汪勇, 陈日至, 等. 膜与膜反应器: 现状、挑战与机遇[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(9): 1469-1480.

XING W H, WANG Y, CHEN R Z, et al. Membranes and membrane reactors: state of the art, challenges, and opportunities [J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(9): 1469-1480. (in Chinese)

[6] DRIOLI E, STANKIEWICZ A I, MACEDONIO F. Membrane engineering in process intensification-an overview [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 380: 1-8.

[7] 王德华, 王辉国. 模拟移动床技术进展[J]. 化工进展, 2004, 23(6): 609-614, 640.

WANG D H, WANG H G. Progress of simulated moving-bed technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(6): 609-614, 640. (in Chinese)

[8] 陈健, 古共伟, 郜豫川. 我国变压吸附技术的工业应用现状及展望[J]. 化工进展, 1998(1): 14-17.

CHEN J, GU G W, GAO Y C. Actuality and prospect of pressure swing adsorption application in industry [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1998(1): 14-17. (in Chinese)

[9] VAPORCIYAN G G, KADLEC R H. Periodic separating reactors: experiments and theory [J]. AIChE Journal, 1989, 35(5): 831-844.

[10] WALDRON W E, HUFTON J R, SIRCAR S. Production of hydrogen by cyclic sorption enhanced reaction process [J]. AIChE Journal, 2001, 47(6): 1477-1479.

[11] JANG H M, LEE K B, CARAM H S, et al. High-purity hydrogen production through sorption enhanced water gas shift reaction using K_2CO_3 -promoted hydrotalcite [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 73: 431-438.

[12] 吴嵘, 吴素芳. 反应吸附强化 C2/C3 烃水蒸气重整制

氢反应热力学计算[J]. 化工学报, 2014, 65(6): 1961–1970.

WU R, WU S F. Thermodynamic calculations for reactive sorption enhanced reforming of C2/C3 light hydrocarbons [J]. CIESC Journal, 2014, 65(6): 1961–1970. (in Chinese)

[13] 骆红静, 赵睿. 中国对二甲苯市场 2015 年回顾与展望 [J]. 当代石油石化, 2016, 24(5): 17–19, 25.

LUO H J, ZHAO R. A review of China's PX market in 2015 and a prospect for future[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2016, 24(5): 17–19, 25. (in Chinese)

[14] 戴厚良. 芳烃技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2014: 199–236.

DAI H L. Aromatic technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2014: 199–236. (in Chinese)

Analysis of a sorption-enhanced isomerization reaction process(SEIRP)

WANG DeHua

(SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract: A pressure swing process combined with a reversible isomerization reaction and adsorption is explored. An active catalyst for the reversible isomerization reaction $A \rightleftharpoons B$ and an adsorbent which preferentially adsorbs product B are mixed and loaded in one bed. At least two steps are needed, reaction and adsorption at high pressure, plus desorption at low pressure. Models which assume reaction equilibrium and adsorption equilibrium have been formulated, employing linear adsorption isotherms and extended Langmuir isotherms respectively. Values of X_{de} (the mole fraction of B in the desorbed material) under different conditions were calculated, and the values were found to be significantly higher than the reaction equilibrium conversion. The pressure and selectivity of the adsorbent between B and A were found to be the main factors determining X_{de} . When linear adsorption isotherms are assumed, X_{de} increases with increasing values of $\alpha_{B/A}$ or adsorption pressure, and the limits are 1 and $\alpha_{B/A}K_p/(1 + \alpha_{B/A}K_p)$, respectively. When extended Langmuir isotherms are assumed, Q_m (the saturated adsorption capacity) has no effect on X_{de} , and b_B (the Langmuir isotherm constant). The effect of varying the distribution between adsorbed phase and gas phase was calculated. The reverse reaction in the desorption step is also discussed.

Key words: chemical reactors; adsorption; isomerization reaction; pressure swing adsorption (PSA); model; conversion

(责任编辑:吴万玲)