



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480020337.3

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100423826C

[22] 申请日 2004.4.8

[21] 申请号 200480020337.3

[30] 优先权

[32] 2003.5.16 [33] US [31] 10/440,053

[86] 国际申请 PCT/US2004/010945 2004.4.8

[87] 国际公布 WO2004/103550 英 2004.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.16

[73] 专利权人 万罗赛斯公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 安娜·利·通科维奇 邱东明

理查德·Q·朗 巴里·L·杨

托马斯·尤斯夏克

史蒂文·T·佩里

[56] 参考文献

WO0112312A2 2001.2.22

US6508862B1 2003.1.21

WO0214854A1 2002.2.21

US20020048541A1 2002.4.25

WO02064248A2 2002.8.22

US20010018140A1 2001.8.30

审查员 刘学禹

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

代理人 黄泽雄 张小英

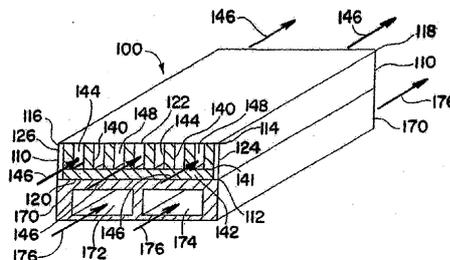
权利要求书 6 页 说明书 36 页 附图 5 页

[54] 发明名称

具有用于负载催化剂或吸附介质的内翅片的微通道

[57] 摘要

本发明涉及一种装置，包括：至少一具有一定高度、宽度以及长度的工艺微通道，其高度达大约 10mm，该工艺微通道具有一基部壁，该基部壁在一个方向沿工艺微通道的宽度延伸而在另一方向沿工艺微通道的长度延伸；至少一从基部壁向工艺微通道内突出并沿至少部分工艺微通道长度延伸的翅片；以及该翅片负载的催化剂或吸附介质。



1. 一种装置，包括：

至少一具有一定高度、宽度以及长度的工艺微通道，其高度达10mm，该工艺微通道具有一基部壁，该基部壁在一个方向沿工艺微通道的宽度延伸而在另一方向沿工艺微通道的长度延伸；

一翅片组件，包括多个平行间隔的翅片以及一翅片支撑物，翅片从翅片支撑物向工艺微通道内突出且沿至少部分工艺微通道长度延伸，翅片支撑物在基部壁上覆盖，该翅片组件与微通道分别制造，且被插入该微通道中；以及

该翅片负载的催化剂或吸附介质。

2. 如权利要求1所述的装置，其特征在于该装置包括多个相互平行延伸的所述工艺微通道。

3. 如权利要求1所述的装置，其特征在于该工艺微通道具有一面向基部壁并与其隔开的上壁，该翅片从翅片支撑物延伸至上壁。

4. 如权利要求1所述的装置，其特征在于该工艺微通道具有一面向基部壁并与其隔开的上壁，该翅片从翅片支撑物向上壁延伸部分路径。

5. 如权利要求1所述的装置，其特征在于该翅片具有外表面且有多孔材料覆盖在翅片的至少一部分外表面上，催化剂或吸附介质由该多孔材料负载。

6. 如权利要求5所述的装置，其特征在于该多孔材料包括涂层、纤维、泡沫或毛毡。

7. 如权利要求1所述的装置，其特征在于该翅片具有外表面且有无序纤维或突出形式的表面增强物，它们从翅片的至少一部分外表面伸出，催化剂或吸附介质由该纤维或突出负载。

8. 如权利要求1所述的装置，其特征在于该翅片具有外表面且该催化剂或吸附介质：被涂覆在翅片的至少一部分外表面上；在翅片的至少一部分外表面上从溶液中生长；或用气相沉积在翅片的至少一部分外表面上沉积。

9. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该翅片沿微通道的至少部分长度连续延伸。

10. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该翅片沿微通道的至少部分长度非连续延伸。

11. 如权利要求1所述的装置,其特征在于翅片中的一些沿微通道的部分长度延伸,而翅片中的一些沿微通道的完整长度延伸。

12. 如权利要求1所述的装置,其特征在于翅片中的至少一个的长度不同于其它翅片的长度。

13. 如权利要求1所述的装置,其特征在于翅片中的至少一个的高度不同于其它翅片的高度。

14. 如权利要求1所述的装置,其特征在于各翅片的横截面的形状是正方形或矩形。

15. 如权利要求1所述的装置,其特征在于各翅片的横截面的形状是梯形。

16. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该工艺微通道由包括以下材料的一种材料制成:钢;铝;钛;镍;铂;铑;铜;铬;任何前述金属的合金;聚合物;陶瓷;玻璃;包含聚合物和玻璃纤维的复合物;石英;硅;或其两种或更多种物质的组合物。

17. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该工艺微通道由黄铜制成。

18. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该翅片组件由包括以下材料的一种材料制成:钢;铝;钛;镍;铂;铑;铜;铬;任何前述金属的合金;聚合物;陶瓷;玻璃;包含聚合物和玻璃纤维的复合物;石英;硅;或其两种或更多种物质的组合物。

19. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该翅片组件由黄铜制成。

20. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该翅片组件由氧化铝形成的材料制造。

21. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该翅片组件由 FeCrAlY 制造。

22. 如权利要求 1 所述的装置,其特征在于该装置还包括和微通道相邻的至少一个热交换通道。

23. 如权利要求 22 所述的装置,其特征在于该热交换通道是微通道。

24. 如权利要求 22 所述的装置,其特征在于该热交换通道由包括以下材料的一种材料制成:钢;铝;钛;镍;铂;铑;铜;铬;任何前述金属的合金;聚合物;陶瓷;玻璃;包含聚合物和玻璃纤维的复合物;石英;硅;或其两种或更多种物质的组合物。

25. 如权利要求 22 所述的装置,其特征在于该热交换通道由黄铜制成。

26. 如权利要求 1 所述的装置,其特征在于该催化剂包括在进行一种或多种下述化学反应中 useful 的一种催化剂:乙酰化加成、烷基化、脱烷基化、胺化、氨合成、芳构化、芳基化、羰基化、脱羰基化、羧基化、缩合、裂化、环化、氨氧化、水-汽转换、脱卤化、环氧化、酯化、费-托反应、卤化、同系化、水合、脱水、氢解、硅氢加成、水解、异构化、易位、甲醇合成、硝基化、氧化、聚合、还原、重整、逆水汽变换、磺化或酯交换反应。

27. 如权利要求 1 所述的装置,其特征在于该催化剂包括在进行一种或多种下述化学反应中 useful 的一种催化剂:自热重整、甲基化、加氢、脱氢、脱甲基化、二聚或三聚反应。

28. 如权利要求 1 所述的装置,其特征在于该催化剂包括在进行一种或多种下述化学反应中 useful 的一种催化剂:加氢脱烷基化、加氢裂化、加氢卤化、加氢羧基化、加氢甲酰化或加氢金属化反应。

29. 如权利要求 1 所述的装置,其特征在于该催化剂包括在进行一种或多种下述化学反应中 useful 的一种催化剂:选择性氧化、环齐聚、二氧化碳重整、还原性偶合、选择性甲烷化或萨巴蒂埃反应。

30. 如权利要求 1 所述的装置,其特征在于该催化剂包括在进行一种或多种下述化学反应中 useful 的一种催化剂:部分氧化、调聚、还原性羰基化、还原性羧基化或还原性烷基化反应。

31. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该催化剂包括选自Mo、W、V、Nb、Sb、Sn、Pt、Pd、Cs、Zr、Cr、Mg、Mn、Ni、Co、Ce,或其中的两种或更多种的混合物的一种金属、金属氧化物或金属的混合金属氧化物。

32. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该催化剂包括:过渡金属或其组合物;下列物质的氧化物:碱金属、碱土金属、硼、镓、锗、砷、硒,碲、铊、铅、铋、钋、钽、钷、钨、铬、锰、铁、镍、钴、铜、锌、镉、钼、锡、铝、硅、镧系元素;或上述任何两种或更多种物质的组合物。

33. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该催化剂包括贵金属。

34. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该吸附介质包括银、金、铂、钯、镍、沸石、硅胶,或其两种或更多种物质的组合物。

35. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该吸附介质得自Fe(II)、Co(II)、Cu(I)、V(II)、Mn(II)、Mn(III)、Cr(II)、Ag(I)、Rh(I)、Rh(II)、Rh(III)、U(IV)、V(IV)、Ru(II)、Ru(IV)、Ti(III)、Cr(IV)、Bi(III)、Ni(II)、W(V)、W(IV)、Mo(II)、Mo(III)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI),或其两种或更多种物质的组合物。

36. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该吸附介质得自:联吡啶、2,6-[1-(2-咪唑-4-基乙基亚氨基)乙基吡啶]、轮环藤宁、仙客木、席夫碱配体、乙酰基丙酮酸酯或其低聚物或聚合物、羧酸酯、联吡啶或其低聚物或聚合物、卟啉或其低聚物或聚合物、呵啉或其低聚物或聚合物、聚酰胺、蛋白质、8-羟基喹啉或其低聚物或聚合物、半胱乙酯或其低聚物或聚合物、N-烷基烷链异羟肟酸、二甲基乙二肟、均二乙基乙烯二肟、或其中两种或更多种物质的组合物。

37. 如权利要求1所述的装置,其特征在于该吸附介质包括 Sb_2O_5 、AgO、PtO、 CrO_2 、PbO、HgO、 Cu_2O 、MnO、 Mn_2O_3 、 Bi_2O_4 、NiO、 NiO_2 、 Cu_2O_3 、SnO、 SnO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 W_2O_5 、全氟化的薄膜、Pt/g-氧化铝、Fe/g-氧化铝、Cu/g-氧化铝、Zn/g-氧化铝、Co/g-氧化铝、沸石,或其中两种或更多种物质的组合物。

38. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于该吸附介质包括金属氰化物的低聚物或聚合物, 该金属氰化物的低聚物或聚合物由化学式 $[\text{Cu(I)(CN)}_x]_n$ 、 $[\text{Fe(II)(CN)}_y]_n$ 或 $[\text{Co(II)(CN)}_y]_n$ 表示, 其中 x 为 3, y 为 5 而 n 是至少 2 的一个数。

39. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于该吸附介质包括硅胶、泡沫状铜、烧结的不锈钢纤维、氧化铝、聚甲基丙烯酸甲基酯、聚磺酸酯、聚四氟乙烯、铁、镍海绵体、尼龙、聚乙二烯二氟化物、聚丙烯、聚乙烯、聚乙烯乙基酮、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲基酯、聚苯乙烯、聚苯烯硫化物、聚砒、聚丁烯, 或其中的两种或更多种物质的组合物。

40. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于该吸附介质包括仲胺、苯酚磷酸盐、亚磷酸盐、酚醛树脂、双酚醛树脂、羟胺、烯炔羧酸酯、氨基羧酸酯、维生素 E、二-叔丁基-对-甲酚、锡盐、锡的氧化物、山梨酸酯、聚山梨醇酯, 或其中两种或更多种物质的组合物。

41. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于该翅片组件的导热系数为 10W/m/K 或更高。

42. 如权利要求 41 所述的装置, 其特征在于该翅片组件包括一种由翅片负载的催化剂。

43. 如权利要求 41 所述的装置, 其特征在于该翅片组件包括一种由翅片负载的吸附介质。

44. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于该翅片组件包括从 1 至 50 翅片每厘米工艺微通道宽度。

45. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于蒸汽/甲烷重整过程在工艺微通道中进行。

46. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于一热交换通道与该工艺微通道相邻且一燃烧反应在该热交换通道中进行。

47. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于一部分氧化过程在该工艺微通道中进行。

48. 如权利要求 1 所述的装置, 其特征在于一分离过程在该工艺

微通道中进行，该分离过程包括氮气从一种含有氮气和甲烷的混合物中被分离。

具有用于负载催化剂或吸附介质的内翅片的微通道

技术领域

本发明涉及包含用于负载催化剂或吸附介质 (sorption medium) 的内部翅片的微通道。这些微通道适用于进行催化激活的化学反应以及采用吸附介质分离流体。

背景技术

微通道反应器可用于各种催化反应过程，其中，反应物在微通道反应器内与催化剂相接触并进行反应。术语“微通道”在此被用来指内部宽度或高度约达 10mm 的通道，这些微通道反应器所存在的问题与这样的事实有关：即对于许多工艺过程而言，很难提供足够的催化表面积以使工艺过程有效地进行。此外，对于许多工艺过程而言，也很难为其反应物提供充分短的到达催化表面区域的质量输送距离，以使工艺过程有效地进行。

这些问题的一个解决方案是在微通道的内壁上涂覆被称为载体涂料 (washcoat) 的无机氧化物中间层，以提供高的表面积。催化剂就沉积在载体涂料的表面上，使用这些载体涂料的问题是所提供的额外的表面积对于许多工艺过程都是不够的。

该问题的另一解决方案是是将催化剂沉积在多孔结构的物质上，例如沉积在泡沫、毛毡或填充物上，然后将该多孔结构的物质置于微通道中。术语“泡沫”在此用来指具有限定了贯穿整个结构的小孔的连续壁的结构，“毛毡”一词在此被用来指其间具有缝隙的纤维结构，术语“填充物”在此被用来指缠结的丝线结构，如钢丝绒。每一个这样的载体结构所存在的问题是这些载体结构所提供的导热系数对于许多工艺过程是不充分的。

本发明提供了针对这些问题的解决方案，本发明提供了一个或一个

以上用于负载催化剂的内翅片，其中，所述的翅片提供了增加的催化剂表面积以及增加的导热系数，这些翅片还提供了反应物到发生反应的催化剂表面的短的质量输送距离。在本发明的一个实施方案中，所述的内翅片为微通道提供了加强的结构稳定性。

与邻近的热交换器耦合的微通道反应器所存在的问题与相对高的压降有关，该相对高的压降通常在要求高热流或者高通过量时，由于微通道的内部尺寸小而出现。如果为了克服质量运输的限制使微通道的高度或宽度保持较小，所述的压降与通道的高度或宽度成反比地趋于增加，潜在地限制最大通过量。

本发明提供了一种针对该问题的解决方案，即从所需的最小尺寸增加可供流体流过微通道的总横截面积，以最小化或降低质量输送限制的影响。如果翅片自邻近的热交换器的热交换表面以直角向上伸出，只要相邻翅片之间的间隔保持足够小以使质量输送的限制最小化，翅片的高度可明显大于使质量输送的限制最小化所需的间隔尺寸。更高的翅片能够使经过微通道反应器的每单位长度的压降更低。也可使翅片材料的导热系数和翅片高度适合于防止对于所关心的反应的传热限制。由于热传导速率受限制的距离通常比质量传输速率受限制的距离大得多，翅片高度经常可延伸至远远超过所要求的质量传输特性允许的最大间隙，因此，通过本发明的应用，可实现每个通道具有更低的压降和/或更高的生产能力(capability)，而不会降低反应特性。

在此提供的翅片不仅可用于提供在微通道反应器内使用的催化剂载体，还可用于提供微通道中所进行的分离过程使用的吸附介质的载体。

发明内容

本发明涉及一种装置，该装置包括：至少一个具有一高度、宽度和长度的工艺微通道，其高度达到约10mm，所述的工艺微通道具有一基部壁(base wall)，该基部壁沿工艺微通道的宽度向一个方向延伸，并且沿工艺微通道的长度向另一个方向延伸；至少有一翅片，其自所述的基部壁向工艺微通道突出，并且沿着工艺微通道的至少部分长度延伸；所

述的翅片负载的催化剂或吸附介质。

附图说明

在附图中，相同的部件和相同的特征具有相同的标记。

图1是本发明的装置的示意图，该装置包括一个工艺微通道、一个由许多设置在所述微通道内的翅片组成的翅片组以及与工艺微通道相邻的热交换器；

图2示出了图1所示装置的一个替代实施方案；

图3示出了图1所示的翅片组的一个替代实施方案；

图4示出了图1所示的翅片之一的一个替代实施方案；

图5示出了图1所示的翅片之一的另一个替代实施方案；

图6至10出了图1所示的翅片组的替代实施方案；

图11示出了图1所示的工艺微通道的基部壁上所形成的许多翅片。

图12示出了一个可插式翅片组，该翅片组可用于制成许多相邻的如图1所示那类的工艺微通道。

图13和14是公开实施例1中所得的结果的图示。

具体实施方式

术语“微通道”是指具有至少一个高度或宽度到达到约10毫米(mm)的内部尺寸的通道，在一个实施方案中达到约5mm，在另一个实施方案中达到约2mm，在又一个实施方案中达到约1mm。在一个实施方案中，其高度或宽度在约0.05mm至约10mm的范围内，在另一个实施方案中，其高度或宽度在约0.05mm至约5mm的范围内，在又一个实施方案中，其高度或宽度在约0.05mm至约2mm的范围内，在又一个实施方案中，其高度或宽度在约0.05mm至约1.5mm的范围内，在又一个实施方案中，其高度或宽度在约0.05mm至约1mm的范围内，在又一个实施方案中，其高度或宽度在约0.05mm至约0.75mm的范围内，在又一个实施方案中，其高度或宽度在约0.05mm至约0.5mm的范围内。高度和宽度均与经过微通道的流动方向垂直。

在提到一个通道的位置相对于另一个通道的位置时，术语“相邻”是指直接相邻，这样，一个壁将两个通道分开。该壁的厚度可变化。但是，“相邻”的通道不会被会干扰所述通道之间的热传递的居间的含流体的通道所分开。

术语“流体”是指气体、液体或者是含有分散固体的气体或液体，或者是它们的混合物。该流体可以是含有分散液滴的气体形态。

术语“接触时间”是指微通道反应器内反应区的体积除以反应物组合物在温度为 0℃和压力为一个大气压时的体积供给流量。

术语“驻留时间”是指被流过一个空间的流体所占的空间（例如，微通道反应器内的反应区）的内部体积除以在所使用的温度和压力下流过该空间的流体的平均体积流量。

术语“反应区”是指微通道反应器内的空间，在其中，反应物与催化剂相接触。

术语“烃反应物的转化”是指在反应物组合物和产物之间的烃反应物摩尔数变化除以反应物组合物中的烃摩尔数。

术语“对于想得到的产物的选择性”是指产生的所需的氧化物或腈的摩尔数除以加上产生的其它产物（即 CO、CO₂）的摩尔数的、产生的所需的氧化物或腈的摩尔数，其中各摩尔数乘以其各自的化学计量系数。例如，对于乙烯氧化成环氧乙烷，二氧化碳是不想要的副产物，产生一摩尔的环氧乙烷和一摩尔的二氧化碳对应的选择性为 $100 \times (1 / (1 + 1/2)) = 67\%$ 。

本发明将首先针对图 1 进行描述，参见图 1，本发明的装置 100 包括工艺微通道 110、由位于工艺微通道 110 内的许多相间隔的平行翅片 140 组成的翅片组 141 以及与工艺微通道相邻的热交换器 170。

工艺微通道 110 的高度如图 1 中由点 112 延伸至点 114 的垂直线所示，其宽度如由点 114 延伸至点 116 的水平线所示，其长度由点 114 延伸至点 118 的线段表示。工艺微通道 110 具有基部壁 120 和上壁 122，该上壁平行于相对的基部壁 120。工艺微通道还具有连接壁 120 和 122 的垂直壁 124 和 126。

翅片 140 设置在翅片支撑物 142 之上, 该载体覆盖在基部壁 120 之上, 翅片 140 自翅片支撑物 142 伸入到工艺微通道 110 的内部, 翅片 140 延伸至上壁 122 的内表面并与其相接触。翅片 140 之间的翅片通道 144 为流体提供了通道, 以使流体平行于长度方向流过工艺微通道 110, 如方向箭头 146 所示。每个翅片 140 在其每个侧面上具有外表面 148, 该外表面为催化剂或吸附介质提供了负载基板 (support base)。对于催化反应, 一种或一种以上的流体反应物沿着方向箭头 146 所示的方向流过通道 144, 与负载在翅片 140 的外表面 148 上的催化剂相接触, 并且进行反应生成产物。对于流体分离过程, 流体沿着方向箭头 146 所示的方向流经翅片通道 144, 与负载在翅片 140 的外表面 148 上的催化剂相接触, 流体中的一种或一种以上的成分被吸附介质所吸附。

每个翅片 140 的高度可在约 0.02mm 至工艺微通道 110 的高度之间。在一个实施方案中, 其高度在约 0.02mm 至约 10mm 之间; 在一个实施方案中, 其高度在约 0.02mm 至约 5mm 之间; 在又一个实施方案中, 其高度在约 0.02mm 至约 2mm 之间。每个翅片的宽度可在约 0.02mm 至约 5mm 之间。在一个实施方案中, 其宽度在约 0.02mm 至约 2mm 之间; 在另一个实施方案中, 其宽度在约 0.02mm 至约 1mm 之间。每个翅片的长度可以是达到工艺微通道 110 长度的任何长度, 在一个实施方案中, 其长度在约 5mm 至约 500cm 之间; 在又一个实施方案中, 其长度在约 1cm 至约 250cm 之间; 在又一个实施方案中, 其长度在约 1cm 至约 100cm 之间; 在又一个实施方案中, 其长度在约 2cm 至约 25cm 之间。各个翅片 140 之间的间隙可以是任何值, 并可以在约 0.02mm 至约 5mm 之间。在一个实施方案中, 其间隙在约 0.02mm 至约 2mm 之间; 在又一个实施方案中, 其间隙在约 0.02mm 至约 1mm 之间。工艺微通道 110 的翅片 140 的数量可在每厘米工艺微通道 110 的宽度约 1 至约 50 个翅片, 在一个实施方案中, 其数量在每厘米约 1 至约 30 个翅片; 在另一个实施方案中, 其数量在每厘米约 1 至约 10 个翅片; 在又一个实施方案中, 其数量在每厘米约 1 至约 5 个翅片; 在又一个实施方案中, 其数量在每厘米约 1 至约 3 个翅片。每个翅片的横截面可以如图 1 至 5 中所示呈长方形或正方

形，或者如图 6 和 12 所示呈梯形。当沿每个翅片 140 的长度方向观察时，它可以呈笔直的、锥形的或者蛇形的构型。翅片 140 可以由提供足够强度、尺寸稳定性和热传导特性以允许工艺微通道 110 所期望的操作的任何材料制成。这些材料包括钢（即不锈钢、碳钢及其类似物）、蒙乃尔合金（monel）、英科乃尔合金（inconel）、铝、钛、镍、铂、铈、铜、铬、黄铜、任何前述金属的合金、聚合物（即热固性树脂）、陶瓷、玻璃、包含一种或一种以上的聚合物（即热固性树脂）和玻璃纤维的复合材料、石英、硅或者其中的两种或更多种的组合。翅片 140 可以由形成氧化铝的材料，例如 FeCrAlY 制成，这样，使得当氧化时表面形成氧化铝。该氧化铝表皮尤其适合接受催化剂或吸附剂材料的负载层。

热交换器 170 与工艺微通道 110 相邻，并且，该热交换器包括热交换通道 172 和 174，该热交换通道 172 和 174 适合于热交换流体沿长度方向流过所述通道，该方向平行于流过工艺微通道 110 的流体的流向，如方向箭头 176 所示。当热交换流体以图 1 所示的方向流动时，该流体流动的方向与流过工艺微通道 110 的流体同向。或者，所述的热交换流体可以与图 1 所示的方向相反的方向流过热交换通道 172 和 174，因而与流过工艺微通道 110 的流体方向相反的方向流动。或者，热交换通道 172 和 174 可被定位成与工艺微通道 110 成 90° 角，以使热交换流体的流动方向相对于流过工艺微通道 110 的流体流动方向成十字交叉。

尽管只有单个工艺微通道 110 和两个热交换通道 172 和 174 在图 1 中被举例说明用于装置 100，实际上，可用于装置 100 的工艺微通道 110、热交换通道 172 和 174 的数目没有上限，例如，装置 100 可包含 2 个、4 个、6 个、8 个、10 个、20 个、50 个、一百个、数百个、一千个、数千个、一万个、数万个、十万个、数十万个、数百万个等工艺微通道和热交换通道。

工艺微通道 110 可平行布置，例如，以平面型微通道列的形式排列。所述的微通道可以是如美国专利 6,200,536B1 中公开的微组成片状结构变型（microcomponent sheet architecture variety），该专利通过引用并入本申请。每个工艺微通道 110 可具有高达约 10mm 的高度，在

一个实施方案中,其高度为约 0.05 mm 至约 10mm;在另一个实施方案中,其高度为约 0.05 mm 至约 5mm;在又一个实施方案中,其高度为约 0.05 mm 至约 2mm;在又一个实施方案中,其高度为约 0.05 mm 至约 1.5mm;在又一个实施方案中,其高度为约 0.05 mm 至约 1mm;在又一个实施方案中,其高度为约 0.05 mm 至约 0.5mm。工艺微通道的宽度可以是任何值,例如,其宽度可以在约 0.1cm 至约 100cm 的范围内。在一个实施方案中,其宽度在约 0.1cm 至约 75cm 的范围内;在另一个实施方案中,其宽度在约 0.1cm 至约 50cm 的范围内;在又一个实施方案中,其宽度在约 0.2cm 至约 25cm 的范围内。每个工艺微通道 110 的长度可以是任何值,例如,其长度可以在约 1cm 至约 500cm 的范围内。在一个实施方案中,其长度在约 1cm 至约 250cm 的范围内;在另一个实施方案中,其长度在约 1cm 至约 100cm 的范围内;在又一个实施方案中,其长度在约 1cm 至约 50cm 的范围内;在又一个实施方案中,其长度在约 2cm 至约 25cm 的范围内。

工艺微通道 110 可以由提供足够强度、尺寸稳定性和热传递特性以允许进行所期望的工艺操作的任何材料制成,这些材料包括钢(即不锈钢、碳钢以及类似物)、蒙乃尔合金、英科乃尔合金、铝、钛、镍、铂、铍、铜、铬、黄铜、任何前述金属的合金、聚合物(例如,热固性树脂)、陶瓷、玻璃、包含一种或一种以上的聚合物(例如,热固性树脂)和玻璃纤维的复合材料、石英、硅或者其中的两种或更多种的组合。

每个热交换通道 172 和 174 可至少具有一个高度或宽度达到约 10mm 的内部尺寸。在一个实施方案中,所述的内部尺寸的高度或宽度为约 0.05mm 至约 10mm;在另一个实施方案中,所述的内部尺寸的高度或宽度为约 0.05 mm 至 5mm;在又一个实施方案中,所述的内部尺寸的高度或宽度约为 0.05 mm 至 2mm;在又一个实施方案中,所述的内部尺寸的高度或宽度在约 0.5 mm 至约 1mm。其它内部尺寸可在约 1mm 至约 1m 的范围内,在一个实施方案中,所述的其它内部尺寸在约 1mm 至约 0.5m 的范围内;在另一个实施方案中,所述的其它内部尺寸在约 2mm 至约 10cm 的范围内。热交换通道的长度可在约 1mm 至约 1m 的范围内,在一

个实施方案中,该长度在约1cm至约0.5m的范围内.每个工艺微通道110与其紧邻的热交换通道172或174之间的间隔可在约0.05mm至约5mm的范围内,在一个实施方案中,该间隔在约0.02mm至约2mm的范围。

热交换器170可以由提供足够强度、尺寸稳定性和热传导特性的任何材料制成,以便能进行所期望的操作。这些材料包括钢(例如,不锈钢、碳钢以及类似物)、蒙乃尔合金、英科乃尔合金、铝、钛、镍、铂、铑、铜、铬、黄铜、任何前述金属的合金、聚合物(例如,热固性树脂)、陶瓷、玻璃、包含一种或一种以上的聚合物(例如,热固性树脂)和玻璃纤维的复合材料、石英、硅或者其中的两种或更多种的组合。

装置100具有合适的总管(header)、尾管/footer)、阀、管道线和控制装置等,以控制工艺流体和热交换流体的输入和输出,这些装置没有在图1中示出,但是本领域技术人员能够提供这些装置。

除了翅片140被部分翅片(partial fin)140a替换以外,图2所示的装置110A与图1所示的装置100相同,图2中的部分翅片140a从翅片支撑物142向上壁122只延伸了部分路径,部分翅片140a的高度可约为翅片支撑物142与上壁122之间的间距的1%至99%,在一个实施方案中,约为10%至90%;在另一个实施方案中,约为20%至80%。采用部分翅片140a的优点是在工艺微通道110内提供的额外空间145有利于采用氧或者空气的分段添加,该添加对某些反应如燃烧或选择性氧化反应是有用的。部分翅片140a允许氧气或空气进入翅片通道144。部分翅片140a的另一个优点是降低流过工艺微通道110的流体的压降,该压降是由为流体流动提供额外的空间145所导致。

翅片140可具有多孔材料覆盖在部分或所有外表面148上,如图3所示,其中,多孔材料147覆盖在翅片140的外表面148上。该多孔材料可以是以涂层、纤维、毛毡、泡沫或其它非致密基质的形式。孔尺寸可在约3埃至约100微米的范围内,催化剂或者吸附介质可沉积在多孔材料之上。

翅片140的外表面148可包括表面增强物,例如图4中所示的自外表面148伸出的无序纤维147a,或者如图5中所示的自外表面148伸出

的突起物 147b。纤维 147a 和突起物 147b 的长度可在约 0.001 至约 0.3mm 的范围内，在一个实施方案中，其长度在约 0.01 至约 0.1mm 的范围内。催化剂或者吸附介质可沉积在纤维 147a 或突起物 147b 之上。

如图 7-10 所示，翅片 140 可以沿流动方向连续或不连续。不连续翅片的优点包括能够提供热阻以降低轴向传导的作用，其另一个优点是能够将一个翅片结构并入工艺微通道，该微通道沿着通道的长度采用分段氧化剂添加。没有翅片的区段 151（如图 7 和 8）可设置在紧邻氧化剂入口端、喷射器、喷嘴或其它用于将氧化剂引入工艺微通道的装置。所述的氧化剂就能在进入下一个翅片区之前充分或部分地与流过工艺微通道的流体进行混合。

在一个实施方案中，翅片 140 可以不都具有相同长度，如图 9 所示。有些翅片 140 可延伸至工艺微通道 110 的整个长度，而其它翅片可只延伸到部分路径。该实施方案对于在反应区前方具有最大质量传递阻力的一些反应是有利的。更小的翅片间隔可减小反应物到达催化剂或吸附剂壁的运输距离，该质量运输时间大致等于扩散距离的平方除以质量扩散率。当反应或吸附进行时，沿着该区域长度方向，可不必要继续这种密间隔的翅片布置，这具有降低总的压降的优点。另一个优点是增强的热传递，所述增强的热传递出现在翅片间隔更小的区域。在靠近反应物浓度最高的反应区的前方传递多得多的热量可以是有益的。附加的翅片增加了额外的热传递表面积，加上被降低的水力直径进一步增加局部对流热交换系数。

可选的实施方案是使用具有不同高度的翅片 140，如图 10 所示。有些翅片可相对较高，而其它翅片相对较短，相对较高的翅片可与上壁 122 相接触，而其它翅片仅填充了工艺微通道 110 的间隙或高度的一部分（例如，约 10% 至约 90%）。这种构造的一个优点是通过减小流动阻塞而降低总的压降，只需要对用于热量或者质量传输的表面积适度增加的一些工艺可采用该构造。

相对于翅片 140 插入工艺微通道 100 内部，翅片 140 也可在基部壁 120 上直接形成。这些翅片可采用开槽锯、光化学机械加工或电气化学

机械加工而形成。如图 11 所示, 工艺的流动路径可包括一个通道, 该通道在一个区段不发生阻塞, 然后进入包含翅片的反应区或吸附区。所述的翅片可从基部壁 120 的一端延伸到另一端, 或者; 可选地在翅片较短时就停止在基部壁 120 内延伸。

在外部形成后置于工艺微通道 110 内部的翅片可制成足够宽以使每次可填充一个微通道, 或者, 也可以制成更宽一些以同时填充多个微通道。图 12 显示了跨越四个工艺微通道的翅片组的示例。这些翅片可在层状薄片堆叠过程中插入, 并随后扩散结合形成整体部件。这些翅片的优点是在结合过程中为微通道壁提供了额外的支撑, 所述的翅片可选地在扩散结合之后插入, 并且在工艺微通道的操作之后移走进行更新或替换。

催化剂或吸附介质可通过常规技术沉积在外表面 148、覆盖该外表面的多孔材料或者表面增强物之上, 如图 4 和 5 所示。这些常规技术包括将催化剂或吸附介质涂覆 (washcoating) 在翅片表面、使催化剂或吸附介质从溶液中生长到翅片表面或者采用气相沉积 (vapor deposition) 将催化剂或吸附介质沉积在翅片表面上。气相沉积可以是化学气相沉积或者物理气相沉积。

催化剂可包括适用于涉及使用流体反应物的化学反应器的任何催化剂。该催化剂可以是在进行下列化学反应中的一个或更多个反应中有用的催化剂: 乙酰化加成、烷基化、脱烷基化、加氢脱烷基化、还原性烷基化、胺化、氨合成、芳构化、芳基化、自热重整、羰基化、脱羰基化、还原性羰基化、羧基化、还原性羧基化、还原性偶合、缩合、裂化、加氢裂化、环化、环齐聚、氨氧化、水-汽转换、脱卤化、二聚、环氧化、酯化、费-托反应、卤化、加氢卤化、同系化、水合、脱水、加氢、脱氢、加氢羧基化、加氢甲酰化、氢解、加氢金属化、硅氢加成 (hydrosilation)、水解、加氢处理、异构化、甲基化、脱甲基化、易位、甲醇合成、硝基化、氧化、部分氧化、聚合、还原、重整、逆水汽变换、磺化、调聚、酯交换、三聚、萨巴蒂埃 (Sabatier) 反应、二氧化碳重整、选择性氧化 (preferential oxidation)、或选择性甲烷化

反应。

该催化剂可包括选自 Mo、W、V、Nb、Sb、Sn、Pt、Pd、Cs、Zr、Cr、Mg、Mn、Ni、Co、Ce，或其中的两种或更多种的混合物中的金属、金属氧化物或金属的混合金属氧化物。这些催化剂也可包括碱金属、碱土金属、其它过渡金属、稀土金属或者镧系元素中的一种或更多种，另外还存在诸如 P 和 Bi 之类的元素。

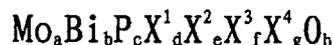
催化剂可包括一种或更多种：催化剂金属，包括贵金属、过渡金属以及它们的组合；金属氧化物，包括碱金属、碱土金属、硼、镓、锗、砷、硒、碲、铊、铅、铋、钋、铀、钍、钒、铬、锰、铁、镍、钴、铜、锌、镉、钼、锡、钙、铝、硅、镧系元素的氧化物及其组合；复合材料；沸石；氮化物；碳化物；硫化物；卤化物；磷酸盐；以及上述任意物质的组合。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



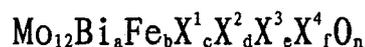
其中，a 在 0 至 5 之间，b 在 0.5 至 5 之间，c 在 0.1 至 10 之间，d 在 0.5 至 10 之间，e 在 0 至 10 之间，f 在 0 至 15 之间，g 在 0 至 1 之间，h 在 0 至 2 之间，x 是与其它元素结合的氧的数量，x 取决于这些元素的氧化状态。在美国专利 6,251,821B1 中描述了这些催化剂对于丙烯通过氧化制备丙烯醛是有用的，该专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



其中 X^1 为 V、Nb、Ta、Cr、W、Ga、Ce 和/或 La， X^2 为 Li、Na、K、Rb、Cs、Cu、Ag、Au、Pd 和/或 Pt， X^3 为 Sn、Pb、Sb、Bi、Te、Fe、Co 和/或 Ni， X^4 为 Si、Al、Ti 和/或 Zr。a 为 0 至 2，d 为 0 至 2，a 和 d 之和必须至少为 0.1；b 为 0 至 1.5，c 为 0 至 10，b 和 c 之和必须至少为 0.1；e 为 0 至 0.5，f 为 0 至 0.5，g 为 0 至 20，h 是一个不为零的数，该数由除氧外的元素的化合价和出现频率决定。在美国专利 6,252,122B1 中公开了该催化剂对于将丙烷转化成丙烯醛是有用的，该专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂:



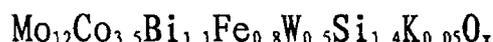
其中 X^1 为 Ni 和/或 Co, X^2 为 Ti、一种碱金属和/或碱土金属, X^3 为 Zn、P、As、B、Sb、Sn、Ce、Pb 和/或 W, X^4 为 Si、Al、Ti 和/或 Zr。a 为 0.5 至 5; b 为 0.01 至 5, 在一个实施方案中, b 为 2 至 4; c 为 0 至 10, 在一个实施方案中, c 为 3 至 10; d 为 0 至 2, 在一个实施方案中, d 为 0.02 至 2; e 为 0 至 8, 在一个实施方案中, e 为 0 至 5; f 为 0 至 10; n 是一个由氧以外的元素的化合价和出现频率决定的数。在美国专利 6,395,936B1 中公开了这些催化剂对于将丙烷氧化成丙烯醛是有用的,该专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂:

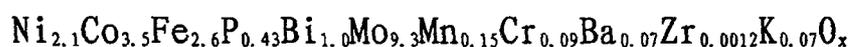


其中, A 是选自 B、P 和 Mo 中的至少一种元素; E 是至少一种原子价为 2 的元素; 当 m 为 1 时, n 为 0.001 至 3, a 为 0 至 3, e 为 0 至 3, f 为 0.01 至 5, g 为 0.1 至 5, z 为 0 至 90; x 和 y 分别是满足芯和壳 (core and shell) 催化相中的氧对其它元素的化合价要求的数。在美国专利 6,410,800B1 中公开了该催化剂对于将丙烷氧化成丙烯醛是有用的,该专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂:



或



其中, x 是与其它元素结合的氧的数量, 取决于这些元素的氧化状态。在美国专利 6,437,193B1 中公开了这些催化剂对于将丙烷氧化成丙烯醛是有用的, 该专利通过引用并入本申请。

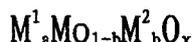
催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂:



其中, A 是 K、Na、Li、Cs 和 Ti 中的一种或更多种; D 是 Fe、Ni、Co、Zn、Ce 或 La 中的一种或更多种; E 是 W、Nb、Sb、Sn、P、Cu、Pb、

B、Mg、Ca 或 Sr 中的一种或更多种；a、d 和 e 均为 0 至 10；b 为 0.1 至 10；c 为 0.1 至 20；v 为 0.1 至 10；c:b 为 2:1 至 30:1，v:b 为 1.5 至 8:1；x 是由上式中氧以外的元素的频次和化和价决定。在美国专利 5,198,580 中公开了该催化剂对于将丙烷氧化成丙烯酸、丙烯、丙烯醛和乙酸是有用的。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



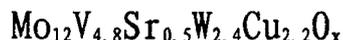
其中，M¹ 是 Co、Ni、Mg、Zn、Mn 和/或 Cu；M² 是 W、V、Te、Nb、P、Cr、Fe、Sb、Ce、Sn 和/或 La；a 为 0.5 至 1.5，b 为 0 至 0.5；x 是由氧以外的元素的频次和化和价决定的数。在美国专利 6,388,129B1、6,423,875B1 和 6,426,433B1 中公开了这些催化剂对于将丙烷转化成丙烯醛和/或丙烯酸是有用的，这些专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



其中，A 是 Li、Na、K、Rb 或 Cs 中的一种或更多种；B 是 Mg、Sr、Mn、Ni、Co 或 Zn 中的一种或更多种；C 是 Ce、Cr、Al、Sb、P、Ge、Sn、Cu、V 或 W 中的一种或更多种；a 为 0.01 至 1.0；b 和 e 为 1.0 至 10；c 为 0 至 5.0，在一个实施方案中，c 是 0.05 至 5.0，在另一个实施方案中，c 是 0.05 至 4.0；d 和 f 是 0.05 至 5.0；x 是所存在其它元素的化和价要求所决定的数。在美国专利 6,268,529B1 中公开了这些催化剂对于将丙烷转化成丙烯醛和丙烯酸是有用的，该专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



其中，x 是与其它元素结合的氧的数量，取决于这些元素的氧化态。在美国专利 6,310,240 B1 中公开了该催化剂对于将丙烯醛转化成丙烯酸是有用的，该专利通过引用并入本申请。

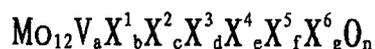
催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



其中，A 是 Fe、Cu、Bi、Cr、Sn、Sb、Ni、Co、Mn、Ce 或 Tl；B 是

一种碱金属或碱土金属；a、b、c、d、e和x分别表示Mo、W、V、A、B和O的原子比；当a为10时，b为1.5至4，c为1至5，d为1至4，e为0至2，x根据其它元素的氧化态而定。在美国专利6,384,275B2中公开了该催化剂对于将丙烯醛转化为丙烯酸是有用的，该专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



其中 X^1 为W、Nb、Ta、Cr和/或Ce， X^2 为Cu、Ni、Co、Fe、Mn和/或Zn， X^3 为Sb和/或Bi， X^4 为一种或更多种碱金属， X^5 为一种或更多种碱土金属， X^6 为Si、Al、Ti和/或Zr。a为1至6；b为0.2至4，c为0.5至18，d为0至40，e为0至2，f为0至4，g为0至40，n是由氧以外的元素的化合价和频次决定的一个数。在美国专利6,403,829B2中公开了该催化剂对于将丙烯醛转化成丙烯酸是有用的，该专利通过引用并入本申请。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



其中，X是选自由Mg、Ca、Sr和Ba组成的元素组中的至少一种元素，a、b、c、d、e和g分别表示Mo、V、W、Cu、X和O的原子比，因此，当a为12时，b在2至14的范围内，c在0至12的范围内，d在0至6而排除0的范围内（例如，0.1至6），e在0至3的范围内，而g是一个由各元素的氧化态决定的数字。美国专利6,409,331B1中公开了该催化剂，它对于将丙烯醛转化成丙烯酸是有用的。该专利作为参考文件列入此处。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：



其中：A是Ni或Co；B是Na、K、Rb、Cs或Tl；C是一种碱土金属；D是P、Te、Sb、Sn、Ce、Pb、Nb、Mn、As、B或Zn；而E是Si、Al、Ti或Zr。当a是12时，b是从0至10，c是从0至10，d是从0至10，e是从2至15，f是从0至10，g是从0至10，h是从0至4，i是从0至30，而x由每一种元素的氧化度决定。美国专利6,383,973B1中公开了

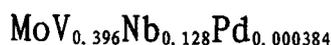
该催化剂，它对于将丙烯、异丁烯，叔丁醇或甲基-叔丁基醚转化成（甲基）丙烯醛或（甲基）丙烯酸是有用的。该专利作为参考文件列入此处。

催化剂可包括由下式表示的氧化催化剂：

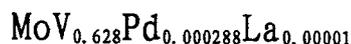


其中，A 是至少一种选自由 As、Sb、Ge、Bi、Zr、Ce 和 Se 组成的组的元素；B 是至少一种选自由 Cu、Fe、Cr、Ni、Mn、Co、Sn、Ag、Zn、Pd、Rh 和 Te 组成的组的元素；C 是至少一种选自由 V、W 和 Nb 组成的组的元素；D 是至少一种选自由碱金属、碱土金属和 Tl 组成的组的元素；而 a、b、c、d、e、f 和 x 分别表示 Mo、P、A、B、C、D 和 O 的原子比，因此，当 a 为 12 时，b 是一个在 0.5 至 4 的范围内的数字，在一个实施方案中为 0.5 至 3；c 是在 0 至 5 的范围内，在一个实施方案中为 0.01 至 3；d 在 0 至 3 的范围内，在一个实施方案中为 0.01 至 2；e 在 0 至 4 的范围内，在一个实施方案中为 0.01 至 3；f 在 0.01 至 4 的范围内，在一个实施方案中为 0.01 至 3；而 x 是一个由各元素的氧化态决定的数字。美国专利 5,618,974 中公开了该催化剂，它对于将甲基丙烯醛、异丁醛或异丁酸转化成甲基丙烯酸是有用的。该专利作为参考文件列入此处。

催化剂可包括含有 Mo、V、Nb 和 Pd 或 Mo、La、V 和 Pd 的氧化催化剂。具体的实施例包括



和



美国专利 6,274,764B1 中公开了这些催化剂，该专利作为参考文件列入此处。

作为参考文件列入此处的美国专利 6,143,921 中公开了三种氧化催化剂，其任一种均可用于本发明方法。第一种催化剂由化学式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Pd}_d$ 表示，其中：a 是 1 至 5；b 是 0 至 0.5；c 是 0.01 至 0.5；而 d 是 0 至 0.2。a、b、c 和 d 的数值分别表示催化剂中元素 Mo、V、Nb 和 Pd 的相对克原子比例。这些元素以不同的氧化物的形式与氧结合而存在。第二种催化剂是一种含元素 Mo、V、Pd、Nb、La 和 X 的组合物，其中 X 是氧化

物形式的 Al、Ga、Si 或 Ge，其比例为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{La}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$ ，其中：a 是 1；b 是 0.01 至 9；c 是 >0 至 0.2；d 是 >0 至 0.2；e 是 >0 至 0.2；而 f 是 >0 至 0.3。第三种催化剂由一种如化学式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{X}_d$ 所表示的煅烧组合物形成，其中 X 是至少一种选自由 P、B、Hf、Te 和 As 组成的组的助催化剂元素；a 为大约 1 至 5；b 是 1；c 为大约 0.01 至 0.5；而 d 为大约 0 至 0.1。

催化剂可以是一种氧化催化剂，包括根据如下化学式的与氧结合的元素钼、钒、铌和金：



其中：Y 选自由 Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te、La 和 Pd 组成的组中的一种或多种元素；a、b、c、d、e 和 f 代表元素的克原子比例，使得 $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b < 1$ ； $a+b=1$ ； $10^{-3} < c \leq 0.02$ ； $0 < d \leq 2$ ； $0 < e \leq 1$ ；而 $0 < f \leq 2$ 。美国专利 6,333,444B1 中公开了该催化剂，它可用于乙烷或乙烯至乙酸的氧化反应。该专利作为参考文件列入此处。

催化剂可以是一种具有如化学式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Pd}_d$ 所表示的煅烧组合物的氧化催化剂，其中：a 为 1 至 5；b 为 0 至 0.5；c 为 0.01 至 0.5；而 d 为 0 至 0.2。美国专利 6,383,977B1 中公开了该催化剂，用于将乙烷转化为乙酸。该专利作为参考文件列入此处。

作为参考文件列入此处的美国专利 6,441,227 B1 中公开的两种氧化催化剂在本发明方法中可分别或相互组合使用。第一种催化剂是一种如下化学式表示的混合金属氧化物：



其中：X¹ 是至少一种或多种 Co、Ni、V、Pt 或 Rh；X² 是至少一种或多种 Al、Ga、Ge、Mn、Nb、Zn、Ag、P、Si 或 W；X³ 是至少一种或多种 K、Mg、Rb、Ca、Sr、Ba、Na 或 In；O 是氧，而 a 是 1； $0 < b \leq 0.3$ ； $0 < c \leq 0.9$ ； $0 < d \leq 0.9$ ； $0 < e \leq 0.9$ ； $0 < f \leq 0.9$ ； $0 < g < 0.3$ ；而 z 是一个为满足化学式中其他元素的价位所需要的数。该催化剂被描述成可用于将烯烃转化成 α 、 β -

不饱和醛。第二种催化剂是一种由下式表示的金属氧化物:



其中 X 是 W 或 Mn 或两者; Y 是至少一种或多种 Pd、Sb、Ca、P、Ga、Ge、Si、Mg、Nb 或 K; O 是氧, 而 a_1 是 1; b_1 为 0.01 至 0.9; $0 < c_1 \leq 0.2$; $0 < d_1 \leq 0.5$; $0 < e_1 \leq 0.5$; 而 z_1 是一个为满足化学式中其他元素的价位所需要的数。该催化剂被描述成可用于将 α , β -不饱和醛转化为 α , β -不饱和羧酸。

催化剂可包括由下式表示的氨氧化反应催化剂:



其中 A 是选自 Co、Mn、Cr、P、Sb、Te、Na、Ce 或 W 的一种或多种元素, a 是从 0 至 5 的一个数; b 是从 0 至 0.4 的一个数; c 是从 0 至 0.4 的一个数, 条件是 b 和 c 之和为从 0.1 至 0.4; d、e、f 和 g 为从大约 0.2 至 10 的数, 而 x 是一个由其它元素的价位需要决定的数字。美国专利 5,093,299 中公开了该催化剂, 可用于在上述催化剂存在下通过使烯烃、氨和氧反应而将一种烯烃(例如, 丙烯或异丁烯)转化为相应的不饱和腈(例如, 丙烯腈或甲基丙烯腈)。该专利作为参考文件列入此处。

催化剂可包括由下式表示的氨氧化反应催化剂:



其中 a 为 0.5 至 2; M 是 Sn、Ti、Fe 或 Ga 中的一种或多种; m 为 0.05 至 3; N 是 W、Bi、Mo、Li、Mg、P、Zn、Mn、Te、Ge、Nb、Zr、Cr、Al、Cu、Ce 或 B 中的一种或多种; n 为 0.0 至 0.5; 而 x 是由每一种其他元素的氧化度决定的数字。该催化剂在美国专利 5,258,543 中公开, 它可用于将 C_3 至 C_5 单烯氨氧化反应成 3 至 5 个碳原子的 α , β -单不饱和无环腈(例如丙烯腈)。

作为参考文件列入此处的美国专利 6,486,091 B1 中公开了一种如下化学式表示的氨氧化反应催化剂



其中: A 选自元素周期表中的 VB 族(例如, V、Nb、Ta)、VIB 族(例如, Cr、Mo、W)、VIIB 族(例如, Mn、Tc、Re)或 VIII 族(例如, Fe、Co、Ni)的一种或多种元素; B 为选自元素周期表的 IA 族(例如, Li、

Na、K) 或 IIA 族 (例如, Mg、Ca) 的至少一种碱性助催化剂; a 为 0.01 至 12; b 为 0.01 至 12; c 为 0.01 至 2; d 为 0.01 至 10; e 为 0.01 至 1; f 为 0 至 2; g 为 0 至 1; 而 x 是为满足存在的元素的价位要求所需的氧原子数。该催化剂被描述成可用于将烯烃转化为不饱和腈。

吸附介质可以包括被配位体 (ligand) 络合 (complex) 的 (例如, 螯合的) 金属离子。该金属离子可以与 O₂ 络合, 或与其他待分离的流体成分络合。可使用的该金属离子包括 Fe(II)、Co(II)、Cu(I)、V(II)、Mn(II)、Mn(III)、Cr(II)、Ag(I)、Rh(I)、Rh(II)、Rh(III)、U(IV)、V(IV)、Ru(II)、Ru(IV)、Ti(III)、Cr(IV)、Bi(III)、Ni(II)、W(V)、W(IV)、Mo(II)、Mo(III)、Mo(IV)、Mo(V)、Mo(VI), 或其两种或更多种物质的组合。上述的罗马数字表示的是离子的氧化态或化合价数。

可用于络合金属离子的配体包括: 联吡啶基、2,6-[1-(2-咪唑-4-基乙基亚氨基)乙基吡啶]、轮环藤宁 (cyclen)、仙客木 (cyclam)、席夫 (Schiff) 碱配体、乙酰基丙酮酸酯或其低聚物或聚合物、羧酸酯、联吡啶或其低聚物或聚合物、卟啉或其低聚物或聚合物、呵啉 (corin) 或其低聚物或聚合物、聚酰胺、蛋白质、8-羟基喹啉或其低聚物或聚合物、半胱乙酯 (cysteinate) 或其低聚物或聚合物、N-烷基烷链异羟肟酸、二甲基乙二肟、均二乙基乙烯二肟、或其中两种或更多种物质的组合物。配体可包括氟-碳键。配体可以为氟化的 (例如, 全氟化的)。

在一个实施方案中, 金属离子配体的配位化合物可以为轴向配体。这些配体适用于氧气的纯化, 这是由于它们倾向于提供与氧原子间的适合的键从而允许加合物的形成, 而不会氧化金属。实施例包括: 咪唑、组氨酸氨基酸、吡啶、哌啶、4-甲基氨基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、硝酸盐、硫氰酸酯、卤化物, 或其中两种或更多种物质的组合物。

可用的吸附介质可以是血红蛋白; 血赤藓素 (hemoerythrin); 血蓝蛋白; 肌红蛋白; Co(II) (双(乙酰丙酮)乙二胺四齿席夫碱配体) (acacen); Co(II) (干洞) (dry cave) (N-甲基咪唑); Fe(II) (四-(2-新戊酰基苯基)卟啉) (H₂TpivPP)B; Fe(II) (封端的卟啉) (capped

porphyrin)B; Fe (2-羟基-1,10-邻菲咯啉)₂²⁺ ((ophen)₂²⁺); 双(乙基半胱氨酸基(cysteinato))氧化钒(IV); Cu(I) ((1H-苯并咪唑-2-基-甲基)磷酸酯)(bimp); 双(二甲基乙二脞基(dimethylglyoximato))钴(II); 双(组氨酸)钴(II); 二硝酸基(dinitrato)-双(均二乙基乙烯二胺)(sym-diethylethylenediamine)钴(II); 二氯-双(均二乙基乙烯二胺)钴(II); [间-四(α,α,α,α-邻-新戊酰氨基苯基(pivalamidophenyl))卟啉]钴(II); [N,N'-双(亚水杨基)(salicylicylidene)二丙烯三氨]钴(II); [2,3,10,11,13,19-六甲基-3,10,14,18,21,25-六氮杂双环[10.7.7]二十六-1,11,13,18,20,25-己烯-κ⁴N]钴(II)六氟磷酸酯; [N,N'-双(亚水杨基)乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(3-甲氧基亚水杨基)乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(亚水杨基)四甲基乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(3-甲氧基亚水杨基)四甲基乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(3-异丙氧基亚水杨基)四甲基乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(3-乙氧基亚水杨基)四甲基乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(5-甲氧基亚水杨基)四甲基乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(5-正丁氧基亚水杨基)四甲基乙烯二胺]钴(II); [N,N'-双(亚水杨基)乙烯二胺]钴(II); 钴(II)卟啉配合物; 封装在沸石内的金属-氰化物配合物; 氰基钴酯(cyanocobaltate); 含有二铁(III, IV)、二铜(II)或二锰核的血色素、蚯蚓血红蛋白(hemerythrin)或血蓝蛋白; N,N'-二亚水杨基乙烯二胺钴(II); 钴-二-(3-甲氧基水杨醛特丁基胺); [N,N'-双(亚水杨基)n-丙基二丙烯三胺]钴(II)、1-甲基咪唑; 2-甲基咪唑; 4-二甲基氨基吡啶; 氰基吡啶; 与衍生于乙烯-二氨-四乙酸、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的共聚物螯合的钴; 双(组氨酸)钴(II); [α-单(邻-甲基丙烯酰氨基苯基)-α,α,α-三(邻-新戊酰氨基苯基)卟吩基(porphinato)]钴; [内消旋-α,α,α,α-四(邻-新戊酰氨基苯基)卟吩基]-铁(II); 钴(II)内消旋-四-苯基-卟啉; 钴(II)内消旋-四(2-氯苯基)卟啉; 钴(II)内消旋-四(4-氯苯基)卟啉; 钴(II)内消旋-四(4-甲氧基苯基)卟啉; 钴(II)内消旋-四(2,4-二甲氧基苯基)卟啉; 钆(III)双(水杨醛)乙烯二亚胺; 钆(III)双(水杨醛)二乙烯三亚胺; 钆(III)双-(吡啶醛

(picolinaldehyde)) -邻-亚苯基二亚胺; 钇(III)双(吡啶醛)乙烯二亚胺、钇(III)双(吡啶醛)二乙烯三亚胺; 双(二甲基乙二肟基)镍(II); 双(二甲基乙二肟基)钴(II); 双(二甲基乙二肟基)铜(II); 二硝酸基-双(均二乙烯二胺)钴(II); 二氰硫基-双(均二乙烯二胺)钴(II); 二氯-双(均二乙基乙烯二胺)钴(II); 钴二-(水杨醛)-3,3'-二亚胺-二-邻-丙基氨; N,N'-二亚水杨基乙烯二氨钴(II); N,N'-乙烯-双(5-硝基-亚水杨基-亚氨基(iminato))钴(II), 或其中两种或更多种物质的组合物。

吸附介质可以是无机物。可用的无机吸附介质的实例包括: Sb_2O_5 、 AgO 、 PtO 、 CrO_2 、 PbO 、 HgO 、 Cu_2O 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Bi_2O_4 、 NiO 、 NiO_2 、 Cu_2O_3 、 SnO 、 SnO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 W_2O_5 、全氟化的薄膜、 Pt/g-氧化铝 、 Fe/g-氧化铝 、 Cu/g-氧化铝 、 Zn/g-氧化铝 、 Co/g-氧化铝 、沸石, 或其中两种或更多种物质的组合物。这个组包括金属氰化物的低聚物和聚合物。它们包括分子式为 $[\text{Cu(I)(CN)}_x]_n$ 、 $[\text{Fe(II)(CN)}_y]_n$ 或 $[\text{Co(II)(CN)}_y]_n$ 的低聚物或聚合物, 其中 x 为 3, y 为 5; 而 n 是至少 2 的一个数, 在一个实施方案中在大约 2 至大约 16,500 的范围内, 在另一个实施方案中约为 1000 至约 10,000。

吸附介质可包括银、金、铂、铜、锌、钇、镍、沸石、硅胶、碳分子筛、聚合物材料、矾土、无机络合物(例如, 金属居中的卟啉环)或其中的两种或更多种物质的组合物。

在一个实施方案中, 吸附介质包括反应性配位吸附剂, 在相对高的温度下, 该吸附剂与流体成分形成可逆的化学配位, 其中流体成分被吸附介质表面吸附。在较低的温度下, 化学反应是可逆的, 并且配位的流体以更纯的形式回收。

吸附介质可包括抗氧化剂。这样的实施例包括二胺、苯酚磷酸盐、亚磷酸盐、酚醛树脂(phenolics)、双酚醛树脂、羟胺、烯炔羧酸酯、氨基羧酸酯(例如, 乙烯二胺四乙酸及其盐)、维生素E、二-叔丁基-对-甲酚、锡盐、锡的氧化物、山梨酸酯、聚山梨醇酯, 或其中两种或更多种

物质的组合物。

本发明的一个优点是使用翅片结构负载活性吸附介质使得可以相对较快的热摆动 (thermal swing)。金属翅片结构依据选择的材料其热传导率可在大约 10 至大约 20W/m/K 或更大的范围内。铝可以超过 100W/m/K。另一方面,多孔介质诸如小球或粉末吸附剂床的热传导率通常在大约 0.2 至大约 2W/m/K 的范围内。因此,由于与多孔介质相比,通过翅片的热传递有所提高,使用翅片负载的吸附剂介质能提供更快的周期时间。周期时间的差异大致与吸附介质的热传导率差成比例。与多孔吸附介质相比,使用翅片负载的吸附介质允许每一周期的时间显著减少。该周期时间的改善既有利于气相分离工艺,也有利于液相的吸附分离工艺。

实施例 1

在采用 FeCrAlY 翅片负载的 SMR 催化剂的微通道反应器中进行一个在热传递平面的反侧上的带完全燃烧的蒸汽/甲烷重整 (SMR) 过程。使用插入在工艺微通道中的翅片上的 SMR 催化剂产生了令人惊讶的高热通量 (10 至 141W/cm²)、低 SMR 接触时间 (10 至 0.7ms) 和低 SMR 压降。

除了负载 SMR 催化剂的 FeCrAlY 翅片外,微通道反应器由不同厚度的英科耐尔合金 (inconel) 617 板构成,该板被堆叠、夹紧在一起,并在周界处焊接,形成反应器,其底部 (footprint) 尺寸为 3.63 英寸 × 0.5 英寸 (92mm × 12.7mm),高 0.67 英寸 (17.1mm)。所有用于气体流动的通道都采用常规的机械加工,通过电火花加工 (electrode discharge machining) (EDM) 形成的空气喷射孔 (air jet orifice) 除外。一空气集管 (header) 板 (6.35mm 厚,底部为 56.5mm × 12.7mm) 被焊接入一机械加工进空气喷射孔上的燃烧板内的一个 2.54mm 深的袋中。在与燃烧板相邻的表面上,机械加工有一空气集管通道,尺寸为深 0.125 英寸 (3.18mm),宽 0.080 英寸 (2.03mm),长 1.84 英寸 (46.9mm)。燃烧板与一腹板 (web plate) 邻近堆叠,该腹板与一 SMR 板邻近堆叠。SMR 板被分成位于同一平面上的三个部分,在堆叠后各自焊接在一起并与腹板焊接。沿着中心 SMR 部分 (在 17.7mm 长的集管和尾管部分中心) 的整个

56.7mm 长度的方向上机械加工有一含翅片的微通道。每一相邻的 SMR 板部分在那里都形成一横截面为 $2.03\text{mm} \times 0.66\text{mm}$, 长为 12.6mm 的集管或尾管。在和腹板相邻的表面上对燃烧板进行机械加工, 形成一 1.78 英寸 (4.52mm) 长的燃烧通道, 以给吸热的 SMR 反应提供热量。燃烧通道的横截面的尺寸为 0.080 英寸 \times 0.036 英寸 ($2.03\text{mm} \times 0.91\text{mm}$)。燃烧板还含有集中在沿流动方向的燃烧通道中心线上的喷射孔, 所述孔通过电火花加工 (EDM) 法机械加工, 穿过 0.150 英寸 (3.81mm) 的板厚度, 从而连接空气集管通道与燃烧通道。燃烧流与 SMR 气体同向流动给料。燃烧通道在燃烧通道的进口处给入氢, 而预热空气在分布于燃烧区的 45.2cm 长度的上述空气喷射孔, 具体地说在燃烧区域入口下游的 1.0 、 2.7 、 4.8 、 7.4 、 14.7 、 24.4 和 34.0mm 处引入。在 1.0mm 和 4.8mm 轴向位置的空气喷射孔的横截面为沿流动轴长方形, 其尺寸为 0.024 英寸 \times 0.012 英寸 ($0.61\text{mm} \times 0.30\text{mm}$) 且在两端均为整圆形 (full round)。喷射孔在 2.7mm 轴向位置的横截面是“指向”下游的等边三角形, 它具有为 0.024 英寸 (0.61mm) 的边长和角落上的 0.05mm 半径的圆。所有其他空气喷射孔的横截面都为圆形, 直径为 0.012 英寸 (0.30mm)。氢燃料在一横截面为 $2.03\text{mm} \times 0.41\text{mm}$ 的 23.4mm 长的集管区中被带进燃烧区。在燃烧燃料集管的末端, 0.41mm 尺寸以突然向喷射孔从腹板 (web) 扩展开的方式展开为 0.91mm 。分开燃烧通道和 SMR 反应工艺微通道的是一 0.060 英寸 (1.52mm) 腹板, 该腹板为实心板, 除了 0.023 英寸 (0.58mm) 直径的从腹板周边至中心 (也是微通道宽度的中心) 钻孔 0.25 英寸 (6.35mm) 深的热电偶 (温度计) 插孔外。这些位于沿反应区长度方向的六个位置的热电偶插孔允许在 SMR 和燃烧通道之间的金属中进行温度测量, 该测量采用 0.50mm K 型非接地的英科耐尔合金铠装的热电偶, 但不损害在燃烧通道或 SMR 通道两者上的气密密封。气体被引入空气、氢和 SMR 反应物入口中, 且从通过和每一板的平面垂直方向延伸的 1.75mm 内径 (3.18mmOD) 管从燃烧废气和 SMR 产物出口移除。额外的四个 1.75mmID 管提供了在翅片的两端进入 SMR 通道的通路和在相应于燃烧区的起始和末端水平进入燃烧通道的通路。

插入到微通道中的 FeCrAlY 翅片在基部长 1.78 英寸 (4.52cm), 宽 0.100 英寸或 2.54mm。基部高度为 0.006 英寸或 0.152mm。每一翅片高 0.014 英寸且置于 0.006 英寸基部顶端。每一翅片和相邻的翅片间隔 0.010 英寸, 以产生 0.010 英寸的用于流动的间隙。从翅片支撑物上突出有 4 个翅片。该翅片支撑物置于分隔 SMR 反应工艺微通道和相邻的热交换燃烧反应腔室的热传递平面的顶端。

含有翅片插入物的微通道的横截面为 0.080 英寸 (2.03mm) (在翅片基部延伸至 0.100 英寸 (2.54mm)) \times 0.026 英寸 (0.66mm)。该微通道反应器翅片的长度为 1.78 英寸 (4.52cm), 其含有涂覆在 FeCrAlY 翅片插入物上的 SMR 催化剂。翅片在焊接反应器之前被插入进微通道反应器中, 随同该翅片一起插入的还有在翅片每一端的两片英科耐尔合金片 (0.18mm \times 2.54mm \times 5.74mm), 该合金片用作把翅片固定在通道中的纵向中心并阻止在翅片的直接上游和下游的翅片基部平面中的流动。

在将 FeCrAlY 翅片插进工艺微通道之前, 通过超声清洗机用 2-丙醇、HNO₃ (20wt%) 和去离子水各清洗 10min。然后, 在放进工艺微通道和在周边焊接装置之前, 在空气中于 1000°C 下以 3.5°C/min 的加热和冷却速率热处理 8hr。

在用催化剂涂覆 FeCrAlY 翅片之前, 当以 3.5°C 每分钟加热至 1000°C 时, 通过在每一入口管 (空气、燃料、SMR 反应物) 流入 200 标准立方厘米 (sccm) 氮气的方法, 在 FeCrAlY 翅片上生成一氧化物层。然后停止氮气流动, 在 1000°C 下通过三个入口给料 200sccm 无烃空气达 24 小时。然后以 3.5°C 每分钟把该装置冷却至 25°C (维持连续空气流动), 并放置在工艺微通道中。将该装置焊接在周边。

通过使用外部涂覆孔, 仅在相应于 SMR 翅片载体 (substrate) 的区域用稳定剂和活性金属涂覆 SMR 和燃烧反应物通道。将矾土溶胶涂层涂到整个反应器上, 包括入口和出口管道系统, 以有助于防止本底活性 (background activity)。

从具有垂直朝向的通道底部用注射器将矾土溶胶 (萨索尔 (Sasol) 提供的 14N4-25) 引入燃烧和 SMR 通道中, 以填充通道和入口/出口管道

系统。在溶胶从通道中移除之前装置被允许浸泡 2 分钟。以 5 标准升每分钟 (SLPM, 标准的定义是 0°C, 1 个大气压) 给料氮气以除去过量的溶胶。该装置用 150cc/min 的无烃空气流在炉子中于 100°C 干燥 1 小时, 随后以 10°C/min 的加热和冷却速率在 450°C 煅烧 4 小时。然后用所描述的第一层溶胶涂层相同的方法在燃烧和 SMR 通道上涂第二层溶胶。用注射泵 (syringe pump) 以 60ml/hr 的速率将重量百分比为 10% 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 连续地引入燃烧通道中。在该步骤和随后的步骤中, 通过在反应区的一端的载体涂料管连续引入该溶液, 并通过在具有水平取向的通道的加工区的另一端的载体涂层管移除。在这一涂覆步骤中, 通过入口和出口管道系统引入 20sccm 氮气以阻止渗入入口和出口区域。随后从通道中除去溶液, 用氮气冲刷装置以除去过量溶液。重复相同的步骤以用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液涂覆 SMR 通道。在用氮气冲刷 SMR 通道后, 在 150cc/min 的无烃空气中于 100°C 干燥 1 小时。然后在 1000°C 以加热和冷却速率为 3.5°C/min 煅烧 4 小时。

用硝酸盐形式的前体给燃烧通道涂覆由原子比为 4:1 的镨和钕组成的第一活性金属层。用和先前描述的用于 La 步骤相同的方法, 将溶液引入燃烧通道中, 然后移除。将装置在 150cc/min 的无烃空气中于 100°C 干燥 1 小时, 然后在 1000°C 以加热和冷却速率为 10°C/min 煅烧 1 小时。

使用注射泵用 10% 重量百分比的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 在燃烧通道中涂覆由铂组成的第二活性金属层。用和先前描述的用于 La 步骤相同的方法, 将溶液引入燃烧通道中, 然后移除。使用注射泵给 SMR 通道涂覆由在硝酸盐溶液中的 10% 重量百分比的铑组成的第二活性金属层。用和先前描述的用于 La 步骤相同的方法, 将溶液引入 SMR 通道中, 然后移除。将装置在以 150cc/min 流动的无烃空气中于 100°C 干燥 1 小时, 然后在 1000°C 以加热和冷却速率为 3.5°C/min 煅烧 1 小时。

整个反应器在 15cm 蛤壳式 (clamshell) 的 Ni-Cr 陶瓷加热器中操作, 该加热器保持在低于最高燃烧腹板 (web) 温度大约 25-50°C 的温度, 以抵消热损失效应。通过外部加热器给反应物和空气流提供预热。

通过布鲁克斯 5850e 和 5851e 系列质量流量控制器给料每一种反应

物气体。压力用努肖克公司 (NOSHOK) 1001501127 和 1003001127 型压力传感器测量。气体组合物通过热传导率探测器气相色谱分析。为了正确操作, 所有设备都经过校准和校验。流量率用被拜斯国际 (BIOS International) 校准和保证的主标准校准器、干-校 (Dry-Cal) DC-2M 主流量校准器校准。压力传感器用带福禄克 (Fluke) 校准和保证的福禄克 700P07 或 700P06 压力模块 (module) 的福禄克 718 1006 型压力校准器校准。气相色谱用普莱克斯销售公司 (Praxair Distribution Inc.) 混合和保证的校准气体校准。使用纯氢做燃烧燃料且用 5-27% 过量的空气。燃烧排气分析一致性地显示了 100% 的氢转化率。

“平均面积热通量”的定义是吸热反应的热负荷除以和翅片基部的相邻的热传递表面的平面面积。该面积是用于从热交换通道向翅片基部的热交换的通道。

“腹板 (web)”的定义是分隔吸热反应 (含翅片) 工艺微通道和热交换燃烧反应腔室的壁。

“平衡转化率温度” (表 1) 是给定的入口组合物产生与在测量的过程出口压力下测量的甲烷转化率相等的平衡甲烷转化率所需的温度。类似地, “平衡选择性温度” (表 1) 是给定的入口组合物产生与在测量的过程出口压力下测量的 CO 选择性相等的平衡 CO 选择性值所需的温度。平衡气体组合物用 NASA 路易斯 (NASA LEWIS) 热力学平衡代码或 ChemCAD 计算。甲烷转化率和对一氧化碳的选择性由气相色谱测量的干燥产物气体组合物依据等式 1 和 2 计算

$$\text{CH}_4 \text{ 转化率} = 1 - (Y_{\text{CH}_4} / (Y_{\text{CH}_4} + Y_{\text{CO}} + Y_{\text{CO}_2})) \quad (1)$$

$$\text{CO 的选择性} = Y_{\text{CO}} / (Y_{\text{CO}} + Y_{\text{CO}_2}) \quad (2)$$

其中 Y 是每一所指的组分的摩尔分数。

接触时间 (CT) 是气体每小时空速 (GHSV) 的倒数, 乘以将倒数的小时转换成毫秒的转换因数:

$$\text{CT} = (1 / \text{GHSV}) (3600000 \text{ms/hr})$$

其中 GHSV 是倒数小时的气体每小时空速。对反应器给料的体积流量率的速率在 0°C 和 1 大气压的标准条件下定义, 用于计算接触时间或者 GHSV

的目的。因而接触时间和 GHSV 仅取决于入口摩尔流量率和反应腔室体积。

反应器的性能数据见表 1 和图 13、图 14。在最高金属腹板温度为 950 和 900℃ 时，平衡 SMR 转化率和选择性分别在表观 SMR 温度为 925 和 875℃ 下达到而 $>25\text{W}/\text{cm}^2$ 的热通量在接触时间小于 5 毫秒 (ms) 时达到。在更快的接触时间下，获得了达到 $90\text{--}140\text{W}/\text{cm}^2$ 的热通量，显示了 SMR 翅片负载的催化剂在催化剂的上游部分跟上更高的热需求的能力。尽管在 25 个大气压下的相同温度条件显示为 $\sim 840^\circ\text{C}$ 平衡转化率，但在燃烧金属腹板温度为 875℃ 时 14 个大气压下采集的数据显示 $\sim 800^\circ\text{C}$ 平衡转化率。

将翅片负载的 SMR 工艺微通道用于测试在 SMR 反应器的上游端所能达到的最大热通量。在反应物的总流量率为 7.4 标准升每分钟 (SLPM) (在 1.78 英寸催化剂床中 0.5ms 接触时间)，25 大气压，且维持最大燃烧腹板温度为 950℃ 时，能达到超过 $140\text{W}/\text{cm}^2$ 的平均热通量，且其转化率和选择性值分别等于大约 700 和 800℃ 平衡值 (见表 1)。

表 1

| 条件 (温度和接触时间) | 950℃ 5.0ms | 900℃ 2.7ms | 950℃ 2.7ms | 900℃ 0.7ms | 950℃ 0.7ms |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 反应时间 (time on stream) (hr) | 75 | 25 | 20 | 92 | 72.5 |
| 接触时间 (ms) | 4.9 | 2.7 | 2.7 | 0.7 | 0.7 |
| 最高腹板温度 (℃) | 953 | 906 | 953 | 900 | 950 |
| 平均面积热通量 (W/cm^2) | 29.7 | 43.7 | 50.8 | 94.7 | 141.9 |
| 平衡转化率温度 (℃) | 935 | 840 | 902 | 701 | 708 |
| 平衡选择性温度 (℃) | 924 | 846 | 901 | 776 | 792 |
| 空气入口气体温度 (℃) | 932 | 880 | 930 | 856 | 887 |
| 排气气体温度 (℃) | 940 | 884 | 938 | 872 | 917 |
| 空气入口压 (kPa) | 124 | 123 | 127 | 148 | 190 |
| 总燃料流量率 (SLPM) | 0.152 | 0.184 | 0.222 | 0.454 | 0.693 |
| 燃料 H_2 含量 (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 空气流量率 (SLPM) | 0.460 | 0.460 | 0.554 | 1.135 | 2.095 |

| | | | | | |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| % 过量空气 (基于入口流量) | 27 | 5 | 5 | 5 | 27 |
| 空气压降 (kPa) | 9.7 | 9.0 | 11.7 | 26.9 | 58.6 |
| SMR 入口气体温度 (°C) | 915 | 860 | 906 | 810 | 814 |
| SMR 出口气体温度 (°C) | 940 | 879 | 934 | 847 | 874 |
| SMR 入口压 (kPa) | 2560 ± 5 | 2560 ± 5 | 2570 ± 5 | 2600 ± 5 | 2630 ±5 |
| SMR 出口压 (kPa) | 2560 ± 5 | 2560 ± 5 | 2570 ± 5 | 2570 ± 5 | 2560 ±5 |
| SMR CH ₄ 流量率 (SLPM) | 0.182 | 0.326 | 0.326 | 1.264 | 1.82 |
| SMR 蒸汽流量率 (SLPM) | 0.547 | 0.980 | 0.980 | 3.78 | 5.46 |
| 蒸汽与甲烷摩尔比 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| CH ₄ 转化率 (GC 基础) (%) | 93.0 | 77.6 | 89.1 | 44.3 | 45.7 |
| 选择性: CO (%) | 69.5 | 60.2 | 67.4 | 47.3 | 50.6 |
| SMR (碳出) / (碳入) | 1.05 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 0.98 |
| 距催化剂翅片上游末端 1.0mm 处的腹板温度 | 953 | 906 | 953 | 900 | 950 |
| 距催化剂翅片上游末端 2.8mm 处的腹板温度 | 948 | 906 | 953 | 898 | 944 |
| 距催化剂翅片上游末端 5.4mm 处的腹板温度 | 943 | 901 | 949 | 888 | 930 |
| 距催化剂翅片上游末端 17.2mm 处的腹板温度 | 930 | 895 | 940 | 878 | 912 |
| 距催化剂翅片上游末端 28.0mm 处的腹板温度 | 929 | 886 | 933 | 864 | 893 |
| 距催化剂翅片上游末端 39.2mm 处的腹板温度 | 943 | 888 | 940 | 866 | 897 |

| | | | | | |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 炉温 (°C) | 935 | 883 | 934 | 864 | 902 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|

实施例 2

针对甲烷-合成气的部分氧化,设计并测试用于部分氧化反应过程中的翅片,主要关注的特征如下:

1. 高 CH₄ 转化率: 翅片的使用应提供高 CH₄ 转化率。
2. 高 H₂ 选择性: 翅片的使用应提供高 H₂ 选择性。
3. 高 CO 选择性: 翅片的使用应提供高 CO 选择性。
4. 低的压降: 翅片的使用应产生低流动阻力。
5. 机械和热强度: 翅片应具有高机械强度,以维持在装置制造(像连接)和其操作过程中通道内部的大应力条件。具有良好的热传递特性的设计能防止热点和材料老化。

图 6 显示了由用于在燃烧微通道中进行 POX 反应过程的翅片的几何形状。翅片的梯形形状提供了翅片基部的机械刚性。所有翅片都被支撑在矩形基础上,以提高翅片的热传递性能。翅片由 FeCrAlY 用线割法(wire EDM method)制造。下表概括了翅片的尺寸:

| | 尺寸 (英寸) |
|--------|---------|
| 翅片厚度 | |
| 在基部 | 0.005 |
| 在顶端 | 0.002 |
| 翅片间隔 | |
| 在基部 | 0.012 |
| 在顶端 | 0.017 |
| 翅片高度 | 0.029 |
| 矩形基部高度 | 0.020 |
| 总体宽度 | 0.180 |
| 总体高度 | 0.049 |
| 总体长度 | 1.500 |

通过混合 7.2g Al₂O₃ 粉末、12g 去离子水和 42g 直径为 3mm 的 Al₂O₃

珠子制备 Al_2O_3 浆液。其 pH 值用硝酸调至 3.5-4。该 Al_2O_3 是被研磨成小于 150 微米的粉末的酸性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。用球磨机球磨混合物 (ball-milled) 8 小时。在 4.2g 浆液中通过不断搅拌加入 0.8 g 25wt.% 的 Al_2O_3 溶胶 (萨索尔 14N4-25)。

将 FeCrAlY 翅片在异丙醇中用超声清洗 20min。在 100°C 下干燥 1h 并冷却至室温后, 在 20wt.% HNO_3 溶液中超声清洗翅片 20min。然后用去离子水漂洗该翅片至 pH 值为 7。在 120°C 下干燥 1 小时后, 翅片在空气中以 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率被加热到 1000°C , 并在空气中在 1000°C 下煅烧 8 小时。煅烧后产生致密 Al_2O_3 层。该 Al_2O_3 层起一防护片的作用, 也提高了涂层和该翅片之间的粘附力。该 Al_2O_3 浆液通过浸渍涂到翅片上。过量的浆液通过在涂覆表面上喷射空气来除去。将翅片在 120°C 干燥 1 小时, 然后在 450°C 煅烧 4 小时, 加热和冷却速率为 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。通过浸渍将 7.5wt.% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸渍到翅片上。在空气中 120°C 干燥翅片 1 小时, 然后在 1000°C 煅烧 4 小时, 其加热和冷却速率为 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。表面的 La_2O_3 稳定了 Al_2O_3 。浆液填充量是 25.4mg 每翅片。将 10wt.% $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液滴到翅片上, 多余的溶液用压缩空气吹去。所得的翅片负载催化剂在空气中 120°C 干燥 1 小时, 然后在 1000°C 煅烧 1h。Rh 的装载量是 4.8mg 每翅片。

在 1 个大气压下, 在一小片中测试翅片负载催化剂的将甲烷转化成合成气的部分氧化反应。该小片是一个圆柱形棒, 其直径是 0.5 英寸, 长度是 2 英寸。该小片在其中心具有一个矩形微通道隧道。该隧道沿其内轴延伸通过该棒。该隧道的高度为 0.05 英寸, 宽度为 0.18 英寸。该翅片负载催化剂被置于该隧道中测试。在该隧道的每一侧设有气体紧密连接。反应物穿流通过管道流入该隧道, 并穿流通过该隧道和翅片负载催化剂接触。将该小片置于一个炉子中。炉子的温度升高至保持小片的中长度 (mid-length) 外表面温度为 850°C 。物料流在炉子入口的温度是室温, 并在进入小片之前预热。管道从炉子入口至小片的长度是 10 英尺。产物流的出口压力是大气压力。小片中的压降用卡布许里克差压表 (Capsuhelic differential pressure gauge) 测量。产物的成分用双柱

气相色谱仪分析。翅片负载催化剂的性能根据 CH_4 转化率, H_2 选择性以及 CO 选择性测量。

$$\text{CH}_4 \text{ 转化率 } (\%) = (V_{\text{CH}_4, \text{进}} - V_{\text{CH}_4, \text{出}}) / (V_{\text{CH}_4, \text{进}}) \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ 选择性 } (\%) = (V_{\text{H}_2, \text{出, 实际值}}) / (V_{\text{H}_2, \text{出, 理论值}}) \times 100$$

$$\text{CO 选择性 } (\%) = (V_{\text{CO, 出}}) / (V_{\text{CO, 出}} + V_{\text{CO}_2, \text{出}}) \times 100$$

该催化剂在使用前于 400°C 用 H_2 还原 30min。进料气体组成是 29.6% 的 CH_4 和 70.4% 的空气 ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$), 总流量为 2030ml/min (标准条件)。接触时间是 3.3ms。接触时间的定义是无翅片的小片流动体积和体积流量之比。下表概括了在 157 小时操作后的翅片负载催化剂性能。

| 参数 | 值 |
|--|--------------------------------|
| 涂层类型 | 粉末浆液载体涂料 |
| 燃料组成 | 29.6% CH_4 , 70.4%的空气 |
| 燃料接触时间 | 3.3ms |
| CH_4 转化率 (在 850°C) | 85% |
| H_2 选择性 (在 850°C) | 92% |
| CO 选择性 (在 850°C) | 95% |
| 压降 | 5.6 psi (磅/平方英寸) |

实施例 3

在 POX 反应过程中使用的另一可选的翅片提供了减少压降的优点。流动面积通过减少翅片的数目得到了增加。有 5 个翅片从翅片负载物上向上突出。该翅片具有一梯形的横截面形状, 如图 6 所示。翅片的厚度以及翅片的梯形形状一起提供了翅片基部的机械刚性。翅片被支撑在矩形支撑物或基部上以提升翅片的传热性能。翅片由 FeCrAlY 制备。翅片用线割法 (wire EDM) 制造。下表总结了翅片的尺寸:

| | 尺寸 (英寸) |
|------|---------|
| 翅片厚度 | |
| 在基部 | 0.020" |
| 在顶端 | 0.010" |

| | |
|--------|--------|
| 翅片间隔 | |
| 在基部 | 0.012" |
| 在顶端 | 0.022" |
| 翅片高度 | 0.033" |
| 矩形基部高度 | 0.020" |
| 总体宽度 | 0.180" |
| 总体高度 | 0.053" |
| 总体长度 | 1.500" |

通过混合 7.2g γ - Al_2O_3 粉末、12g 去离子水和 42g 直径为 3mm 的 Al_2O_3 珠子制备 Al_2O_3 浆液。其 pH 值用硝酸调至 3.5-4。该 Al_2O_3 是被研磨成小于 150 微米的粉末的酸性 γ - Al_2O_3 。用球磨机球磨混合物 8 小时。在 4.2g 浆液中通过不断搅拌加入 0.8 g 25wt.% 的 Al_2O_3 溶胶 (萨索尔 14N4-25)。

将 FeCrAlY 翅片在异丙醇中用超声清洗 20min。在 100°C 下干燥 1h 并冷却至室温后，在 20wt.% HNO_3 溶液中超声清洗翅片 20min。然后用去离子水漂洗该翅片至 pH 值为 7。在 120°C 下干燥 1 小时后，翅片在空气中以 3.5°C/min 的加热速率被加热到 1000°C，并在空气中在 1000°C 下煅烧 8 小时。 Al_2O_3 浆液通过浸渍涂覆到翅片上。过量的浆液通过在涂覆表面上喷射空气除去。在 120°C 干燥翅片 1 小时，然后在 450°C 煅烧 4 小时，加热和冷却速率为 3.5°C/min。通过浸渍法将 7.5wt.% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸渍到翅片上。在空气中 120°C 干燥翅片 1 小时，然后在 1000°C 煅烧 4 小时，其加热和冷却速率为 3.5°C/min。浆液填充量是 6.0mg 每翅片。将 10wt.% $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液滴到翅片上，过量的溶液用压缩空气吹去。所得的翅片负载催化剂在空气中 120°C 干燥 1 小时，然后在 1000°C 煅烧 1h。Rh 的装载量是 1.0mg 每翅片。

在 1 个大气压下，在如实施例 2 所述的小片中测试翅片负载催化剂的将甲烷转化成合成气的部分氧化反应。将该小片置于一个炉子中。炉子的温度升高至保持小片的中长度的外表面温度为 805°C。物流在炉子入口的温度是室温。进料流进入小片之前被预热。管道从炉子入口至小片的长度是 10 英尺。产物流的出口压力是大气压力。小片中的压降是入

口和出口压力之差。产物的组成用双柱气相色谱仪分析。翅片的性能依据 CH_4 转化率、 H_2 选择性和 CO 选择性测量。下表概括了在 115 小时操作后的翅片负载催化剂性能。

| 参数 | 值 |
|-----------------------------|--------------------------------|
| 涂层类型 | 粉末浆液载体涂料 |
| 燃料组成 | 29.6% CH_4 , 70.4%的空气 |
| 燃料接触时间 | 3.3ms |
| CH_4 转化率 (在 850°C) | 87% |
| H_2 选择性 (在 850°C) | 93% |
| CO 选择性 (在 850°C) | 93% |
| 压降 | 2.8 psi |

实施例 4

用锯切法 (saw-cut method) 制备 FeCrAlY 翅片, 并在一小片中测试其催化剂性能。下表总结了该翅片的尺寸:

| | 尺寸 (英寸) |
|--------|---------|
| 翅片厚度 | |
| 在基部 | 0.010" |
| 在顶端 | 0.005" |
| 翅片间隔 | |
| 在基部 | 0.017" |
| 在顶端 | 0.022" |
| 翅片高度 | 0.033" |
| 矩形基部高度 | 0.020" |
| 总体宽度 | 0.180" |
| 总体高度 | 0.053" |
| 总体长度 | 1.500" |

通过混合 7.2g 伽马 Al_2O_3 粉末、12g 去离子水和 42g 直径为 3mm 的 Al_2O_3 珠子制备 Al_2O_3 浆液。其 pH 值用硝酸调至 3.5-4。该 Al_2O_3 是被研磨

成小于 150 微米的粉末的酸性伽马 Al_2O_3 。用球磨机球磨混合物 8 小时。在 4.2g 浆液中通过不断搅拌加入 0.8 g 25wt.% 的 Al_2O_3 溶胶 (萨索尔 14N4-25)。

将 FeCrAlY 翅片在异丙醇中用超声清洗 20min。在 100°C 下干燥 1h 并冷却至室温后, 该翅片在 20wt.% HNO_3 溶液中超声清洗 20min。然后用去离子水漂洗该翅片至 pH 值为 7。在 120°C 下干燥 1 小时后, 翅片在空气中以 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率被加热到 1000°C , 并在空气中在 1000°C 下煅烧 8 小时。该 Al_2O_3 浆液通过浸渍清洗涂到翅片上。过量的浆液通过在涂覆表面上喷射空气除去。该翅片在 120°C 干燥 1 小时, 然后在 450°C 煅烧 4 小时, 加热和冷却速率为 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。通过浸渍法将 7.5wt.% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸渍到浆液涂覆的翅片上。翅片在空气中 120°C 干燥 1 小时, 然后在 1000°C 煅烧 4 小时, 其加热和冷却速率为 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。浆液填充量是 18.7mg 每翅片。将 10wt.% $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 溶液滴到翅片上, 过量的溶液用压缩空气吹去。所得的翅片负载催化剂在空气中 120°C 干燥 1 小时, 然后在 1000°C 煅烧 4h。Rh 的装载量是 3.2mg 每翅片。

在 1 个大气压下, 在如实施例 2 所述的小片中测试翅片负载催化剂的甲烷的部分氧化反应。将该小片置于一个炉子中。该催化剂在使用前于 400°C 用 H_2 还原 30min。进料气体组成是 29.6% 的 CH_4 和 70.4% 的空气 ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$), 总流量为 $2372\text{ml}/\text{min}$ (标准条件)。接触时间是 3.3ms。炉子的温度调整至保持小片的中长度的外表面温度为 850°C 。物流在炉子入口的温度是室温。进料流进入小片之前被预热。管道从炉子入口至小片的长度是 10 英尺。产物流的出口压力是大气压力。小片中的压降用卡布许里克差压表测量。产物的组成用双柱气相色谱仪分析。翅片的性能依据 CH_4 转化率、 H_2 选择性和 CO 选择性测量。下表概括了在 400 小时操作后的翅片负载催化剂性能。

| 参数 | 值 |
|--------|--------------------------------|
| 涂层类型 | 粉末浆液载体涂料 |
| 燃料组成 | 29.6% CH_4 , 70.4%的空气 |
| 燃料接触时间 | 3.3ms |

| | |
|------------------------------|---------|
| CH ₄ 转化率 (在 850℃) | 75% |
| H ₂ 选择性 (在 850℃) | 72% |
| CO 选择性 (在 850℃) | 91% |
| 压降 | 2.1 psi |

实施例 5

一个和实施例 4 的翅片尺寸相同的翅片在异丙醇中用超声清洗 20min。在 100℃ 下干燥 1h 并冷却至室温后，该翅片在 20 wt.% HNO₃ 溶液中超声清洗 20min。然后用去离子水漂洗该翅片至 pH 值为 7。在 120℃ 下干燥 1 小时后，翅片在空气中以 3.5℃/min 的加热速率被加热到 1000℃，并在空气中在 1000℃ 下煅烧 8 小时。煅烧后产生致密 Al₂O₃ 层。该 Al₂O₃ 层起一防护片的作用，也提高了涂层和该翅片之间的粘附力。Al₂O₃ 溶胶 (25wt.%, 萨索尔 14N4-25) 通过浸渍涂到翅片上。过量的溶胶通过在涂覆表面上喷射空气除去。该翅片在 120℃ 干燥 1 小时，然后在 450℃ 煅烧 4 小时，加热和冷却速率为 3.5℃/min。重复溶胶涂覆过程 3 至 4 次直至达到 17mg Al₂O₃ 每翅片的填充量。通过浸渍法将 7.5wt.% La(NO₃)₃ 溶液浸渍到翅片上。翅片在空气中 120℃ 干燥 1 小时，然后在 1000℃ 煅烧 4 小时，其加热和冷却速率为 3.5℃/min。将 10wt.% Rh(NO₃)₃ 溶液滴到翅片上，多余的溶液用压缩空气吹去。所得的翅片负载催化剂在空气中 120℃ 干燥 1 小时，然后在 500℃ 煅烧 1h。重复 Rh(NO₃)₃ 溶液涂覆一次，且该翅片在 1000℃ 煅烧 4 小时。Rh 的装载量是 5.2mg 每翅片。

在 1 个大气压下，用如实施例 2 所述的小片测试所得的翅片负载催化剂的将甲烷转化成合成气的部分氧化反应。将该小片置于一个炉子中。该催化剂在使用前于 450℃ 用 H₂ 还原 30min。进料气体组成是 29.6% 的 CH₄ 和 70.4% 的空气 (CH₄/O₂ = 2/1)，总流量为 2361ml/min (标准条件)。接触时间是 3.3ms。炉子的温度调整至保持小片的中长度的外表面温度为 800℃。物料流在炉子入口的温度是室温。进料流进入小片之前被预热。管道从炉子入口至小片的长度是 10 英尺。产物流的出口压力是大气压力。小片中的压降用卡布许里克差压表测量。产物的成分用双柱气相色谱仪

分析。翅片负载催化剂的性能根据 CH_4 转化率, H_2 选择性以及 CO 选择性测量。下表显示了在 600 小时恒稳操作后的翅片负载催化剂性能。

| 参数 | 值 |
|-----------------------------|--------------------------------|
| 涂层类型 | 溶胶载体涂料 |
| 燃料组成 | 29.6% CH_4 , 70.4%的空气 |
| 燃料接触时间 | 3.3ms |
| CH_4 转化率 (在 800°C) | 71% |
| H_2 选择性 (在 800°C) | 70% |
| CO 选择性 (在 800°C) | 87% |
| 压降 | 1.4 psi |

上述翅片负载催化剂用一种正丁烷和 CH_4 燃料的混合物测试。进料气体含有 7.2%的 CH_4 , 7.2%的正丁烷以及 85.6%的空气, 总流量为 2091ml/min (标准条件)。出口气体组成用四柱气相色谱仪分析。炉子的温度调整至保持小片的中长度的外表面温度为 800°C。翅片负载催化剂在 300 小时操作后的性能归纳如下。

| 参数 | 值 |
|-----------------------------|---|
| 涂层类型 | 粉末浆液载体涂料 |
| 燃料组成 | 7.5% CH_4 , 7.5%正丁烷, 85% 空气 |
| 燃料接触时间 | 3.3ms |
| CH_4 转化率 (在 800°C) | 60% |
| 正丁烷转化率(在 800°C) | 76% |
| H_2 选择性 (在 800°C) | 77% |
| CO 选择性 (在 800°C) | 82% |
| 压降 | 1.0 psi |

实施例 6

制备具有图 1 所示的设计的吸附分离单元。在翅片壁上涂覆选择性

吸附介质吸附剂。翅片由铝制成，高1mm，宽0.5mm，且间隔0.5mm分开。翅片的基部是0.5mm。翅片被插入到高1.05mm宽5cm的工艺微通道中。在微通道中有50片翅片。工艺微通道和一热交换通道相邻。用水作为热交换流体来冷却吸附的单元以及加热解吸附的单元。在解吸附时，在热交换通道中穿流通过65℃水流。在吸附时，在热交换通道中穿流通过15℃水流。

将甲烷和氮气的混合物物料给料至吸附单元。甲烷比氮气更优先地吸附在吸附介质上。吸附发生在35℃。当吸附介质满负荷时，通过在热交换通道中穿流通过暖流体把吸附介质的温度升高到55℃。甲烷解吸到甲烷或天然气的解吸附流体中。在解吸甲烷后，吸附介质的温度被冷却至35℃，以用于第二吸附周期。加热和冷却之间的周期时间是0.1秒。

虽然本发明通过涉及不同的详细的实施方案得到解释，应该知道，在阅读本说明书后，其不同的修改对本领域技术人员是显而易见的。因此，应该理解，在此公开的本发明意在涵盖落在所附权利要求范围内的此类修改。

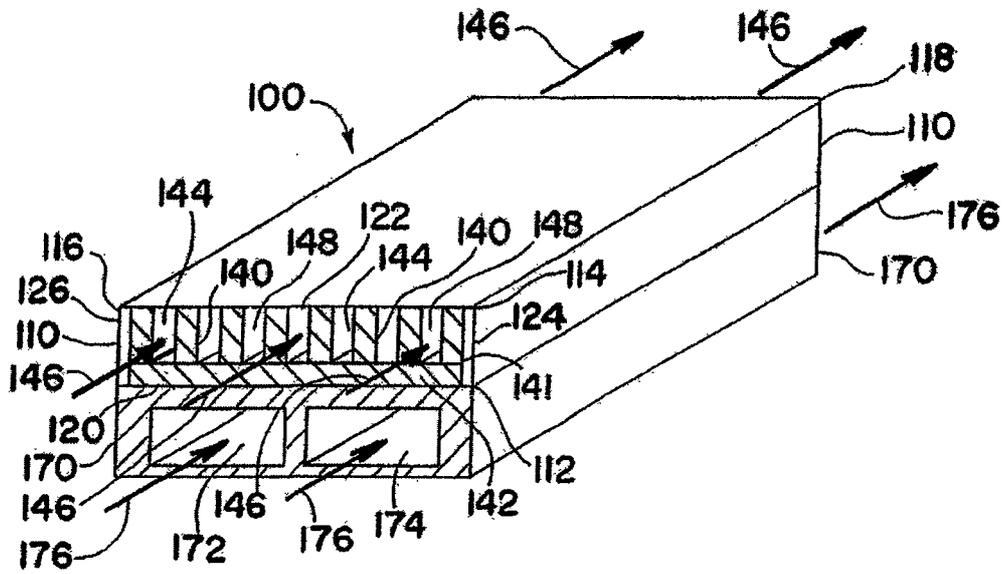


图 1

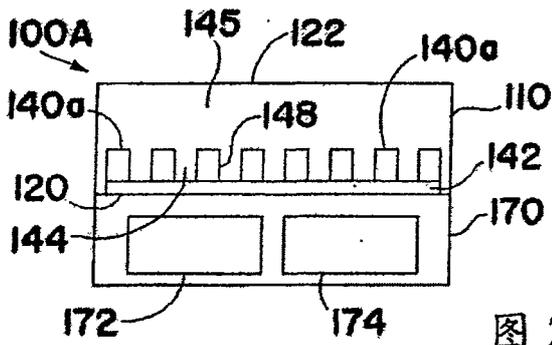


图 2

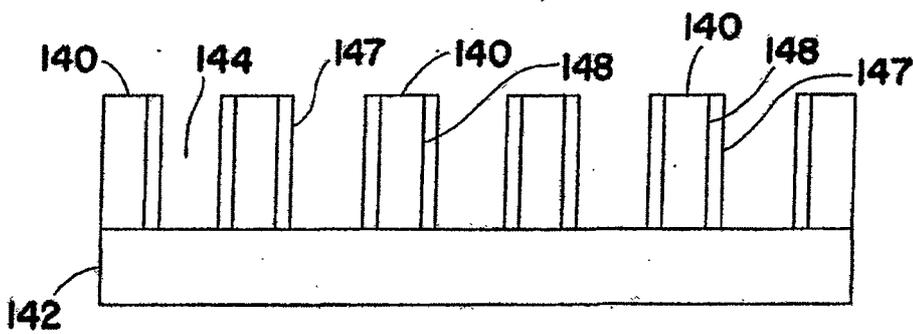


图 3

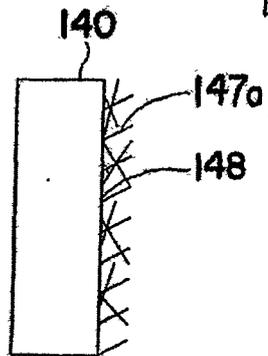


图 4

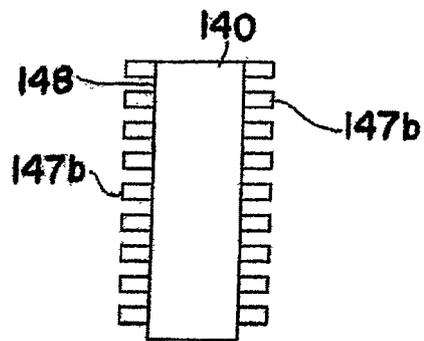


图 5

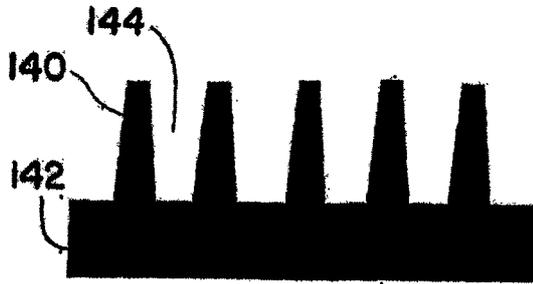


图 6

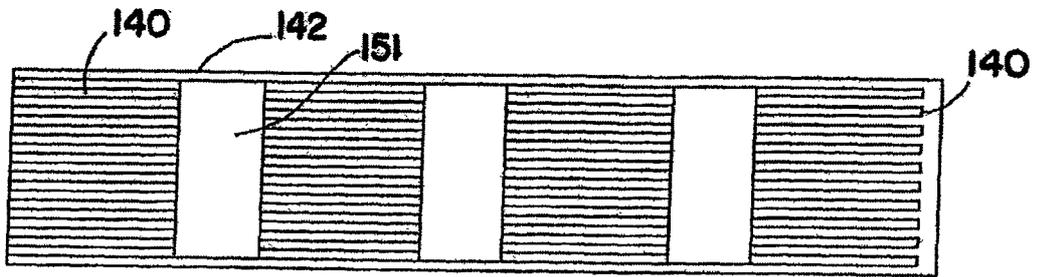


图 7

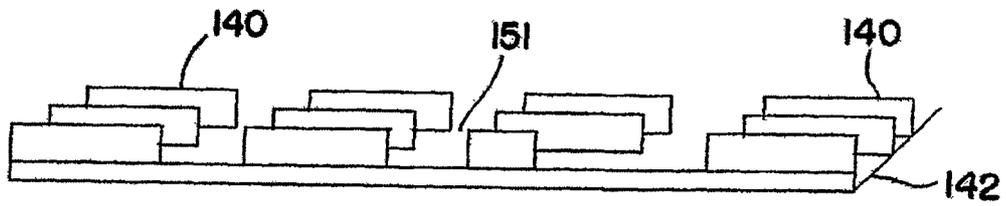


图 8

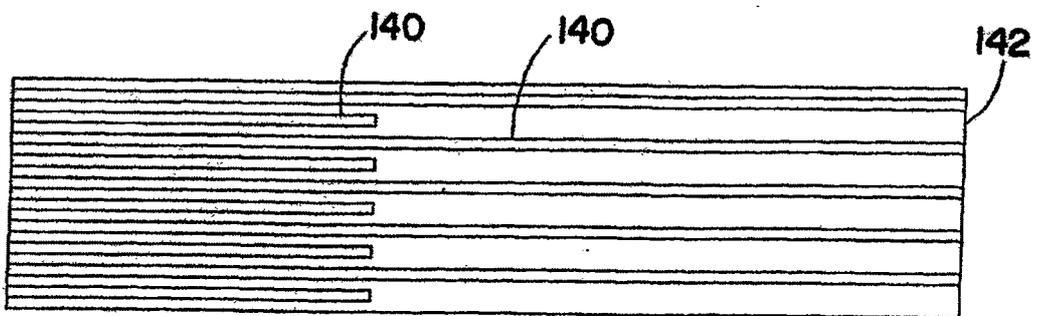


图 9

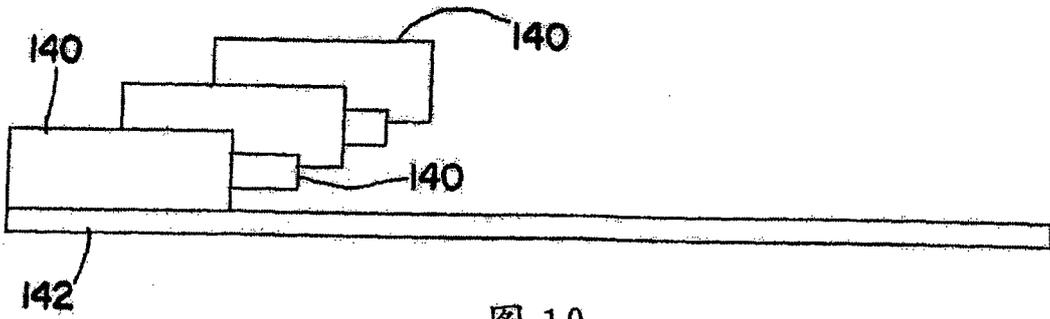


图 10

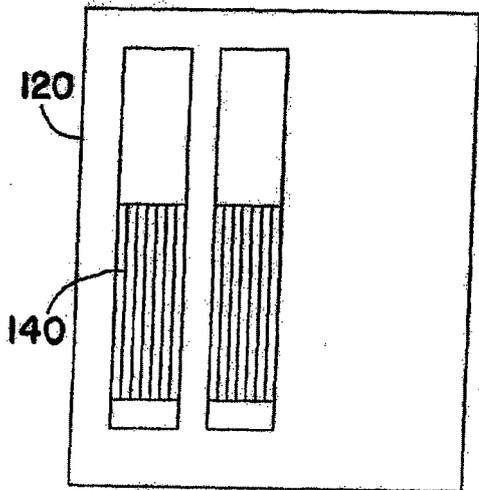


图 11

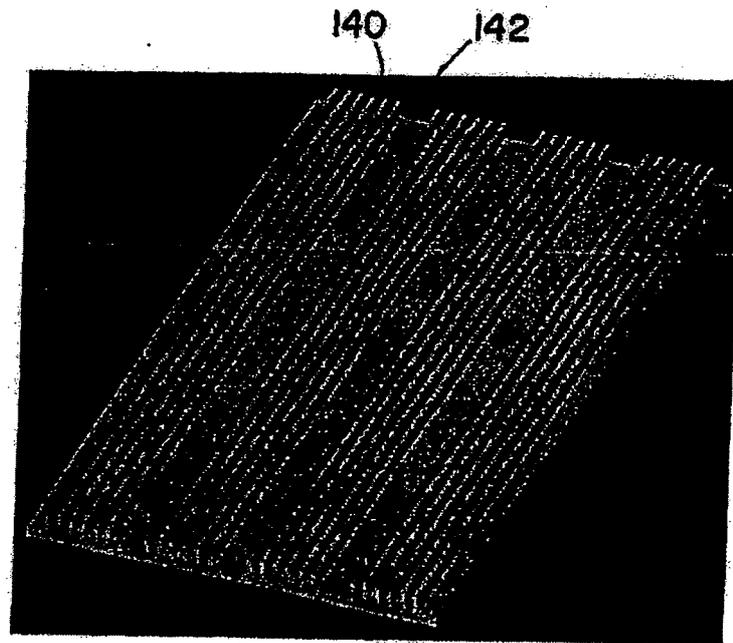


图 12

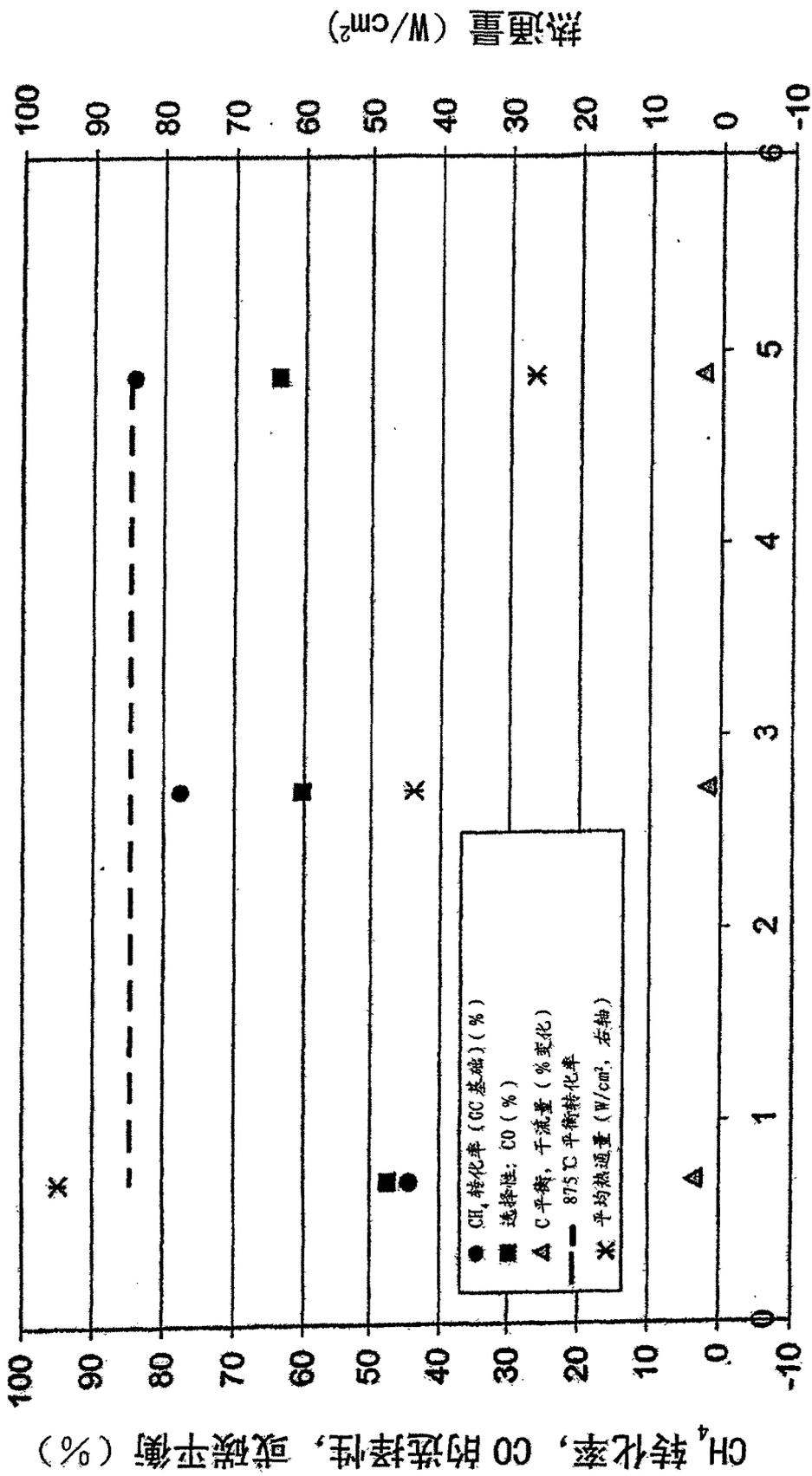


图 13

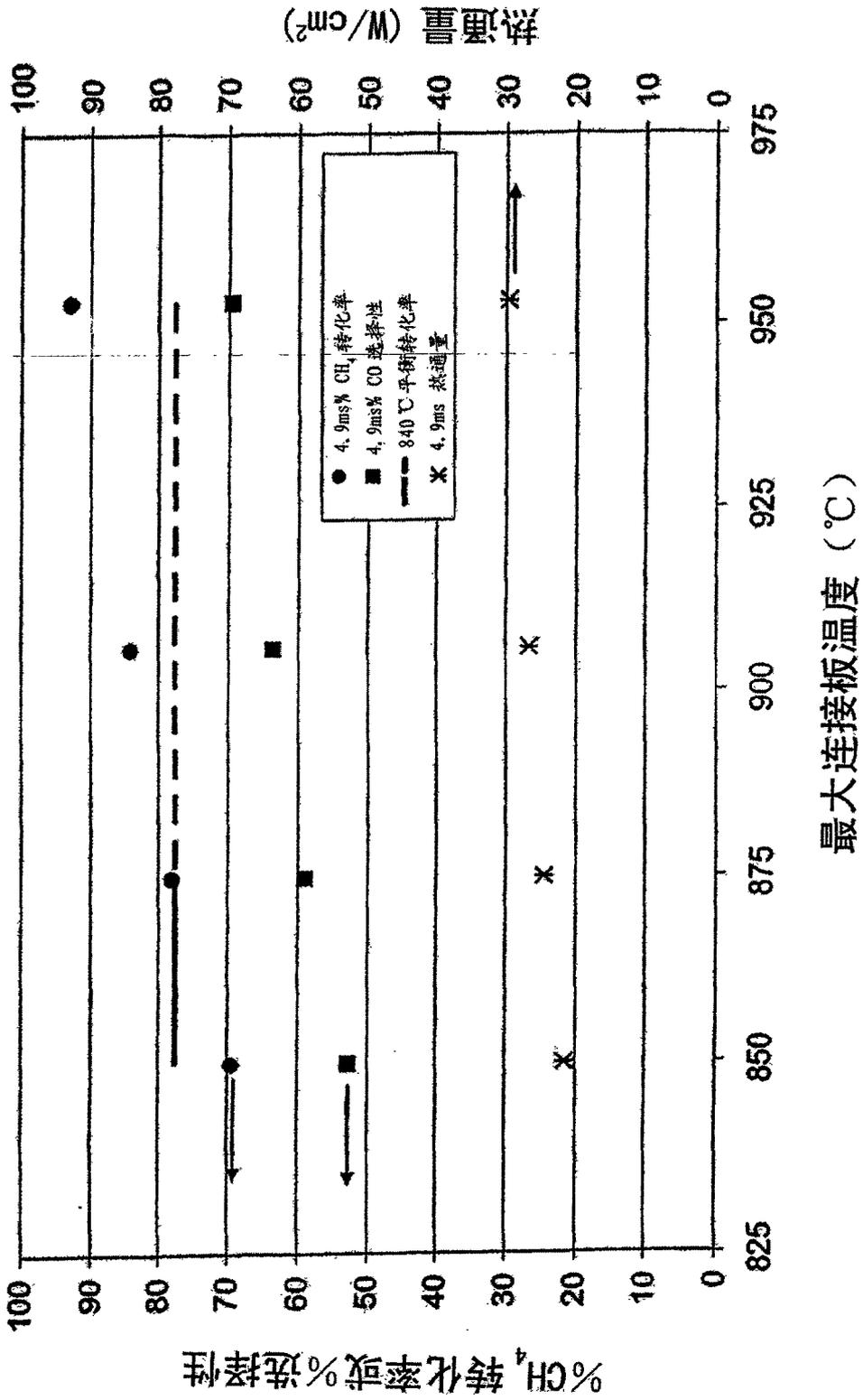


图 14