



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101014561 B

(45) 授权公告日 2012.04.04

(21) 申请号 200480016689.1

(22) 申请日 2004.04.27

(30) 优先权数据

10/429,286 2003.05.02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.12.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/012870 2004.04.27

(87) PCT申请的公布数据

W02004/099113 EN 2004.11.18

(73) 专利权人 万罗赛斯公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 约翰·H·布罗菲

弗雷德里克·A·佩萨

安娜·利·通科维奇

杰弗里·S·麦克丹尼尔

卡伊·托德·保罗·雅罗施

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 黄泽雄 张小英

(51) Int. Cl.

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 67/05 (2006.01)

C07C 67/055 (2006.01)

C07C 45/35 (2006.01)

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 45/33 (2006.01)

C07C 253/26 (2006.01)

C07B 41/00 (2006.01)

C07B 43/08 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6413903 B1, 2002.07.02, 实施例.

US 20020028164 A1, 2002.03.07, 说明书第 [0070] 段-[0074] 段, 第 [0100] 段-[0107] 段, 第 [0045] 段, 第 [0115] 段, 第 [0081] 段-[0082] 段, 图 1-6.

CN 1184808 A, 1998.06.17, 实施例.

US 20020049136 A1, 2002.04.25, 实施例.

CN 1285240 A, 2001.02.28, 实施例.

US 20030045747 A1, 2003.03.06, 实施例.

CN 1337939 A, 2002.02.27, 实施例.

CN 1419965 A, 2003.05.28, 说明书第 9-18 页, 附图.

EP 0903174 A1, 1999.03.24, 权利要求, 附图.

US 4082785 A, 1978.04.04, 实施例.

审查员 刘文霞

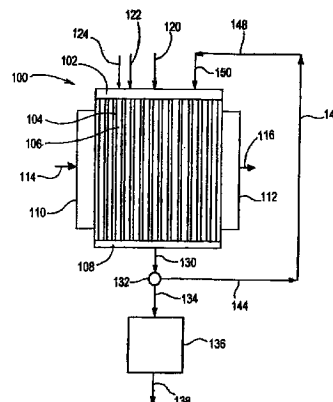
权利要求书 5 页 说明书 24 页 附图 4 页

(54) 发明名称

将碳氢化合物转化为氧化物或腈的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种将碳氢化合物反应物转化为含有氧化物或腈的产物的方法, 该方法包括: (A) 将含有碳氢化合物反应物、氧气或氧源, 和任选的氨的反应混物流经与催化剂相接触的微通道反应器, 从而将该碳氢化合物反应物转化为产物, 该碳氢化合物反应物在微通道反应器中进行放热反应; (B) 在步骤 (A) 中, 将热从该微通道反应器传递到一个热交换器; 以及 (C) 猝灭步骤 (A) 中所得的产物。



1. 一种用于将碳氢化合物反应物转化为包括氧化物或腈的产物的方法,该方法包括:
 - (A) 将一种包括碳氢化合物反应物的反应混合物,和氧气或氧源,以及任选的氨,流经微通道反应器,与催化剂接触,从而将碳氢化合物反应物转化为产物,该氧气或氧源为气体的形式,该碳氢化合物在微通道反应器内进行放热反应,该微通道反应器包括多个含有催化剂的工艺微通道,该碳氢化合物反应物和任选的氨流经该工艺微通道,在沿该工艺微通道的长度方向的不同点上,将氧气或氧源加至碳氢化合物反应物和任选的氨中;
 - (B) 在进行步骤(A)的过程中,将热从微通道反应器转移至热交换器,该热交换器包括与该工艺微通道进行热接触的热交换微通道;以及
 - (C) 通过将步骤(A)所产生的产物经5至100ms冷却至50至100℃的温度,猝灭反应。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该工艺微通道与热交换微通道相邻。
3. 根据权利要求1所示的方法,其特征在于,该反应混合物进入该工艺微通道,且该产物离开该工艺微通道,进入该工艺微通道的反应混合物的温度约在离开该工艺微通道的产物的温度的200℃之内。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(A)之前,将该反应混合物预热。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(A)之前,将该反应混合物和氧气或氧源混合。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(A)过程中,将该反应混合物和氧气或氧源混合。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该微通道反应器包括一个为进入该工艺微通道的流体提供流动通道的总管,以及一个为离开该工艺微通道的流体提供流动通道的尾管。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,每个工艺微通道具有一个达到约10mm的宽或高的内部尺寸。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,每个工艺微通道具有一个入口、一个出口和一个在入口和出口之间延伸的伸长部分,每个工艺微通道还包括该伸长部分的附加入口,氧气或氧源经该附加入口进入该工艺微通道。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该工艺微通道由下述材料制成:钢;蒙乃尔铜镍合金;因科镍合金;铝;钛;镍;铜;黄铜;任何上述金属的合金;聚合物;陶瓷;玻璃;含有聚合物和玻璃纤维的复合物;石英;硅;或它们中的两种或多种的结合。
11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,每个热交换微通道具有一个达到约10mm的宽或高的内部尺寸。
12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该热交换微通道由下述材料制成:钢;蒙乃尔铜镍合金;因科镍合金;铝;钛;镍;铜;黄铜;任何上述金属的合金;聚合物;陶瓷;玻璃;含有聚合物和玻璃纤维的复合物;石英;硅;或它们中的两种或多种的结合。
13. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,经该至少一个附加入口进入该工艺微通道的该至少一种反应物包括氧气或氧源。
14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,离开该微通道反应器的产物的温度范围为约100-1000℃,并且在步骤(C)中,在约5-100毫秒内,它被冷却至约50-300℃。
15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该微通道反应器具有一个入口和一个出

口,该产物经该出口离开该微通道反应器,并且至少部分离开该微通道反应器的产物被再循环至微通道反应器的该入口。

16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括:饱和的脂肪族化合物、不饱和的脂肪族化合物、醛、烷基或亚烷基取代的芳香族化合物,或它们中的两种或多种的混合物。

17. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括每个分子中含有1至约20个碳原子的烷烃。

18. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括甲烷、乙烷、丙烷、异丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷,或它们中的两种或多种的混合物。

19. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括含有2至约20个碳原子的烯烃。

20. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括:乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-己烯、2,3-二甲基-2-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯,或它们中的两种或多种的混合物。

21. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括含有3至约20个碳原子的多烯烃。

22. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括:1,2-丙二烯、1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、2,4-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯,或它们中的两种或多种的混合物。

23. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括含有1至约20个碳原子的醛。

24. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、己醛、丙烯醛、反式-2-顺式-6-壬二烯醛、正庚醛、反式-2-己烯醛、鲸蜡醇、苯甲醛、苯乙醛、邻-甲苯甲醛、间-甲苯甲醛、对-甲苯甲醛、水杨醛、对-羟基苯甲醛,或它们中的两种或多种的混合物。

25. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括一种烷基或亚烷基取代的芳香族化合物。

26. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该碳氢化合物反应物包括甲苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、连三甲苯、假枯烯、1,3,5-三甲基苯、连四甲苯、偏四甲苯、均四甲苯、五甲苯、六甲苯、乙苯、正丙苯、异丙基苯、正丁基苯、异丁基苯、仲丁基苯、叔丁基苯、对-异丙基苯、苯乙烯,或它们中的两种或多种的混合物。

27. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该反应混合物包括氨。

28. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该氧源包括空气。

29. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,该反应混合物还包括一种稀释物质。

30. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,通过使用流经该热交换微通道的热交换流体冷却该工艺微通道。

31. 根据权利要求30所述的方法,其特征在于,当该热交换流体流经该热交换通道时,它进行相变。

32. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,通过该热交换通道内进行的一种吸热化学反应,冷却该工艺微通道。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其特征在于,该吸热化学反应包括一种蒸气重组反应或一种脱氢反应。

34. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该反应混合物沿第一方向流经该工艺微通道,热交换流体沿第二方向流经该热交换通道,相对于该第一方向,该第二方向为错流。

35. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该反应混合物沿第一方向流经该工艺微通道,热交换流体沿第二方向流经该热交换通道,相对于该第一方向,该第二方向为并流。

36. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该反应混合物沿第一方向流经该工艺微通道,热交换流体沿第二方向流经该热交换通道,相对于该第一方向,该第二方向为逆流。

37. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,一种热交换流体流经该热交换微通道,该热交换流体包括空气、蒸气、液态水、二氧化碳、氮气、液氮、气态碳氢化合物或液态碳氢化合物。

38. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂包括一种流过结构或一种流经结构。

39. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该工艺微通道具有一内表面,并且该催化剂被涂敷在该工艺微通道的内表面上。

40. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂采用固体颗粒、泡沫、毛毡、填料、蜂巢、可插入的叶片,或它们中的两种或多种的结合的形式。

41. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂具有一蜿蜒的构造。

42. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂采用如下形式:带有相邻缝隙的流过结构、带有相邻缝隙的泡沫、带有缝隙的叶片结构、可插入的基质上的粗略涂布,或平行于流动方向的带有相应流动缝隙的薄纱。

43. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂包括一种多孔的支撑物、一个界面层、和一种催化材料。

44. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂包括一种多孔的支撑物、一个缓冲层、一个界面层、和一种催化材料。

45. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂包括金属、金属氧化物或混合的金属氧化物,或它们中的两种或多种的混合物中的至少一种,其中该金属氧化物或混合的金属氧化物中的金属选自下组:Mo、W、V、Nb、Sb、Sn、Pt、Pd、Cs、Zr、Cr、Mg、Mn、Ni、Co、Ce。

46. 根据权利要求 45 所述的方法,其特征在于,该催化剂还包括一种金属,碱金属或碱土金属、过渡金属、稀土金属、镧系元素的金属氧化物或混合的金属氧化物,或它们中的两种或多种的混合物。

47. 根据权利要求 45 所述的方法,其特征在于,该催化剂还包括 P、Bi 或其混合物。

48. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该催化剂包括一种支撑物,该支撑物包括一种金属氧化物、硅石、中孔材料、难熔材料,或它们中的两种或多种的结合。

49. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该反应混合物和 / 或产物与催化剂的接触时间约为 0.1 毫秒 -100 秒。

50. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,进入该工艺微通道的反应混合物的温度

约为 150℃ -1000℃。

51. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,进入该工艺微通道的反应混合物的压力约为 0.5-100 个大气压。

52. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,经该工艺微通道的反应混合物和产物的流动的空速至少约为 100hr⁻¹。

53. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括一种单醇或多元醇。

54. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、环戊醇、巴豆醇、己醇、环己醇、烯丙醇、苯甲醇、丙三醇,或它们中的两种或多种的混合物。

55. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括一种环氧化物。

56. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧异丁烷、环氧戊烷、环氧己烷、氧化苯乙烯,或它们中的两种或多种的混合物。

57. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括一种醛。

58. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、己醛、丙烯醛、反式-2-顺式-6-壬二烯醛、正庚醛、反式-2-己烯醛、鲸蜡醇、苯甲醛、苯乙醛、邻-甲苯甲醛、间-甲苯甲醛、对-甲苯甲醛、水杨醛、对-羟基苯甲醛,或它们中的两种或多种的混合物。

59. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括一种羧酸、一种羧酸酐,或它们的混合物。

60. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、邻苯二甲酸、水杨酸、乙酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、苯甲酸酐,或它们中的两种或多种的混合物。

61. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括一种酯。

62. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苯甲酯、乙酸苯酯,或它们中的两种或多种的混合物。

63. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括一种腈。

64. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该产物包括甲腈、丙烯腈、甲基丙烯腈,或它们中的两种或多种的混合物。

65. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括甲烷,那么该产物包括甲醇、甲醛、甲腈,或它们中的两种或多种的混合物。

66. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括乙烷,那么该产物包括乙醇、环氧乙烷、乙酸、乙酸乙烯酯,或它们中的两种或多种的混合物。

67. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括乙烯,那么该产物包括乙醇、环氧乙烷、乙酸、乙酸乙烯酯,或它们中的两种或多种的混合物。

68. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括丙烷,那么该产物包括环氧丙烷、丙烯酸、丙烯醛、丙烯腈,或它们的混合物。

69. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括丙烯,那么该产物包括环氧丙烷、丙烯酸、丙烯醛、丙烯腈,或它们的混合物。

70. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括正丁烷,那么该产物包括正丁醇,马来酸酐,或它们的混合物。

71. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括正丁烯,那么该产物包括正丁醇,马来酸酐,或它们的混合物。

72. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括异丁烷,那么该产物包括异丁醇、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈,或它们的混合物。

73. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括异丁烯,那么该产物包括异丁醇、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈,或它们的混合物。

74. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括甲苯,那么该产物包括苯甲醇、苯甲酸、苯甲醛,或它们的混合物。

75. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括二甲苯,那么该产物包括甲基苯甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐,或它们的混合物。

76. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括环戊烯,那么该产物包括环戊烯氧化物。

77. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括环己烯,那么该产物包括环己烯氧化物。

78. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括苯乙烯,那么该产物包括苯乙烯氧化物。

79. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该流体碳氢化合物反应物包括丙烯醛,那么该产物包括丙烯酸。

80. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,一种热交换流体流经该热交换微通道,流经该热交换通道的热交换流体的总压降达到约 10 个大气压。

81. 一种用于将碳氢化合物反应物转化为包括氧化物或腈的产物的方法,该方法包括:

(A) 将一种包括碳氢化合物反应物的反应混合物,和氧气或氧源,以及任选的氨,流经微通道反应器,与催化剂接触,从而将该碳氢化合物反应物转化为产物;该碳氢化合物在微通道反应器内进行放热反应;该微通道反应器包括多个含有催化剂的工艺微通道,每个工艺微通道具有一个入口、一个出口,和一个在该入口和出口之间延伸的伸长部分,每个工艺微通道还包括伸长部分的长度方向的不同点上的附加入口;氧气或氧源以气体形式经该附加入口进入该工艺微通道;

(B) 在进行步骤 (A) 的过程中,将热从微通道反应器转移至热交换器,该热交换器包括热交换微通道,该热交换微通道与该工艺微通道相邻,热交换流体在热交换微通道中,该热交换流体在热交换微通道中经历相变;以及

(C) 猝灭步骤 (A) 所产生的产物。

将碳氢化合物转化为氧化物或腈的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过使用微通道工艺技术,将碳氢化合物反应物转化为氧化物或腈的方法。

背景技术

[0002] 氧化反应通常包括在催化剂的存在下,使碳氢化合物与氧气反应以形成氧化物。实例包括甲烷转化为甲醇或甲醛;乙烷或乙烯转化为乙醇、环氧乙烷、乙酸或乙酸乙烯酯;或丙烯转化为丙烯酸或丙烯醛。氨氧化反应通常包括在催化剂的存在下,使碳氢化合物与氧气和氨反应以形成腈。实例包括丙烷或丙烯转化为丙烯腈,和异丁烷或异丁烯转化为甲基丙烯腈。

[0003] 这些反应都存在一个问题,即它们是放热的,并且通常在固定床反应器内进行,易于形成热点。这些热点的形成降低了对所需的主产物的选择性,而转向其平行反应,这些平行反应形成了诸如氧化碳(即 CO , CO_2) 之类的不需要的产物。本发明提供了该问题的一种解决方法,即通过在微通道反应器内进行反应,其中形成热点的趋势减少了,而对所需产物的选择性提高了。我们认为本发明方法中增加的选择性至少是部分地由于该微通道反应器提供了增强的传热特性以及对保留时间的更精确的控制导致的。此外,该微通道反应器的内部尺寸可被设置为与不必要的反应的猝灭直径相同或低于该直径。

[0004] 与不采用微通道反应器的现有技术方法相比,本发明方法可获得相对高的传热传质率和较短的接触时间。与现有技术相比,它提供了更精确的温度控制。反过来,它降低了峰值温度并减少了不需要的副产物的形成。与现有技术相比,本方法可获得相对较高的碳氢化合物反应物的转化率和对所需产物的较高的选择性。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种将碳氢化合物反应物转化为包括氧化物或腈的产物的方法,该方法包括:

[0006] (A) 将含有碳氢化合物反应物的反应混合物、氧气或氧源,和任选的氨流经微通道反应器,与催化剂接触,从而将该碳氢化合物反应物转化为产物,该碳氢化合物反应物在微通道反应器中进行放热反应;

[0007] (B) 在步骤(A)中,将热从该微通道反应器传递到一个热交换器;以及

[0008] (C) 猝灭步骤(A)中所得的产物。

附图说明

[0009] 在附图中,相同的部分和特征采用相同的标号。

[0010] 图1是一个示意图,该图示出了本发明方法的一种特殊形式,其中,流体碳氢化合物反应物在微通道反应器内转化为氧化物或腈。

[0011] 图2是一个示意图,该图示出了本发明方法的另一个具体实施例。

[0012] 图 3A 是一个示意图,该图示出了本发明方法的另一个具体实施例。

[0013] 图 3B 是一个示意图,该图示出了本发明方法使用的特定形式的微通道反应器的操作。

[0014] 图 4 是错流反应器的示意图,错流反应器是进行本发明方法的微通道反应器的特殊形式。

[0015] 图 5 是本发明方法所用的工艺微通道的剖视图的示意图,该工艺微通道含有具有流过(flow-by)构型的催化剂。

[0016] 图 6 是本发明方法所用的工艺微通道的另一个具体实施例的剖视图,该工艺微通道含有具有流经(flow-through)构型的催化剂。

具体实施方式

[0017] 术语“微通道”是指具有至少一个达到约为 10 毫米(mm)的高或宽(壁到壁,不计算催化剂)的内部尺寸的通道,在一个具体实施例中约为 5mm,在一个具体实施例中约为 2mm,在一个具体实施例中约为 1mm。在一个具体实施例中,高或宽的范围约为 0.05-10mm,在一个具体实施例中约为 0.05-5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-2mm,在一个具体实施例中约为 0.05-1.5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-1mm,在一个具体实施例中约为 0.05-0.75mm,在一个具体实施例中约为 0.05-0.5mm。高和宽均垂直于流经该微通道的方向。

[0018] 当提到一个通道的位置相对于另一个通道的位置时,术语“相邻的”是指使得一个壁面分隔了该两个通道的紧密相邻。该壁面的厚度是可变的。但是,“相邻的”通道不被干扰通道间的热传递的中间通道所隔开。

[0019] 术语“流体”是指气体、液体,或含有分散固体的气体或液体,或它们的混合物。该流体可以以含有分散液滴的气体形式存在。

[0020] 术语“接触时间”是指,在 0°C 和一个大气压下,微通道反应器内的反应区的体积除以该微通道反应器的反应混合物的体积加料流速。

[0021] 术语“保留时间”是指,在所用的温度和压力下,被流经该空间的流体占据的空间(例如,微通道反应器内的反应区)的内部体积除以流经该空间的流体的平均体积流速。

[0022] 术语“反应区”是指微通道反应器内的反应物与催化剂接触的空间。

[0023] 术语“碳氢化合物反应物的转化率”是指在该反应混合物和产物之间的碳氢化合物反应物摩尔改变除以该反应混合物中的碳氢化合物反应物摩尔数。

[0024] 术语“对所需产物的选择性”是指所产生的所需的氧化物或腈的摩尔数除以所产生的所需的氧化物或腈的摩尔数加上所产生的其他产物(例如,CO, CO₂)的摩尔数再乘以它们各自的化学计量因素。例如,对于乙烯到环氧乙烷且二氧化碳作为不需要的副产物的氧化反应,产生一摩尔的环氧乙烷和一摩尔的二氧化碳对应于如下的选择性: $100 \times (1 / (1 + 0.5)) = 67\%$ 。

[0025] 术语“碳氢化合物”表示具有碳氢化合物或主要的碳氢化合物特性的化合物。这些碳氢化合物包括:

[0026] (1) 纯碳氢化合物;即,脂肪族化合物(例如,烷烃或亚烷基(alkylene)),脂环族化合物(例如,环烷烃,环烯烃),芳香族化合物,脂肪族和脂环族取代的芳香族化合物,芳

香族取代的脂肪族化合物和芳香族取代的脂环族化合物等等。实例包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、乙基环己烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、苯乙烯等。

[0027] (2) 取代的碳氢化合物 ;即,含有非碳氢化合物取代基的碳氢化合物,该非碳氢化合物取代基不改变该化合物的主要碳氢化合物性质。非碳氢化合物取代基的实例包括羟基、酰基、硝基等。

[0028] (3) 杂原子取代的碳氢化合物 ;即,该化合物主要为碳氢化合物性质,且除了碳原子外,链或环上含有非碳原子。适合的杂原子包括,例如,氮、氧和硫。

[0029] 术语“氧化物”是指含有至少一个氧原子的碳氢化合物产物 ;CO 和 CO₂ 除外。例子包括醇 (例如,甲醇,乙醇),环氧化物 (例如,环氧乙烷),醛 (例如,甲醛,丙烯醛),羧酸 (例如,醋酸,丙烯酸),碳酸酐 (例如,马来酸酐),酯 (例如,乙酸乙烯酯) 等等。

[0030] 术语“猝灭”是指一种方法,在该方法中,采用快速降低反应物温度,将反应物或非反应物流体迅速导入该反应混合物中,或使该反应物流经一个尺寸小于或等于猝灭直径的受限制的开口或通道,使化学反应终止或基本终止。

[0031] 术语“猝灭直径”是指反应物流经的开口或通道的内部尺寸 (例如,高、宽、直径),且小于该尺寸时,反应将被终止或基本终止。

[0032] 首先参照图 1 描述本发明的方法。参照图 1,微通道反应器 100 由总管 102、多个工艺微通道 104 和尾管 108 组成,该工艺微通道含有催化剂 106 且并联运行。该总管 102 提供一个通道,用于流体以平均或基本平均的流体分配流入工艺微通道 104。该尾管 108 提供一个微通道,用于流体以相对高的流速的快速方式从工艺微通道 104 流出。

[0033] 微通道反应器 100 内所用的工艺微通道 104 的数量实际上是没有上限的。例如,微通道反应器 100 含有工艺微通道 104 的数量可以为一个、两个、三个、四个、五个、六个、八个、十个、二十个、五十个、一百个、几百个、一千个、几千个、一万个、几万个、十万个、几十万、一百万个等等。这些工艺微通道可以设置为平行的,例如,几排平面微通道。该微通道反应器可以是美国专利 6, 200, 536B1 所公开的具有微组件板结构多样性,该专利在此被引入作为参考。每个工艺微通道 104 可以具有至少一个达到约 10mm 的高或宽的内部尺寸,在一个具体实施例中约为 0.05-10mm,在一个具体实施例中约为 0.05-5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-2mm,在一个具体实施例中约为 0.05-1.5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-1mm,在一个具体实施例中约为 0.05-0.5mm。其它的高或宽的内部尺寸可以为任何值,例如,它的范围约为 0.1-100cm,在一个具体实施例中约为 0.1-75cm,在一个具体实施例中约为 0.1-50cm,在一个具体实施例中约为 0.2-25cm。每个工艺微通道 104 的长度可以为任何值,例如,它的范围约为 1-500cm,在一个具体实施例中约为 1-250cm,在一个具体实施例中约为 1-100cm,在一个具体实施例中约为 1-50cm,在一个具体实施例中约为 2-25cm。

[0034] 在一个具体实施例中,工艺微通道 104 包括总体流动路径 (bulk flowpath)。术语“总体流动路径”是指工艺微通道内的开放路径 (相邻的总体流动区域)。相邻的总体流动区域允许快速流体在没有大的压降的情况下流过微通道。在一个具体实施例中,总体流动路径内的流体流动是层状的。每个工艺微通道内的总体流动区域的横截面积约为 0.05-10000mm²,在一个具体实施例中约为 0.05-5000mm²,在一个具体实施例中约为 0.1-2500mm²,在一个具体实施例中约为 0.2-1000mm²,在一个具体实施例中约为 0.3-500mm²,在一个具体实施例中约为 0.4-250mm²,在一个具体实施例中约为 0.5-125mm²。

该总体流动区域可包括工艺微通道 104 的横截面约 5% -95%，在一个具体实施例中约为 30% -80%。

[0035] 总管 102、尾管 108 和工艺微通道 104 可由任何能提供足够的强度、体积稳定性和热传递特性以完成本发明操作的任何材料制成。这些材料包括钢（例如，不锈钢、碳钢等等）；蒙乃尔铜镍合金（monel）；因科镍合金（inconel）；铝，钛；镍，铂；铑；铜；铬；黄铜；任何上述金属的合金；聚合物（例如，热固树脂）；陶瓷；玻璃；含有一种或多种聚合物（例如，热固树脂）和玻璃纤维的复合物；石英；硅；或它们中的两种或多种的结合物。

[0036] 流入微通道反应器 100 的反应混合物包括碳氢化合物反应物，氧气或氧源，和任选的氨。该碳氢化合物反应物流经管线 120 进入总管 102。该氧气或氧源流经管线 122 进入总管 102。当使用氨时，氨流经管线 124 进入总管 102。该反应混合物在总管 102 内混合，流经工艺微通道 104 与催化剂 106 接触。或者，通过使用设置在工艺微通道内的混合器，将该反应物在工艺微通道 104 内混合。在一个具体实施例中，使用了微通道混合器将反应物加入到总管 102 内。当使用这样的微通道混合器时，混合器内相连的微通道含有不同的反应物，该反应物在离开总管区域内它们各自的微通道时快速混合。任选地，一种或多种反应物（例如，氧气或氧源）可在沿微通道长度方向的不同点加入至该主反应物流中，以控制沿微通道长度方向的热量释放。在工艺微通道 104 内，反应混合物进行放热反应，从而形成产物。该产物流经工艺微通道 104 进入尾管 108。该产物从尾管 108 经管线 130 流至阀 132，经阀 132 流至管线 134，并从管线 134 流至猝灭设备 136，在该设备中产物被猝灭。被猝灭的产物经管线 138 离开猝灭设备 136。在一个具体实施例中，离开猝灭设备 136 的猝灭的产物流经第二猝灭设备或阶段，而不流经中间阀。

[0037] 任选地，产物和反应混合物中未反应的部分可在第二微通道反应器内进一步处理，该第二微通道反应器的构造和操作与微通道反应器 100 相似，或者它们可从阀 132 至管线 144，经管线 144 至管线 146，经管线 146 至管线 148，经管线 148 至管线 150，最后经管线 150 再循环至微通道反应器 100 内。在一个具体实施例中，所需的产物通过使用现有技术将其与反应混合物中的未反应的部分分离，且该未反应的部分可在构造和操作与微通道反应器 100 相似的第二微通道反应器内被进一步处理，或者它们可像上面所描述的那样，被循环回到微通道反应器 100 内。但是，本发明方法的优点在于，该方法可以在一个单一的循环或在单一通过微通道反应器时，能获得相对高的碳氢化合物反应物的转化率，也就是说，不需要上述的循环步骤或在第二反应器中的进一步处理。

[0038] 在本发明方法中，工艺微通道 104 内的反应是放热的，且微通道反应器 100 通过使用与工艺微通道 104 进行热接触的热交换器进行冷却。该热交换器的形式可以是与工艺微通道 104 相邻的热交换通道（在图中未示出）。该热交换通道可以是微通道。热交换流体从热交换总管 110 经热交换通道流至热交换尾管 112。该热交换通道可被调整以在相对于工艺微通道 104 的错流方向上提供流动，如箭头 114 和 116 所示。工艺微通道 104 将热量传递至该热交换通道。该热交换流体可使用现有技术的方法再循环。或者，该热交换通道被确定在相对于经工艺微通道 104 的流体的流动方向的并流或逆流方向上提供热交换流体的流动。

[0039] 每个热交换通道可具有至少一个约达到 10mm 的高或宽的内部尺寸，在一个具体实施例中约为 0.05-10mm，在一个具体实施例中约为 0.05-5mm，在一个具体实施例中约为

0.05-2mm, 在一个具体实施例中约为 0.5-1mm。其它内部尺寸的范围可约为 1mm 至 1m, 在一个具体实施例中约为 1mm 至 0.5m, 在一个具体实施例中约为 2mm 至 10cm。热交换通道的长度范围可约为 1mm 至 1m, 在一个具体实施例中约为 1cm 至 0.5m。每个工艺微通道 104 和下一个相邻的热交换通道之间的间隔范围可约为 0.05-5mm, 在一个具体实施例中约为 0.2-2mm。

[0040] 热交换通道可由能提供足够的强度、体积稳定性和热传递特性以完成本发明操作的任何材料制成。这些材料包括: 钢(例如, 不锈钢、碳钢等等); 蒙乃尔铜镍合金; 因科镍合金; 铝; 钛; 镍; 铂; 铈; 铜; 铬; 黄铜; 任何上述金属的合金; 聚合物(例如, 热固树脂); 陶瓷; 玻璃; 含有一种或多种聚合物(例如, 热固树脂)和玻璃纤维的复合物; 石英; 硅; 或它们中的两种或多种的结合物。

[0041] 该热交换流体可以是任何流体。这些流体包括空气、水蒸汽、液态水、氮气、液氮、包括惰性气体的其它气体、一氧化碳、熔盐、诸如矿物油的油、诸如可由 Dow-Union Carbide 公司获得的 Dowtherm A 和 Therminol 的热交换流体。

[0042] 热交换流体包括一种或多种反应物流。这能够提供工艺预热并增加该工艺的总热效率。

[0043] 在一个具体实施例中, 该热交换通道包括在其内进行吸热反应的工艺通道。这些热交换工艺通道可以是微通道。能在热交换通道内进行的吸热反应的例子包括蒸汽重组和脱氢反应。用于微通道反应器内对流冷却的典型的热通量约为 $1-10\text{W}/\text{cm}^2$ 。为了提供改进的散热器而同时进行的吸热反应的合并可能使典型的热通量比对流冷却的热通量约高一个数量级。

[0044] 在一个具体实施例中, 当热交换流体流经热交换通道时, 它进行相变。这个相变提供额外的从工艺微通道的热量去除, 该热量去除超过对流冷却所提供的。对于蒸发的液态热交换流体, 从工艺微通道传递来的额外热量将由热交换流体所需的蒸发的潜热产生。这样的相变的例子是沸腾的油或水。

[0045] 由本发明方法的步骤 (B) 提供的工艺微通道 104 的额外冷却对于控制对主产物或所需产物的选择性是必需的, 这是由于这样额外的冷却减少或消除了由具有较高活化能的不需要的平行反应得到的不需要的副产物的形成。作为这样额外冷却的结果, 在一个具体实施例中, 工艺微通道 104 的入口处的反应混合物的温度约为工艺微通道出口处的产物(或产物与未反应的反应物的混合物)的温度的 200°C 范围内(加或减), 在一个具体实施例中约为 150°C 范围内, 在一个具体实施例中约为 100°C 范围内, 在一个具体实施例中约为 50°C 范围内, 在一个具体实施例中约为 25°C 范围内, 在一个具体实施例中约为 10°C 范围内。在一个具体实施例中, 由于这样额外冷却, 工艺微通道 104 内的反应在等温线或接近等温线的条件下进行。

[0046] 微通道反应器 100 可使用现有技术制造。这些现有技术包括层压交错薄片法(laminating interleaved shim), 其中为工艺微通道 104 设计的薄片与为热交换通道设计的薄片相互交叉。

[0047] 猝灭设备 136 可包括一个热交换设备, 该热交换设备能够在约为 500 毫秒(ms)的时间内将流自微通道反应器的产物的温度降低约 950°C 。该温度可以被降低约到 50°C , 在一个具体实施例中约为 100°C , 在一个具体实施例中约为 250°C , 在一个具体实施例中约

为 500℃, 在一个具体实施例中约为 750℃, 并且降温所需时间约为 500ms, 在一个具体实施例中约为 400ms, 在一个具体实施例中约为 300ms, 在一个具体实施例中约为 200ms, 在一个具体实施例中约为 100ms, 在一个具体实施例中约为 50ms, 在一个具体实施例中约为 35ms, 在一个具体实施例中约为 20ms, 在一个具体实施例中约为 15ms, 在一个具体实施例中约为 10ms, 在一个具体实施例中约为 5ms。在一个具体实施例中, 该温度在约为 5-100ms 的时间内被降低约 500℃, 在一个具体实施例中约为 10-50ms。该猝灭设备可以与微通道反应器一体化, 或与微通道反应器分开。该猝灭设备可包括一个微通道热交换器。该猝灭设备可包括一个热交换器, 该热交换器与离开微通道反应器的产物流体相邻或相互交叉。该猝灭设备可包括一个能够将产物与二级冷却流体快速混合的混合器。该二级冷却流体可以是一种低温水蒸汽或一种被注入作为一种液体的可冷凝的碳氢化合物。

[0048] 或者, 该猝灭设备可包括一个用于反应物流经的窄缝或通道, 该缝隙或通道的尺寸小于或等于该反应的猝灭直径。在这个具体实施例中, 作为壁碰撞 (wall collision) 的结果, 当反应物流经该缝隙或通道时, 反应终止。该缝隙或通道可具有一个约为 5mm 的高或宽, 在一个具体实施例中约为 3mm, 在一个具体实施例中约为 1mm, 在一个具体实施例中约为 0.5mm, 在一个具体实施例中约为 0.1mm, 在一个具体实施例中约为 0.05mm。这个猝灭设备可包括一个微通道或多个平行微通道。这个猝灭设备可包括与本发明方法的微通道内含有的催化剂的下流同时使用的部分工艺微通道。该窄缝或通道可与一个或多个上述的其它猝灭设备 (例如, 热交换器) 联合使用。

[0049] 除在微通道反应器 100 的上游增加了预混合和预热设备 200 以外, 图 2 所示的方法与图 1 所述的方法相同。该预混合和预热设备可包括一个与微通道反应器 100 分开或一体化的微通道混合器。该碳氢化合物反应物经管线 120 进入该预混合和预热设备 200。该氧气或氧源经管线 122 进入该预混合和预热设备 200。当使用氨时, 氨经管线 124 进入该预混合和预热设备 200。该预混合和预热设备 200 可以为任何常规设计, 并可使用流经设备 200 的热交换流体加热, 如箭头 204 和 206 所示。在该预混合和预热设备 200 内, 碳氢化合物反应物、氧气或氧源, 以及当使用氨时的氨, 被混合并加热至所需温度以进入工艺微通道 104。该预混合和预热的反应混合物从预混合和预热设备 200 经管线 202 流至总管 102。从总管 102 出来的反应混合物流经微通道 104 与催化剂 106 接触, 并进行放热反应, 从而形成所需的产物。该产物流入尾管 108, 从尾管 108 经管线 130 至阀 132, 经阀 132 至管线 134, 经管线 134 至猝灭设备 136, 在该猝灭设备内, 产物被猝灭。该猝灭的产物经管线 138 离开猝灭设备 136。任选地, 如上文所讨论的一样, 反应混合物中未反应的部分, 任选地和该产物, 可在第二微通道反应器内进一步处理, 或者它们从阀 132 至管线 144, 经管线 144 至管线 146, 经管线 146 至管线 148, 经管线 148 至管线 150, 最后经管线 150 再循环至微通道反应器 100 内。

[0050] 该预混合和预热设备 200 可包括任何一种混合设备, 该混合设备能将碳氢化合物反应物、氧气或氧源, 以及任选地氨混合, 并能将该反应混合物加热至进入微通道反应器 100 所需的温度。该反应混合物可被加热至约 200℃至约 800℃的温度范围, 在一个具体实施例中约为 300℃至约 700℃, 在一个具体实施例中约为 400℃至约 600℃。可使用的混合器的例子包括微通道混合器、气体喷射器、环列喷嘴、喷射器等等。该混合可被将该反应物流入诸如泡沫、毛毡 (felt)、填料 (wad) 或微粒床的多孔材料中所影响, 该微粒床由任何适

合的材料制成,该适合的材料包括陶瓷、石英和诸如因科镍合金、FeCrAlY 等等的高温金属和合金。

[0051] 可如图 3A 和 3B 所示实施本发明方法。参考图 3A,该方法通过使用微通道反应器 300 进行操作,该微通道反应器包括微通道反应器核心 301、反应物总管 302、氧化剂总管 304、产物尾管 306、热交换总管 310、热交换尾管 312 和猝灭设备 314。该微通道反应器核心 301 包括反应器区 307 以及歧管和换热器 308。包括碳氢化合物反应物,任选地和氨的该反应混合物,如方向箭头 316 所示,经该反应物总管 302 流入微通道反应器 300。如方向箭头 318 所示,氧气或氧源经氧化剂总管 304 流入该微通道反应器 300。该碳氢化合物反应物、氧气或氧源,任选地和氨流入并经过该歧管和换热器 308 进入反应器区 307,在该反应器区内,它们与催化剂接触并反应生成所需的产物。该产物从反应器区 307 经该歧管和换热器 308 流至产物尾管 306,并如方向箭头 320 和 322 所示,从产物尾管 306 流经该猝灭设备 314。如方向箭头 324 所示,热交换流体流入热交换总管 310,并从热交换总管 310 经微通道反应器 301 流至热交换尾管 312,最后如方向箭头 326 所示,流出热交换尾管 312。在该微通道反应器核心 301 内,以分段加入的方式,将氧气或氧源加至碳氢化合物反应物和任选的氨中。图 3B 示出了上述过程。

[0052] 参照图 3B,该图示出了重复单元 330,该重复单元用于图 3A 所示的微通道反应器 300 内,并被容纳于壳体单元 331 内。通过使用工艺微通道 340 和 350、氧化剂微通道 360、孔 370 以及热交换微通道 380 和 390 实施本发明方法。如方向箭头 341 和 351 所示,该碳氢化合物反应物,以及任选地氨,分别流经工艺微通道 340 和 350。如方向箭头 361 所示,氧气或氧源经氧化剂微通道 360 流入孔 370。氧气或氧源在工艺微通道 340 和 350 内,与碳氢化合物反应物以及任选地氨混合。该工艺微通道 340 和 350 分别具有反应区 342 和 352,在该反应区内有催化剂 106 且该反应物与催化剂接触进行反应,并且分别具有通道区 343 和 353,在该通道区内,与催化剂的进一步接触可受到影响或产物的冷却和 / 或猝灭受到影响。在工艺微通道 340 和 350 内,反应物与催化剂接触并反应生成所需的产物。如方向箭头 344 和 354 所分别示出的,该产物离开工艺微通道 340 和 350。如上面所指出的,离开工艺微通道 340 和 350 的产物流至歧管和换热器 308,并从该歧管和换热器 308 经产物尾管 306 流至猝灭设备 314。如方向箭头 322 所示,该猝灭的产物离开该猝灭设备 314。如方向箭头 381、391 和 392 分别所示的,热交换流体从总管 310 经热交换通道 380 和 390,流至热交换尾管 312。图 3B 所示的重复单元 330 可在微通道反应器 300 内出现一次,或者它可以重复任意次,例如,两次、三次、四次、五次、十次、二十次、五十次、一百次、几百次、一千次、几千次、一万次、几万次、十万次、几十万次或几百万次。本方法中所提供的分段氧气加入有利于降低局部氧气压力,并相对于高阶竞争和不需要的燃烧反应,更有利于所需的低阶部分氧化反应。

[0053] 每个工艺微通道 340 和 350 和氧化剂微通道 360 可以具有至少一个约达到 10mm 的高或宽的内部尺寸,在一个具体实施例中约为 0.05-10mm,在一个具体实施例中约为 0.05-5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-2mm,在一个具体实施例中约为 0.05-1.5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-1mm,在一个具体实施例中约为 0.05-0.5mm。高或宽的其它内部尺寸可以为任何值,例如,该范围可约为 0.1-100cm,在一个具体实施例中约为 0.1-75cm,在一个具体实施例中约为 0.1-50cm,在一个具体实施例中约为 0.2-25cm。每个

工艺微通道 340 和 350 以及氧化剂微通道 360 的长度可以为任何值,例如,长度范围约为 1-500cm,在一个具体实施例中约为 1-250cm,在一个具体实施例中约为 1-100cm,在一个具体实施例中约为 1-50cm,在一个具体实施例中约为 2-25cm。

[0054] 每个热交换通道 380 和 390 可以具有至少一个约达到 10mm 的高或宽的内部尺寸,在一个具体实施例中约为 0.05-10mm,在一个具体实施例中约为 0.05-5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-2mm,在一个具体实施例中约为 0.5-1mm。其它内部尺寸的范围可约为 1mm 至 1m,在一个具体实施例中约为 1mm 至 0.5m,在一个具体实施例中约为 2mm 至 10cm。热交换通道的长度范围可约为 1mm 至 1m,在一个具体实施例中约为 1cm 至 0.5m。这些热交换通道可以是微通道。每个工艺微通道 340 或 350 与下一个相邻的热交换通道 380 或 390 之间的间隔范围可约为 0.05-5mm,在一个具体实施例中约为 0.2-2mm。

[0055] 壳部 301、工艺微通道 340 和 350、氧化剂微通道 360 和热交换通道 380 和 390,可以由能提供足够的强度、体积稳定性和热传递特性以完成本发明操作的任何材料制成。这些材料包括:钢(例如,不锈钢、碳钢等等);蒙乃尔铜镍合金;因科镍合金;铝;钛;镍;铂;铈;铜;铬;黄铜;任何上述金属的合金;聚合物(例如,热固树脂);陶瓷;玻璃;含有一种或多种聚合物(例如,热固树脂)和玻璃纤维的复合物;石英;硅;或它们中的两种或多种的结合物。

[0056] 或者,将氧气或氧源加入至微通道反应器的分段加入可受到使用各单独的设备、在一个设备内使用小的孔或喷射机,或微孔膜或交替的喷射薄片的影响。将氧气分段加入至部分氧化反应,尤其是氧化脱氢反应的内容,已被 Tonkovich、Zilka、Jimenez、Roberts 和 Cox 在 1996 年《化学工程科学》(Chemical Engineering Science)上发表的“无机膜反应器的实验研究:部分氧化反应的分散式进料方法”(Experimental Investigation of Inorganic Membrane Reactors: a Distributed Feed Approach for Partial Oxidation Reactions)所公开,该文章被引入作为参考。

[0057] 本发明方法可在图 4 所示的微通道反应器 100A 内进行。参照图 4,微通道反应器 100A 包括一排工艺微通道 104,这些微通道彼此平行延伸并排成行 400。这些行 400 位于层叠式的各个独立平面内。该微通道反应器 100A 也包括一排热交换微通道 420,这些热交换微通道 420 彼此平行延伸并排成行 422。热交换微通道 420 的行 422 位于层叠式的各个独立平面内。该热交换微通道 420 横向延伸并与工艺微通道 104 进行热接触。热交换微通道 420 的这些行 422,和工艺微通道 104 的这些行 400 位于层叠式的各个交错的平面内。

[0058] 微通道反应器 100A 包括 9 个工艺通道 104 的行 400,且每一行 400 中有 6 个工艺微通道 104,从而总共有 54 个工艺微通道 104。但是,可以理解,微通道反应器 100A 可以包括任何数量的工艺微通道 104,例如,几百个、几千个、几万个、几十万个或几百万个工艺微通道 104。相似地,微通道反应器 100A 包括 10 个热交换微通道 420 的行 422。每一行 422 包括 11 个热交换微通道 420,从而总共有 110 个热交换微通道 420。但是,可以理解,尽管所示出的微通道反应器共包括 110 个热交换微通道 420,但是微通道反应器 100A 可以使用附加的热交换微通道 420,例如,几千个、几万个、几十万个、几百万个热交换微通道 420。

[0059] 微通道反应器 100A 内的工艺微通道 104 具有正方形或长方形的横截面。每个工艺微通道 104 的最小内部尺寸,它的高或宽,可以达到约 10mm,在一个具体实施例中约为 0.05-10mm,在一个具体实施例中约为 0.05-5mm,在一个具体实施例中约为 0.05-2mm,在一

个具体实施例中约为 0.05-1.5mm。其它的高或宽的内部尺寸范围可以约为 0.1-100cm, 在一个具体实施例中约为 0.2-25cm。每个工艺微通道 104 的长度可以约为 1-500cm, 在一个具体实施例中约为 1-250cm, 在一个具体实施例中约为 1-100cm, 在一个具体实施例中约为 1-50cm, 在一个具体实施例中约为 2-25cm。

[0060] 每个热交换微通道 420 可以具有正方形、长方形、三角形、菱形、环形或椭圆形的横截面, 且宽或高约为 0.025-10mm, 在一个具体实施例中约为 0.05-5mm, 在一个具体实施例中约为 0.1-2mm。每个热交换微通道 420 的长度范围约为 1mm 至 1m, 在一个具体实施例中约为 1cm 至 0.5m。

[0061] 热交换微通道 420 的每一行 422 与下一个相邻的工艺微通道 104 的行 400 之间的间隔范围约为 0.05-10mm, 在一个具体实施例中约为 0.1-5mm, 在一个具体实施例中约为 0.1-2mm。

[0062] 在操作本发明方法的过程中, 反应混合物和产物沿箭头 430 所指的方向流经工艺微通道 104。催化剂 106 存在工艺微通道 104 内。热交换流体沿箭头 432 所指的方向流经热交换微通道 420。

[0063] 微通道反应器 100A 可以由能提供足够的强度、体积稳定性和热传递特性以完成本发明操作的任何材料制成。这些材料包括: 钢(例如, 不锈钢、碳钢等等)、铝、钛、镍、任何上述金属的合金、塑料(例如, 环氧树脂、UV 凝固树脂、热固树胶等等)、蒙乃尔铜镍合金、因科镍合金、陶瓷、玻璃、复合物、石英、硅, 或它们中的两种或多种的结合物。微通道反应器 100A 可以采用现有技术制造, 现有技术包括放电加工、传统加工、激光切割、光化学加工、电化学加工、浇铸、水喷射、冲压、蚀刻(例如, 化学的、光化学的或等离子蚀刻)和它们的结合。微通道反应器 100A 可通过形成层或薄片来构建, 其中去除了允许流动通道的特性。这堆薄片可经由扩散结合、激光焊接、扩散硬钎焊、以及类似的形成一体化设备的方法装配。微通道反应器 100A 具有合适的总管、尾管、阀、管线等等, 以控制反应物的输入、产物的输出以及热交换流体的流动。这些没有在图 4 中示出, 但是本领域技术人员易于提供的。

[0064] 反应混合物可以是流体。该流体可以是液体或气体, 在一个具体实施例中为气体。该流体可以是含有分散液滴的气体。该反应混合物包括至少一种碳氢化合物反应物。

[0065] 反应混合物的纯度不是关键的, 尽管最好避免能导致催化剂中毒的化合物的存在。因此, 反应混合物还可包括诸如空气、二氧化碳等等的杂质。

[0066] 该反应混合物可包括一种稀释材料。这样的稀释剂的例子包括氮气、氦气、二氧化碳、液态水、水蒸汽等等。反应混合物中的稀释剂与碳氢化合物反应物的体积比范围约为 0-80(体积)%, 在一个具体实施例中约为 0-50(体积)%。但是, 本发明的至少一个具体实施例的优点在于, 可以在不使用这样的稀释剂的条件下实施本发明方法, 从而提供了一种更有效、紧凑的方法。

[0067] 该碳氢化合物反应物可以包括任何一种能进行氧化或氨氧化反应的碳氢化合物, 且该碳氢化合物在工艺微通道内所使用的温度和压力下为流体(在一个具体实施例中为水蒸气)。例子包括饱和的脂肪族化合物(例如, 烷烃)、不饱和的脂肪族化合物(例如, 单烯、多烯等)、醛、烷基取代的芳香族化合物、亚烷基取代的芳香族化合物等等。

[0068] 饱和的脂肪族化合物包括每个分子中含有 1 至约 20 个碳原子的烷烃, 在一个具体实施例中为 1 至约 18 个碳原子, 在一个具体实施例中为 1 至约 16 个碳原子, 在一个具体实

施例中为 1 至约 14 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 12 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 10 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 8 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 6 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 4 个碳原子。这些化合物包括甲烷、乙烷、丙烷、异丙烷、丁烷、异丁烷、各种戊烷、各种己烷、各种庚烷、各种辛烷、各种壬烷、各种癸烷等等。

[0069] 不饱和的脂肪族化合物包括含有 2 至约 20 个碳原子的烯烃或亚烷基,在一个具体实施例中为 2 至约 18 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 16 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 14 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 12 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 10 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 8 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 6 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 4 个碳原子。这些化合物包括乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-己烯、2,3-二甲基-2-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等等。

[0070] 不饱和的脂肪族化合物可以包括多烯。这些化合物包括二烯、三烯等等。这些化合物的每个分子可以含有 3 至约 20 个碳原子,在一个具体实施例中为 3 至约 18 个碳原子,在一个具体实施例中为 3 至约 16 个碳原子,在一个具体实施例中为 3 至约 14 个碳原子,在一个具体实施例中为 3 至约 12 个碳原子,在一个具体实施例中为 3 至约 10 个碳原子,在一个具体实施例中为 4 至约 8 个碳原子,在一个具体实施例中为 4 至约 6 个碳原子。例子包括 1,2-丙二烯、1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(也叫做异戊二烯)、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、2,4-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等等。

[0071] 这些醛可以是饱和的或不饱和的。它们可以是脂肪族的或芳香族的。这些醛的每个分子中可含有 1 至约 20 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 18 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 16 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 14 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 12 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 10 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 8 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 8 个碳原子,在一个具体实施例中为 3 至约 6 个碳原子。例子包括甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、己醛、丙烯醛、反式-2-顺式-6-壬二烯醛、正庚醛、反式-2-己烯醛、鲸蜡醇(hexadeconal)、苯甲醛、苯乙醛、邻-甲苯甲醛、间-甲苯甲醛、对-甲苯甲醛、水杨醛、对-羟基苯甲醛等等。

[0072] 烷基或亚烷基取代的芳香族化合物可包括一个或多个烷基或亚烷基取代基。这些化合物可以是单环的(例如,苯基)或多环的(例如,萘基)。这些化合物包括含有一个或多个烷基的烷基取代的芳香族化合物,该烷基含有 1 至约 20 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 18 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 16 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 14 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 12 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 10 个碳原子,在一个具体实施例中为 1 至约 8 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 6 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 4 个碳原子。这些化合物还包括含有一个或多个亚烷基的亚烷基取代的芳香族化合物,该烯基含有 2 至约 20 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 18 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 16 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 14 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 12 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 10 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 8 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 6 个碳原子,在一个具体实施例中为 2 至约 4 个碳原子。例子包括甲苯、邻-二

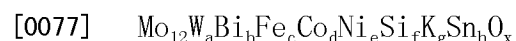
甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、连三甲苯、假枯烯、1,3,5-三甲基苯、连四甲苯、偏四甲苯、均四甲苯、五甲苯、六甲苯、乙苯、正丙苯、异丙基苯、正丁基苯、异丁基苯、仲丁基苯、叔丁基苯、对-异丙基苯、苯乙烯等等。

[0073] 氧气或氧源可以包括分子氧、空气或其它氧化剂,诸如氮氧化物,它们具有作为氧源的功能。氧源可以是二氧化碳、一氧化碳或过氧化物(例如,过氧化氢)。可以使用含有氧气的气体混合物,例如氧气和空气的混合物,或氧气和惰性气体(例如,氦、氩等等)的混合物,或一种稀释气体(例如,二氧化碳、水蒸汽等等)。碳氢化合物反应物与氧气的摩尔比范围约为 0.2 : 1 至 8 : 1,在一个具体实施例中约为 0.5 : 1 至 4 : 1,在一个具体实施例中约为 1 : 1 至 3 : 1。在一个具体实施例中,该摩尔比为约 2 : 1 或更高,在一个具体实施例中约为 2.5 : 1 或更高。在一个具体实施例中,该摩尔比约为 1.8 或更少。

[0074] 氮可以由任何资源获得。当使用时,碳氢化合物反应物与氮的摩尔比范围约为 0.5 : 1 至约 5 : 1,在一个具体实施例中约为 0.5 : 1 至约 2 : 1。

[0075] 催化剂可以包括任何能作为氧化或氮氧化反应的催化剂的催化剂。该催化剂可以包括一种金属、选自 Mo、W、V、Nb、Sb、Sn、Pt、Pd、Cs、Zr、Cr、Mg、Mn、Ni、Co、Ce 的金属的金属氧化物或混合的金属氧化物,或它们中的两种或多种的混合物。这些催化剂还可以包括一种或多种碱金属或碱土金属或其它过渡金属、稀土金属、或镧系元素。此外,还可以有诸如 P 和 Bi 的元素。催化剂可以被支撑,如果这样的话,有用的支撑材料包括金属氧化物(例如,氧化铝、氧化钛、氧化锆)、硅、介孔材料、沸石、难熔材料,或它们中的两种或多种的结合。

[0076] 催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂:



[0078] 其中:a 为 0-5, b 为 0.5-5, c 为 0.1-10, d 为 0.5-10, e 为 0-10, f 为 0-15, g 为 0-1, h 为 0-2, x 为与其它元素结合的氧原子数,且它取决于它们的氧化状态。在美国专利 6, 251, 821B1 中描述了这些催化剂,它们能用于通过氧化反应由丙烯制备丙烯醛。这篇专利被引入作为参考。

[0079] 催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂:



[0081] 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 0-2 ; d 为 0-2, 且 a 和 d 的和至少为 0.20 ; b 为 0-1.5, c 为 0-10, 且 b 和 c 的和至少为 0.1 ; e 为 0-0.5, f 为 0-0.5, g 为 0-20, h 是一个非零的数且取决于非氧元素的化合价和个数。美国专利 6, 252, 122B1 公开了这种催化剂,它可用于将丙烷转化为丙烯醛。这篇专利被引入作为参考。

[0082] 催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂:



[0084] 其中 X^1 为 Ni 和 / 或 Co ; X^2 为 Ti、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 0.5-5 ; b 为 0.01-5, 在一个具体实施例中为 2-4 ; c 为 0-10, 在一个具体实施例中为 3-10 ; d 为 0-2, 在一个具体实施例中为 0.02-2 ; e 为 0-8, 在一个具体实施例中为 0-5 ; f 为 0-10 ; n 是一个取决于非氧元素的化合价和个数的数。美国专利 6, 395, 936B1 公开了这些催化剂,它们可用于将丙烯氧化为丙烯醛。这篇

专利被引入作为参考。

[0085] 催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：

[0086] $[\text{Bi}_n\text{A}_a\text{O}_x] [(100-z)\% \text{E}_e\text{Fe}_f\text{Ni}_g\text{Mo}_m\text{O}_y + z\% \text{SiO}_2]$

[0087] 其中 A 为选自下组中的至少一种元素：B、P 和 Mo；E 为至少一种原子价为 2 的元素；当 m 为 1，n 为 0.001-3，a 为 0-3，e 为 0-3，f 为 0.01-5，g 为 0.1-5，z 为 0-90；x 和 y 是能使分别满足核心和壳部催化相内其它元素对氧原子的化合价要求的数字。美国专利 6,410,800B1 公开了这种催化剂，它可用于将丙烯氧化为丙烯醛。这篇专利被引入作为参考。

[0088] 该催化剂可以包括由下式表示的氧化反应催化剂：

[0089] $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{3.5}\text{Bi}_{1.1}\text{Fe}_{0.8}\text{W}_{0.5}\text{Si}_{1.4}\text{K}_{0.05}\text{O}_x$ 或

[0090] $\text{Ni}_{2.1}\text{Co}_{3.5}\text{Fe}_{2.6}\text{P}_{0.43}\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{9.3}\text{Mn}_{0.15}\text{Cr}_{0.09}\text{Ba}_{0.07}\text{Zr}_{0.0012}\text{K}_{0.07}\text{O}_x$

[0091] 其中 x 为与其它元素结合的氧原子数，且取决于它们的氧化态。美国专利 6,437,193B1 公开了这种催化剂，它可用于将丙烯氧化为丙烯醛。这篇专利被引入作为参考。

[0092] 该催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：

[0093] $\text{Bi}_b\text{Mo}_c\text{V}_v\text{A}_d\text{E}_e\text{O}_x$

[0094] 其中 A 为 K、Na、Li、Cs 和 Tl 中的一种或多种；D 为 Fe、Ni、Co、Zn、Ce 或 La 中的一种或多种；E 为 W、Nb、Sb、Sn、P、Cu、Pb、B、Mg、Ca 或 Sr 中的一种或多种；a、d 和 e 均为 0-10；b 为 0.1-10；c 为 0.1-20；v 为 0.1-10；c : b 为 2 : 1 至 30 : 1；v : b 为 1.5 至 8 : 1；x 取决于上式中非氧元素的个数和化合价。美国专利 5,198,580B1 公开了这种催化剂，它可用于将丙烷转化为丙烯酸、丙烯、丙烯醛和乙酸。

[0095] 该催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：

[0096] $\text{M}_a^1\text{Mo}_{1-b}\text{M}_b^2\text{O}_x$

[0097] 其中 M^1 为 Co、Ni、Mg、Zn、Mn 和 / 或 Cu； M^2 为 W、V、Te、Nb、P、Cr、Fe、Sb、Ce、Sn 和 / 或 La；a 为 0.5-1.5，b 为 0-0.5；x 取决于非氧元素的化合价和个数。美国专利 6,388,129B1、6,423,875B1 和 6,426,433B1 公开了这些催化剂，它们可用于将丙烷转化为丙烯醛和 / 或丙烯酸。这些专利被引入作为参考。

[0098] 该催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：

[0099] $\text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c\text{Ca}_d\text{Fe}_e\text{Bi}_f\text{Mo}_{12}\text{O}_x$

[0100] 其中 A 为 Li、Na、K、Rb 或 Cs 中的一种或多种；B 为 Mg、Sr、Mn、Ni、Co 或 Zn 中的一种或多种；C 为 Ce、Cr、Al、Sb、P、Ge、Sn、Cu、V 或 W 中的一种或多种；a 为 0.01-1.0；b 和 e 为 1.0-10；c 为 0-5.0，在一个具体实施例中为 0.05-5.0，在一个具体实施例中为 0.05-4.0；d 和 f 为 0.05-5.0；x 为取决于存在的其它元素的化合价要求的数字。美国专利 6,268,529B1 公开了这些催化剂，它们可用于将丙烷转化为丙烯醛和丙烯酸。这篇专利被引入作为参考。

[0101] 该催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：

[0102] $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.8}\text{Sr}_{0.5}\text{W}_{2.4}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_x$

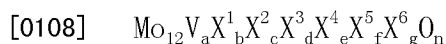
[0103] 其中 x 为与其它元素键合的氧原子数且取决于它们的氧化态。美国专利 6,310,240B1 公开了这种催化剂，它可用于将丙烯醛转化为丙烯酸。这篇专利被引入作为参考。

[0104] 该催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：



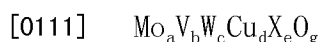
[0106] 其中 A 为 Fe、Cu、Bi、Cr、Sn、Sb、Ni、Co、Mn、Ce 或 Tl；B 为碱金属或碱土金属；a、b、c、d、e 和 x 分别表示 Mo、W、V、A、B 和 O 的原子比。当 a 为 10，b 为 1.5-4，c 为 1-5，d 为 1-4，e 为 0-2，x 取决于其它元素的氧化态。美国专利 6,384,275B2 公开了这种催化剂，它可用于将丙烯醛转化为丙烯酸。这篇专利被引入作为参考。

[0107] 该催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：



[0109] 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 为一种或多种碱金属； X^5 为一种或多种碱土金属； X^6 为 Si、Al、Ti 和 / 或 Zr；a 为 1-6；b 为 0.2-4；c 为 0.5-18；d 为 0-40；e 为 0-2；f 为 0-4；g 为 0-40；n 的数字取决于非氧元素的化合价和个数。美国专利 6,403,829B2 公开了这种催化剂，它可用于将丙烯醛转化为丙烯酸。这篇专利被引入作为参考。

[0110] 该催化剂可以包括一种由下式表示的氧化反应催化剂：



[0112] 其中 X 为选自下组中的至少一种元素：Mg、Ca、Sr 和 Ba；a、b、c、d、e 和 g 分别为 Mo、V、W、Cu、X 和 O 的原子比，且使得当 a 为 12 时，b 为 2-14，c 为 0-12，d 为 0-6 除了 0（例如，0.1-6），e 为 0-3，g 为取决于元素氧化态的数。美国专利 6,429,332B1 公开了这种催化剂，它可用于将丙烯醛转化为丙烯酸。这篇专利被引入作为参考。

[0113] 该催化剂可以包括一种由下式表示的催化剂：



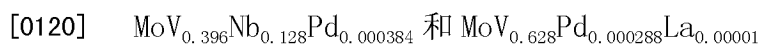
[0115] 其中 A 为 Ni 或 Co；B 为 Na、K、Rb、Cs 或 Tl；C 为一种碱土金属；D 为 P、Te、Sb、Sn、Ce、Pb、Nb、Mn、As、B 或 Zn；E 为 Si、Al、Ti 或 Zr。当 a 为 12 时，b 为 0-10，c 为 0-10，d 为 0-10，e 为 2-15，f 为 0-10，g 为 0-10，h 为 0-4，i 为 0-30，x 取决于每种元素的氧化度。美国专利 6,383,973B1 公开了这种催化剂，它可用于将丙烯、异丁烯、叔丁醇或甲基-叔丁醚转化为（甲基）丙烯醛或（甲基）丙烯酸。这篇专利被引入作为参考。

[0116] 该催化剂可以包括一种由下式表示的催化剂：



[0118] 其中 A 为选自下组的至少一种元素：As、Sb、Ge、Bi、Zr、Ce 和 Se；B 为选自下组的至少一种元素：Cu、Fe、Cr、Ni、Mn、Co、Sn、Ag、Zn、Pd、Rh 和 Te；C 为选自下组的至少一种元素：V、W 和 Nb；D 为选自下组的至少一种元素：碱金属、碱土金属和 Tl；a、b、c、d、e、f 和 x 分别是 Mo、P、A、B、C、D 和 O 的原子比，且使得当 a 为 12 时，b 为 0.5-4，在一个具体实施例中为 0.5-3；c 为 0-5，在一个具体实施例中为 0.01-3；d 为 0-3，在一个具体实施例中为 0.01-2；e 为 0-4，在一个具体实施例中为 0.01-3；f 为 0.01-4，在一个具体实施例中为 0.01-3；x 的数字取决于各元素的氧化态。美国专利 5,618,974 公开了这种催化剂，它可用于将异丁烯醛、异丁基醛或异丁酸转化为甲基丙烯酸。这篇专利被引入作为参考。

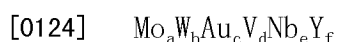
[0119] 该催化剂可以包括一种含有 Mo、V、Nb 和 Pd，或 Mo、La、V 和 Pd 的氧化反应催化剂。具体例子包括：



[0121] 美国专利 6, 274, 764B1 公开了这些催化剂, 这篇专利被引入作为参考。

[0122] 美国专利 6, 143, 921 公开了三种氧化反应催化剂, 它们中的任何一种都可用于本发明方法, 这篇专利被引入作为参考。第一种催化剂可用分子式表示为: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Pd}_d$, 其中: a 为 1-5; b 为 0-0.5; c 为 0.01-0.5; d 为 0-0.2。a、b、c 和 d 的数值分别表示催化剂中 Mo、V、Nb 和 Pd 元素的相对克原子比。这些元素与氧原子结合以各种氧化物的形式存在。第二种催化剂含有一种混合物, 该混合物包括 Mo、V、Pd、Nb、La 和 X 元素, 其中 X 为氧化物形式的 Al、Ga、Si 或 Ge, 且比例为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{La}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$, 其中: a 为 1; b 为 0.01-0.9; c 为 > 0 至 0.2; d 为 > 0 至 0.2; e 为 > 0 至 0.2; f 为 > 0 至 0.3。第三种催化剂是由一种分子式为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{X}_d$ 的煅烧混合物形成的, 其中 X 为选自下组的至少一种启动元素: P、B、Hf、Te 和 As; a 为约 1-5; b 为 1; c 为约 0.01-0.5; d 为约 0-0.1。

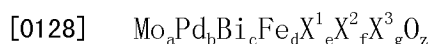
[0123] 该催化剂可以是一种氧化反应催化剂, 该催化剂包括与氧结合的元素钼、钒、铌和金, 其分子式为:



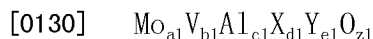
[0125] 其中: Y 为选自下组的一种或多种元素: Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te、La 和 Pd; a、b、c、d、e 和 f 表示各种元素的克原子比, 且使得 $0 < a \leq 1$; $0 \leq b < 1$; $a+b=1$; $10^{-5} < c \leq 0.02$; $0 < d \leq 2$; $0 < e \leq 1$; $0 < f \leq 2$ 。美国专利 6, 333, 444B1 公开了这种催化剂, 它可用于将乙烷或乙烯氧化为乙酸。这篇专利被引入作为参考。

[0126] 该催化剂可以是一种含有分子式为 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Pd}_d$ 的煅烧混合物的氧化反应催化剂, 其中: a 为 1-5; b 为 0-0.5; c 为 0.01-0.5; d 为 0-0.2。美国专利 6, 383, 977B1 公开了这种催化剂, 它可用于将乙烷转化为乙酸。这篇专利被引入作为参考。

[0127] 美国专利 6, 441, 227B1 公开了两种氧化反应催化剂, 这些催化剂可以单独地或结合地用于本发明方法, 这两篇专利被引入作为参考。第一种催化剂是一种混合的金属氧化物, 其分子式为:



[0129] 其中: X^1 为至少一种或多种 Co、Ni、V、Pt 或 Rh; X^2 为至少一种或多种 Al、Ga、Ge、Mn、Nb、Zn、Ag、P、Si 或 W; X^3 为至少一种或多种 K、Mg、Rb、Ca、Sr、Ba、Na 或 In; 0 为氧, 且 a 为 1; $0 < b \leq 0.3$; $0 < c \leq 0.9$; $0 < d \leq 0.9$; $0 < e \leq 0.9$; $0 < f \leq 0.9$; $0 < g < 0.3$; z 为满足分子式中其它元素的化合价的数。该专利记载了这种催化剂能用于将烯烃转化为 α - β 不饱和醛。第二种催化剂是一种金属氧化物, 其分子式为:



[0131] 其中 X 为 W 或 Mn 或两者; Y 为 Pd、Sb、Ca、P、Ga、Ge、Si、Mg、Nb 或 K 中的至少一种或多种; 0 为氧; a_1 为 1; b_1 为 0.01-0.9; $0 < c_1 \leq 0.2$; $0 < d_1 \leq 0.5$; $0 < e_1 \leq 0.5$; z_1 为满足分子式中其它元素的化合价的数。该专利记载了这种催化剂能用于将 α - β 不饱和醛转化为 α - β 不饱和羧酸。

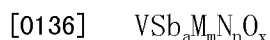
[0132] 该催化剂可以包括一种氨氧化反应催化剂, 其分子式为:



[0134] 其中 A 为一种或多种选自下组的元素: Co、Mn、Cr、P、Sb、Te、Na、Ce 或 W; a 为 0-5; b 为 0-0.4; c 为 0-0.4, 且 b 和 c 的和为 0.1-0.4; d、e、f 和 g 为约 0.2-10; x 为取决于其它

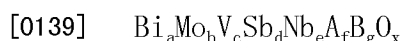
元素的化合价要求的数值。美国专利 5,093,299 公开了这种催化剂,通过将烯烃、氨和氧气在上述催化剂的存在下进行反应,该催化剂可用于将烯烃(例如,丙烯或异丁烯)转化为相应的不饱和腈(例如,丙烯腈或甲基丙烯腈)。这篇专利被引入作为参考。

[0135] 该催化剂可以包括一种氨氧化反应催化剂,其分子式为:



[0137] 其中 a 为 0.5-2;M 为一种或多种 Sn、Ti、Fe 或 Ga;m 为 0.05-3;N 为 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 0.0-0.5;x 为取决于其它元素的氧化度的数值。美国专利 5,258,543 公开了这种催化剂,它能用于将 $\text{C}_3\text{-C}_5$ 的单烯烃氨氧化为具有 3-5 个碳原子的 α 、 β -单不饱和脂肪族腈(例如,丙烯腈)。

[0138] 作为参考引入的美国专利 6,486,091B1 公开了一种氨氧化反应催化剂,其分子式为:



[0140] 其中:A 为选自下组的一种或多种元素:元素周期表中的 VB(例如,V、Nb、Ta)、VIB(例如,Cr、Mo、W)、VIIB(例如,Mn、Tc、Re)或 VIII(例如,Fe、Co、Ni);B 为选自下组的至少一种碱性元素:元素周期表中的 IA(例如,Li、Na、K)或 IIA(例如,Mg、Ca);a 为 0.01-12;b 为 0.01-12;c 为 0.01-2;d 为 0.01-10;e 为 0.01-1;f 为 0-2;g 为 0-1;x 为能满足存在的元素的化合价要求的氧原子数。该专利记载该催化剂能用于将烯烃转化为不饱和腈。

[0141] 在一个具体实施例中,该催化剂是一种非基于钒磷氧化物的催化剂。在一个具体实施例中,该催化剂是一种分子式非为 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的催化剂。

[0142] 该催化剂可以具有任何适于工艺微通道 104 的尺寸和立体构型。该催化剂可以是微粒状固体(例如,小球、粉末、纤维等等),该微粒状固体的中值粒径约为 1-1000 μm ,在一个具体实施例中约为 10-500 μm ,在一个具体实施例中约为 25-250 μm 。该催化剂可包括诸如泡沫、毛毡、填料或其组合得多孔结构。术语“泡沫”在此处是指在整体结构中由连续的壁面限定孔的一种结构。术语“毛毡”在此处是指彼此之间具有空隙的纤维结构。术语“填料”在此处是指缠结的绳结构,例如,钢丝绒。该催化剂可以具有蜂巢结构,或插入式叶片结构。该叶片可具有直线通道或采用偏置条形叶片的形式。每英寸的叶片数约为 4-90。该叶片的厚度约为 0.02-2.5mm。

[0143] 该催化剂可采用流过结构,例如,具有相邻缝隙的毛毡、具有相邻缝隙的泡沫、具有缝隙的叶片结构、任何插入式基质上的粗略涂层(washcoat),或平行于相应流动缝隙的流动方向的丝网。图 5 示出了流过结构的一个例子。在图 5 中,催化剂 106 存在于工艺微通道 104 内。如箭头 502 和 504 所示,一个开口通道 500 允许流经与催化剂 106 接触的工艺微通道 104 的流动。

[0144] 该催化剂可以采用诸如泡沫、填料、小球或粉末、或丝网的流经结构。图 6 示出了流经结构的一个例子。在图 6 中,流经催化剂 106 存在于工艺微通道 104 内,且如箭头 600 和 602 所示,该流体流经催化剂 106。

[0145] 该催化剂可以直接粗略涂敷在工艺微通道的内壁上,从溶液中迁移至壁上,或就地涂敷在叶片结构上。该催化剂可以是单片的多孔的相连材料,或物理接触的多片材料。在一个具体实施例中,该催化剂由相连材料组成,并具有相连的多孔性,使得分子能够通过催化剂扩散。在这个具体实施例中,流体流经该催化剂而不是绕过它。在一个具体实施例

中,催化剂的横截面积约占用工艺微通道的横截面积的 1-99%,在一个具体实施例中约为 10-95%。该催化剂的表面积可以大于约 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ (由 BET 测定得到),在一个具体实施例中大于约 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0146] 该催化剂可以包括一个多孔支撑物、一个多孔支撑物上的界面层、以及该界面层上的催化材料。该界面层可以溶液沉积在该支撑物上或通过化学气相沉积或物理气相沉积的方式被沉积。一个具体实施例中,该催化剂具有一个多孔支撑物、一个缓冲层、一个界面层和一种催化材料。任何上述的层可以是连续的或不连续的,采用小点或圆点的形式,或采用缝隙或孔眼层的形式。

[0147] 该催化剂可以支撑于多孔基质上,由水银孔隙度仪测定的该多孔基质的多孔性至少约为 5%,孔的平均尺寸(孔直径的总和除以孔的个数)约为 $1-1000\mu\text{m}$ 。该多孔支撑物可以是多孔的陶瓷或金属泡沫。其它多孔支撑物的多孔性可以约为 30%-99%,在一个具体实施例中约为 60%-98%。该多孔支撑物可以是泡沫、毛毡、填料,或它们的结合物的形式。金属泡沫的开放室可约为 20 个孔/英寸(ppi)至 3000ppi,在一个具体实施例中约为 20-1000ppi,在一个具体实施例中约为 40-120ppi。术语“ppi”是指每英寸内的最多的孔的个数(在各向同性的材料中,测定方向是不相关的;但是,在各向异性的材料中,在孔的个数最大的方向上进行测定)。

[0148] 当有缓冲层时,该缓冲层可以具有与支撑物和界面层的不同的组成和/或密度,在一个具体实施例中,它的热膨胀系数介于多孔性支撑物和界面层的热膨胀系数之间。该缓冲层可以是一种金属氧化物或金属碳化物。该缓冲层可以由下列物质组成: Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 或它们的结合。 Al_2O_3 可以是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或它们的结合。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的优点在于具有突出的抗氧扩散性。该缓冲层可以由两个或多个组成上不同的亚层构成。例如,当多孔支撑物为金属时,例如是不锈钢泡沫时,可以采用两个组成上不同的亚层形成缓冲层。该第一亚层(与多孔支撑物接触)可以是 TiO_2 。该第二亚层可以是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,其位于 TiO_2 之上。在一个具体实施例中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 亚层是致密层,它起到保护其下的金属表面的作用。一种诸如铝的较低密集度的、大表面积的界面层被沉积,以支撑催化活性层。

[0149] 该多孔支撑物的热膨胀系数可以与界面层的不同。在这种情况下,需要缓冲层在两种热膨胀系数之间转换。该缓冲层的热膨胀系数可以通过控制它的组成进行调节,以获得与多孔支撑物和界面层的膨胀系数相适应的膨胀系数。该缓冲层应该没有开口和针孔,以便更好地保护下面的支撑物。该缓冲层可以是无孔的。该缓冲层的厚度可以小于多孔支撑物的平均孔尺寸的一半。该缓冲层的厚度可以约为 $0.05-10\mu\text{m}$,在一个具体实施例中约为 $0.05-5\mu\text{m}$ 。

[0150] 在本发明的一个具体实施例中,可以在没有缓冲层的条件下获得足够的附着力和化学稳定性。在这个具体实施例中省略了缓冲层。

[0151] 该界面层可以由以下物质组成:氮化物、碳化物、硫化物、卤化物、金属氧化物、碳,或它们的组合。该界面层提供大的表面积和/或提供所需的用于支撑的催化剂的催化剂-支撑之间的相互作用。该界面层可以由通常用于催化剂支撑物的任何材料构成。该界面层可以由金属氧化物组成。所使用的金属氧化物的例子包括: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、氧化钨、氧化镁、氧化钒、氧化铬、氧化锰、氧化铁、氧化镍、氧化钴、氧化铜、氧化锌、氧化钼、氧化锡、氧化钙、氧化铝、镧系列氧化物、沸石以及它们的组合。该界面层可以作为催化活性

层,而不需要进一步将任何催化活性材料沉积在其上。但是,该界面层通常与催化活性层结合使用。该界面层也可以由两个或多个组成上不同的亚层构成。该界面层的厚度可以小于多孔性支撑物的平均孔尺寸的一倍半。该界面层的厚度可约为 0.5-100 μm ,在一个具体实施例中约为 1-50 μm 。该界面层可以为晶体状的或无定形的。该界面层可具有一个至少约为 1 m^2/g 的 BET 表面积。

[0152] 该催化剂可以包括沉积在界面层上的上述任何催化剂材料。或者,该催化剂材料可以同时沉积在界面层上。该催化剂层可以紧密地沉积在界面层上。催化剂层“位于”或“沉积”在界面层上包括了通常的理解,也就是指,微观催化剂颗粒被分散至:支撑层(即,界面层)表面上、支撑层内的裂缝内,以及支撑层的开孔内。

[0153] 工艺微通道 104 内的反应物和 / 或产物与催化剂 106 的接触时间约为 0.1ms 至约 100s,在一个具体实施例中约为 0.1ms 至约 20s,在一个具体实施例中约为 0.1ms 至约 10s,在一个具体实施例中约为 0.1ms 至约 5s,在一个具体实施例中约为 0.1ms 至约 1s,在一个具体实施例中约为 1ms 至约 750ms,在一个具体实施例中约为 5ms 至约 750ms,在一个具体实施例中约为 10ms 至约 500ms,在一个具体实施例中约为 10ms 至约 250ms。

[0154] 经工艺微通道的反应混合物和产物的流动的空速(或气体每小时的空速)可以至少约为 100 hr^{-1} (标准公升的碳氢化合物 / 一小时 / 一公升的反应室)或至少约为 100ml 进料 / (g 催化剂) (hr)。基于工艺微通道体积的空速可约为 100-2,000,000 hr^{-1} ,或约为 100-2,000,000ml 进料 / (g 催化剂) (hr)。在一个具体实施例中,空速约为 500-1,000,000 hr^{-1} ,或 500-1,000,000ml 进料 / (g 催化剂) (hr),在一个具体实施例中约为 1000-1,000,000 hr^{-1} ,或约为 1000-1,000,000ml 进料 / (g 催化剂) (hr)。

[0155] 进入工艺微通道 104 的反应混合物的温度范围约为 150 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 150 $^{\circ}\text{C}$ -700 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 150 $^{\circ}\text{C}$ -600 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 200 $^{\circ}\text{C}$ -600 $^{\circ}\text{C}$ 。在一个具体实施例中,温度范围约为 150 $^{\circ}\text{C}$ -500 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 150 $^{\circ}\text{C}$ -400 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 200 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ 。在一个具体实施例中,该温度范围约为 335 $^{\circ}\text{C}$ -1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0156] 进入工艺微通道 104 的反应混合物可以处于至少约为 0.5 个大气压下,在一个具体实施例中至少约为 0.9 个大气压。在一个具体实施例中,压力范围约为 0.5-100 个大气压,在一个具体实施例中约为 0.9-50 个大气压,在一个具体实施例中约为 0.9-40 个大气压,在一个具体实施例中约为 0.9-35 个大气压。

[0157] 当反应物和 / 或产物流经工艺微通道 104 时,其压降达到约 30 磅每平方英寸每英尺工艺微通道的长度 (psi/ft),在一个具体实施例中达到约 15psi/ft,在一个具体实施例中达到 5psi/ft,在一个具体实施例中达到约 2psi/ft。

[0158] 经工艺微通道的反应物和 / 或产物的流动可以为层流或瞬变流动,在一个具体实施例中它为层流。经工艺微通道的反应物和 / 或产物流动的雷诺数可达到约 4000,在一个具体实施例中达到约 2300,在一个具体实施例中的范围约为 10-2000,在一个具体实施例中约为 100-1500。

[0159] 进入热交换通道的热交换流体的温度可约为 -70 $^{\circ}\text{C}$ 至约 650 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 0-500 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 100-300 $^{\circ}\text{C}$ 。离开热交换通道的热交换流体的温度可约为 -60 $^{\circ}\text{C}$ 至约 630 $^{\circ}\text{C}$,在一个具体实施例中约为 10 $^{\circ}\text{C}$ -490 $^{\circ}\text{C}$ 。热交换通道内的热

交换流体的停留时间约为 1-1000ms, 在一个具体实施例中约为 1-500ms, 在一个具体实施例中约为 1-100ms。当热交换流体流经热交换通道时, 其压降约为 0.05-50psi/ft, 在一个具体实施例中约为 1-25psi/ft。经热交换通道的热交换流体的流动可以是层流或瞬变流动, 在一个具体实施例中它为层流。流经热交换通道的热交换流体的流动的雷诺数可达到约 4000, 在一个具体实施例中达到约 2300, 在一个具体实施例中的范围约为 10-2000, 在一个具体实施例中约为 10-1500。

[0160] 离开微通道反应器的产物的温度约为 100℃ -1000℃, 在一个具体实施例中约为 200℃ -800℃, 在一个具体实施例中约为 300℃ -600℃; 在步骤 (C) 中, 它可被冷却至约 50℃ -300℃, 在一个具体实施例中约为 50℃ -200℃, 在一个具体实施例中约为 50℃ -150℃, 在一个具体实施例中约为 50℃ -100℃, 上述过程所需时间约为 5-100ms, 在一个具体实施例中约为 5-75ms, 在一个具体实施例中约为 5-50ms, 在一个具体实施例中约为 10-50ms。

[0161] 本发明方法所得到的产物可包括氧化物或腈。该氧化物包括醇、环氧化物、醛、羧酸、羧酸酐、酯等等。除环氧化物和酯以外, 该氧化物包括一种或多种上述的氧化物, 这些氧化物的每个分子中含有 1 至约 20 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 18 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 16 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 14 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 12 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 10 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有约 2-6 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有约 2-4 个碳原子。环氧化物和酯必须含有至少 2 个碳原子, 但在其它方面可以包括上述范围的化合物, 例如, 2 至约 20 个碳原子等。该醇包括单醇和多元醇。具体例子包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、环戊醇、巴豆醇、己醇、环己醇、烯丙醇、苯甲醇、丙三醇等等。该环氧化物包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧异丁烷、环氧戊烷、环氧己烷、氧化苯乙烯等等。该醛包括甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、己醛、丙烯醛、反式-2-顺式-6-壬二烯醛、正庚醛、反式-2-己烯醛、鲸蜡醇 (hexadecanal)、苯甲醛、苯乙醛、邻-甲苯甲醛、间-甲苯甲醛、对-甲苯甲醛、水杨醛、对-羟基苯甲醛等等。该羧酸包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、邻苯二甲酸、水杨酸等等。该羧酸酐包括乙酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、苯甲酸酐等等。该酯包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苯甲酯、乙酸苯酯等等。

[0162] 该腈包括每个分子中含有 1 至约 20 个碳原子的腈, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 18 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 16 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 14 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 12 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 10 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 1 至约 8 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 2 至约 6 个碳原子, 在一个具体实施例中每个分子中含有 3 或 4 个碳原子。这些腈包括不饱和的腈。具体例子包括甲腈、丙烯腈、甲基丙烯腈等等。

[0163] 在一个具体实施例中, 反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括甲烷, 而产物包括甲醇、甲醛、甲腈, 或它们的混合物。

[0164] 在一个具体实施例中, 反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括乙烷, 而产

物包括乙醇、环氧乙烷、乙酸、乙酸乙烯酯,或它们中的两种或多种的混合物。

[0165] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括乙烯,而产物包括乙醇、环氧乙烷、乙酸、乙酸乙烯酯,或它们中的两种或多种的混合物。

[0166] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括丙烷,而产物包括环氧丙烷、丙烯酸、丙烯醛、丙烯腈,或它们的混合物。

[0167] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括丙烯,而产物包括环氧丙烷、丙烯酸、丙烯醛、丙烯腈,或它们的混合物。

[0168] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括正丁烷,而产物包括正丁醇、马来酸酐,或它们中的两种或多种的混合物。

[0169] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括正丁烯,而产物包括正丁醇、马来酸酐,或它们的混合物。

[0170] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括异丁烷,而产物包括异丁醇、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈,或它们的混合物。

[0171] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括异丁烯,而产物包括异丁醇、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈,或它们的混合物。

[0172] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括环戊烯,而产物包括环戊烯氧化物。

[0173] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括环己烯,而产物包括环己烯氧化物。

[0174] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括苯乙烯,而产物包括苯乙烯氧化物。

[0175] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括甲苯,而产物包括苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸,或它们的混合物。

[0176] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括二甲苯,而产物包括甲基苯甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐,或它们的混合物。

[0177] 在一个具体实施例中,反应混合物中所使用的碳氢化合物反应物包括丙烯醛,而产物包括丙烯酸。

[0178] 本发明方法的优点包括:将碳氢化合物反应物、氧气或氧源,以及任选的氨,与催化剂之间的接触最大化;同时将均质气相非选择性反应最小化,例如将碳氢化合物反应物或氧化物或腈产物转化为碳氧化物(CO和CO₂)的反应。在一个具体实施例中,对碳氧化物的选择性(基于一个碳原子)小于约60%,在一个具体实施例中小于约40%,在一个具体实施例中小于约20%,在一个具体实施例中小于约10%,在一个具体实施例中小于约5%。

[0179] 本发明方法的优点包括工艺强化的可能性。现有技术的传统方法通常在反应物稀释的条件下操作以防止失控反应,而本发明方法,如果需要,可以在更强烈的条件下操作以获得更高的产量。通过将催化微通道工艺与热交换结合起来,就能在通常会导致高温和丧失选择性的碳氢化合物进料与氧气的比例下操作,而通过热交换迅速除去热,使工艺微通道内的温度维持在较低温度,例如,低于约700℃,在一个具体实施例中低于约600℃,在一个具体实施例中低于约500℃,这样就使对所需的产物的选择性最大化。

[0180] 本发明方法的优点包括:由于微通道反应器的尺寸,增加了反应的选择性。在传统

尺寸的反应器中,在气相中均匀传播的反应对于产物的总的组成很有贡献。这些反应趋向于无选择的,且通常导致生成诸如 CO 和 CO₂ 的不需要的副产物或碳氢化合物的高温分解产物。例如,如果反应混合物包括丙烷,将发生全部或部分氧化反应,同时伴有生成乙烷和甲烷的高温分解反应。当在根据本发明的微通道反应器中进行反应时,可以获得对氧化物或腓产物的反应选择性的显著增加,其中该微通道反应器的内部高或宽等于或接近反应的猝灭尺寸。

[0181] 碳氢化合物反应物的转化水平约为 10%或更高,在一个具体实施例中约为 50%或更高,在一个具体实施例中约为 75%或更高,在一个具体实施例中约为 90%或更高。

[0182] 所需产物的选择性水平约为 40%或更高,在一个具体实施例中约为 50%或更高,在一个具体实施例中约为 60%或更高,在一个具体实施例中约为 70%或更高,在一个具体实施例中约为 80%或更高,在一个具体实施例中约为 85%或更高,在一个具体实施例中约为 90%或更高,在一个具体实施例中约为 95%或更高。在一个具体实施例中,所需产物的选择性水平约为 50-95%,在一个具体实施例中约为 75-95%。

[0183] 每次循环中所需产物的产率约为 40%或更高,在一个具体实施例中约为 50%或更高,在一个具体实施例中约为 60%或更高,在一个具体实施例中约为 70%或更高,在一个具体实施例中约为 80%或更高,在一个具体实施例中约为 85%或更高,在一个具体实施例中约为 90%或更高。术语“循环”在此处是指反应物一次通过工艺微通道。

[0184] 在一个具体实施例中,碳氢化合物反应物的转化水平至少约为 95%,所需产物的选择性水平至少约为 95%,每次循环的所需产物的产率至少约为 90%。

[0185] 在一个具体实施例中,该方法在含有多个平行操作的热交换通道的反应器内进行,流经热交换通道的热交换流体的总压降达到约 10 个大气压,在一个具体实施例中达到约 5 个大气压,在一个具体实施例中达到约 2 个大气压。

[0186] 在一个具体实施例中,微通道反应器内所使用的热交换的热效率足以使排出的产物流(例如,图 1 中的产物流 130 或图 3A 中的产物流)的温度为进入的反应物流和/或氧化剂流(例如,图 1 中的反应物 120 和/或氧化剂流 122,或图 3A 中的反应物流 316 和/或氧化剂流 318)温度的约为 100℃之内,在一个具体实施例中约为 75℃之内,在一个具体实施例中约为 50℃之内,在一个具体实施例中约为 25℃之内,在一个具体实施例中约为 10℃之内。

[0187] 用于氧化反应和氨氧化反应的传统反应容器必须考虑氧气和碳氢化合物的混合物爆炸的可能性,而本发明方法则较少关注这种爆炸的可能性。人们认为这是由于在工艺微通道内采用了相对短的催化剂接触时间,方法的步骤 (B) 中的额外冷却,以及微通道的尺寸造成的,微通道的尺寸使微通道成为了有效的火焰清除器,从而防止通常会导致爆炸的燃烧反应和火焰的传播。因此,本发明方法允许至少部分在爆炸范围内操作而不会导致爆炸。

[0188] 实施例 1-8

[0189] 在下面的实施例 1-8 中,采用了图 3A 和 3B 所示的反应工艺。微通道反应器 300 由不同的 6 块构成:微通道反应器核心 301、反应总管 302、氧化剂总管 304、产物尾管 306、热交换总管 310 以及热交换尾管 312。每一块都由不锈钢制成。或者,可以使用其它的钢合金、因科镍合金 617 或其它镍合金、FeCrAlY 或其它高温合金。反应总管、氧化剂总管和产

物尾管具有普通设计和构造。热交换总管和热交换尾管具有普通设计和构造。通过使用端铣刀机械加工固体块内的开口以形成总管和尾管。或者,可以通过由标准管焊接制成总管和尾管,或通过任何适于构造材料和设备总尺寸的方法,包括堆积和结合薄层板。

[0190] 通过使用微元件板结构构成微通道反应器核心 301。微通道反应器核心 301 包括两个区,反应器区 307 以及歧管和换热器区 308。这些区的主要区别在于,在反应器区 307 内,热交换微通道 380 和 390 与氧化剂微通道 360 和工艺微通道 340 和 350 处于交错的平面内。催化剂以粉末填充床的形式存在于反应器区 307 内的工艺微通道 340 和 350 内。或者,催化剂可以采用泡沫、毛毡、填料或粗略涂敷的插入物的形式。催化剂可以直接粗略涂敷在工艺微通道 340 和 350 的内壁上。

[0191] 经扩散结合将所有的微元件板连接起来装配成微通道核心反应器 301。或者,可以由扩散硬钎焊、钎焊、激光焊接或其它适合的技术将这些板连接起来。通过焊接或钎焊将反应器总管 302、氧化剂总管 304、产物尾管 306、热交换总管 310 和热交换尾管 312 连接至微通道核心反应器 301。或者,可以在连接步骤中,将反应物总管、氧化剂总管、产物尾管、热交换总管和尾管连接至微通道核心反应器。

[0192] 将包括碳氢化合物的反应混合物反应物和任选的氨,如方向箭头 316 所示,经反应物总管 302 流入微通道反应器 300。如方向箭头 318 所示,氧气或氧源经氧化剂总管 304 流入微通道反应器 300。碳氢化合物反应物、氧气或氧源、以及任选的氨,流入并流经歧管和换热器 308,流入反应器区 307,在其内它们与催化剂接触并反应生成所需的产物。产物从反应器区 307 经内部歧管和换热器 308,流至产物尾管 306,再从产物尾管 306,任选地流经猝灭设备 314,如方向箭头 320 和 322 所示,其中在内部歧管和换热器 308 内可能发生产物的猝灭。如方向箭头 324 所示,热交换流体流入热交换总管 310,然后从热交换总管 310 经微通道反应器核心 301 流至热交换尾管 312,然后如方向箭头 326 所示,流出热交换尾管 312。在微通道反应器核心 301 内,通过上述的如图 3B 所示的分段加入法,氧气或氧源被加入至碳氢化合物反应物和任选的氨中。

[0193] 实施例 1

[0194] 碳氢化合物反应物为乙烯。氧源为空气。通过分段加入法将氧气与乙烯混合,当完全混合时,空气与乙烯的体积比为 86 : 14。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为道氏热载体 (Dowtherm) A。热交换流体在热交换微通道 380 和 390 内进行部分沸腾。乙烯和空气被预热至 100℃。乙烯流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。空气流经总管 304 进入氧化剂微通道 360。空气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在此处与乙烯混合。乙烯和空气与催化剂接触,并进行反应以生成含有乙酸的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物在 285℃时离开反应区 342 和 352。在换热器 308 内,产物在 50ms 内被猝灭至 125℃。

[0195] 实施例 2

[0196] 反应混合物包括乙烯、乙酸、水和氮气,其体积比为 50 : 20 : 1 : 21。氧源为氧气。通过分段加入法,将氧气与反应混合物混合,当完全混合时,反应混合物与氧气的体积比为 92 : 8。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为道氏热载体 A。热交换流体在热交换微通道 380 和 390 内进行部分沸腾。反应混合物和氧气被预热至 100℃。反应混合物流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。氧气流经总管 304 进

入氧化剂微通道 360。氧气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在此与反应混合物混合。反应混合物和氧气与催化剂接触,并进行反应以形成含有乙酸乙烯酯的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 160℃离开反应区 342 和 352。在换热器接收器 308 内,产物在 50ms 内被猝灭至 110℃。

[0197] 实施例 3

[0198] 碳氢化合物反应物为丙烯。氧源为空气。通过分段加入法将氧气与丙烯混合,当完全混合时,空气与丙烯的体积比为 94 : 6。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为道氏热载体 A。丙烯和空气被预热至 200℃。丙烯流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。空气流经总管 304 进入氧化剂微通道 360。空气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在此与丙烯混合。丙烯和空气与催化剂接触,并进行反应以生成含有丙烯醛的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 360℃离开反应区 342 和 352。在换热器 308 内,产物被猝灭至 210℃。在猝灭设备 314 内,产物在 50ms 内被猝灭至 100℃。

[0199] 实施例 4

[0200] 反应混合物包括丙烯醛和蒸气,其体积比为 6 : 10。氧源为氧气。通过分段加入法,将氧气与反应混合物混合,当完全混合时,空气与反应混合物的体积比为 84 : 16。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为道氏热载体 A。反应混合物和空气被预热至 100℃。反应混合物流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。空气流经总管 304 进入氧化剂微通道 360。空气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在此与反应混合物混合。反应混合物和空气与催化剂接触,并进行反应以形成含有丙烯酸酯的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 275℃离开反应区 342 和 352。在换热器 308 内,产物在 50ms 内被猝灭至 50℃。

[0201] 实施例 5

[0202] 反应混合物包括丙烷和蒸气,其体积比为 25 : 65。氧源为氧气。通过分段加入法,将氧气与反应混合物混合,当完全混合时,氧气与反应混合物的体积比为 10 : 90。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为蒸气。反应混合物和氧气被预热至 200℃。反应混合物流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。氧气流经总管 304 进入氧化剂微通道 360。氧气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在此与反应混合物混合。反应混合物和氧气与催化剂接触,并进行反应以形成含有丙烯酸酯的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 400℃离开反应区 342 和 352。在换热器 308 内,产物在 50ms 内被猝灭至 210℃。在猝灭设备 314 内,产物在 50ms 内被猝灭至 50℃。

[0203] 实施例 6

[0204] 反应混合物包括丙烯、氮气和蒸气,其体积比为 6.7 : 62 : 20。氧源为氧气。通过分段加入法,将氧气与反应混合物混合,当完全混合时,氧气与反应混合物的体积比为 11.3 : 88.7。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为道氏热载体 A。反应混合物和氧气被预热至 200℃。反应混合物流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。氧气流经总管 304 进入氧化剂微通道 360。氧气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在此与反应混合物混合。反应混合物和氧气与催化

剂接触,并进行反应以形成含有丙烯酸的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 360℃ 离开反应区 342 和 352。在换热器 308 内,产物被猝灭至 225℃。在猝灭设备 314 内,产物在 50ms 内被猝灭至 50℃。

[0205] 实施例 7

[0206] 碳氢化合物反应物为二甲苯。氧源为氧气。通过分段加入法,将氧气与二甲苯混合,当完全混合时,氧气与二甲苯的体积比为 99 : 1。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为蒸气。二甲苯和氧气被预热至 120℃。二甲苯流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。氧气流经总管 304 进入氧化剂微通道 360。氧气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在此与二甲苯混合。二甲苯和氧气与催化剂接触,并进行反应以生成含有邻苯二甲酸酐的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 450℃ 离开反应区 342 和 352。在换热器 308 内,产物在 50ms 内被猝灭至 175℃。在猝灭设备 314 内,产物在 50ms 内被猝灭至 50℃。

[0207] 实施例 8

[0208] 反应混合物包括丙烷和氨,其体积比为 6 : 7。氧源为空气。通过分段加入法,将空气与反应混合物混合,当完全混合时,空气与反应混合物的体积比为 87 : 13。催化剂为一种氨氧化反应催化剂。热交换流体为蒸气。反应混合物和氧气被预热至 150℃。反应混合物流经总管 302 分别进入工艺微通道 340 和 350 的反应区 342 和 352。空气流经总管 304 进入氧化剂微通道 360。空气流经氧化剂微通道 360 进入孔 370,并经孔 370 进入反应区 342 和 352,在其内它与反应混合物混合。反应混合物和空气与催化剂接触,并进行反应以生成含有丙烯腈的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 460℃ 离开反应区 342 和 352。在换热器 308 内,产物在 50ms 内被猝灭至 160℃。

[0209] 实施例 9-12

[0210] 在下面的实施例 9-12 中,采用了图 2 所示的反应工艺。在这些实施例中,碳氢化合物反应物、氧气或氧源,以及任选的氨,在进入工艺微通道之前进行预混合和预热。在进入工艺微通道时,反应物与催化剂接触,并进行放热反应,从而形成所需的产物。在这个反应过程中,通过使用相邻的热交换器使工艺微通道冷却。然后产物被猝灭。工艺微通道具有一个含有催化剂的反应区,以及一个催化剂的下游通道区,离开工艺微通道之前,产物在该区被冷却。

[0211] 实施例 9

[0212] 碳氢化合物反应物为乙烷。氧源为氧气。将氧气与乙烷混合,氧气与乙烷的体积比为 18 : 82。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为空气。乙烷和氧气被预热至 200℃,然后流入工艺微通道,在此它们与催化剂接触,并进行放热反应以生成含有乙酸的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 260℃ 离开工艺微通道内的反应区,并以 210℃ 离开工艺微通道内的通道区。在猝灭设备 136 内,产物在 50ms 内被猝灭至 50℃。

[0213] 实施例 10

[0214] 碳氢化合物反应物为丙烷。氧源为空气。将空气与丙烷混合,空气与丙烷的体积比为 20 : 80。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为蒸气。丙烷和空气被预热至 200℃,然后流入工艺微通道,在此它们与催化剂接触,并进行放热反应以生成含有丙烯醛的产物。催化剂接触时间为 25ms。产物以 480℃ 离开工艺微通道内的反应区,并以 220℃ 离

开工艺微通道内的通道区。在猝灭设备 136 内,产物在 50ms 内被猝灭至 100℃。

[0215] 实施例 11

[0216] 反应混合物包括正丁烷和水的混合物,两者的体积比为 1 : 1。氧源为空气。将空气与反应混合物混合,空气与反应混合物的体积比为 98 : 2。催化剂为一种氧化反应催化剂。热交换流体为蒸气。反应混合物和空气被预热至 200℃,然后流入工艺微通道,在此它们与催化剂接触,并进行放热反应以生成含有马来酸酐的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 460℃离开工艺微通道内的反应区,并以 220℃离开工艺微通道内的通道区。在猝灭设备 136 内,产物在 50ms 内被猝灭至 150℃。

[0217] 实施例 12

[0218] 反应混合物包括丙烯和氨的混合物,两者的体积比为 8.5 : 10.5。氧源为空气。将空气与反应混合物混合,空气与反应混合物的体积比为 81 : 19。催化剂为一种氨氧化反应催化剂。热交换流体为蒸气。反应混合物和空气被预热至 200℃,然后流入工艺微通道,在此它们与催化剂接触,并进行放热反应以生成含有丙烯腈的产物。催化剂接触时间为 50ms。产物以 440℃离开工艺微通道内的反应区,并以 220℃离开工艺微通道内的通道区。在猝灭设备 136 内,产物在 50ms 内被猝灭至 150℃。

[0219] 尽管已经使用各种详细的具体实施方式对本发明进行了描述,应当理解的是,在阅读说明书的基础上对其进行各种修改对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,可以理解的是,此处公开的本发明旨在覆盖落在所附权利要求书范围内的这些修改。

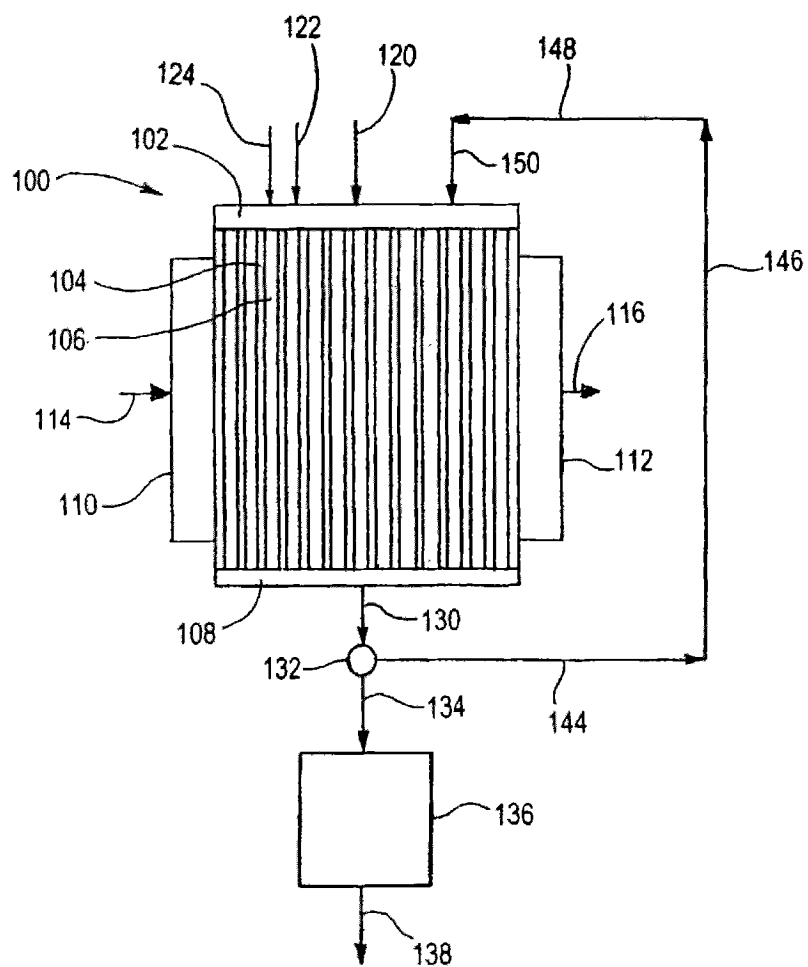


图 1

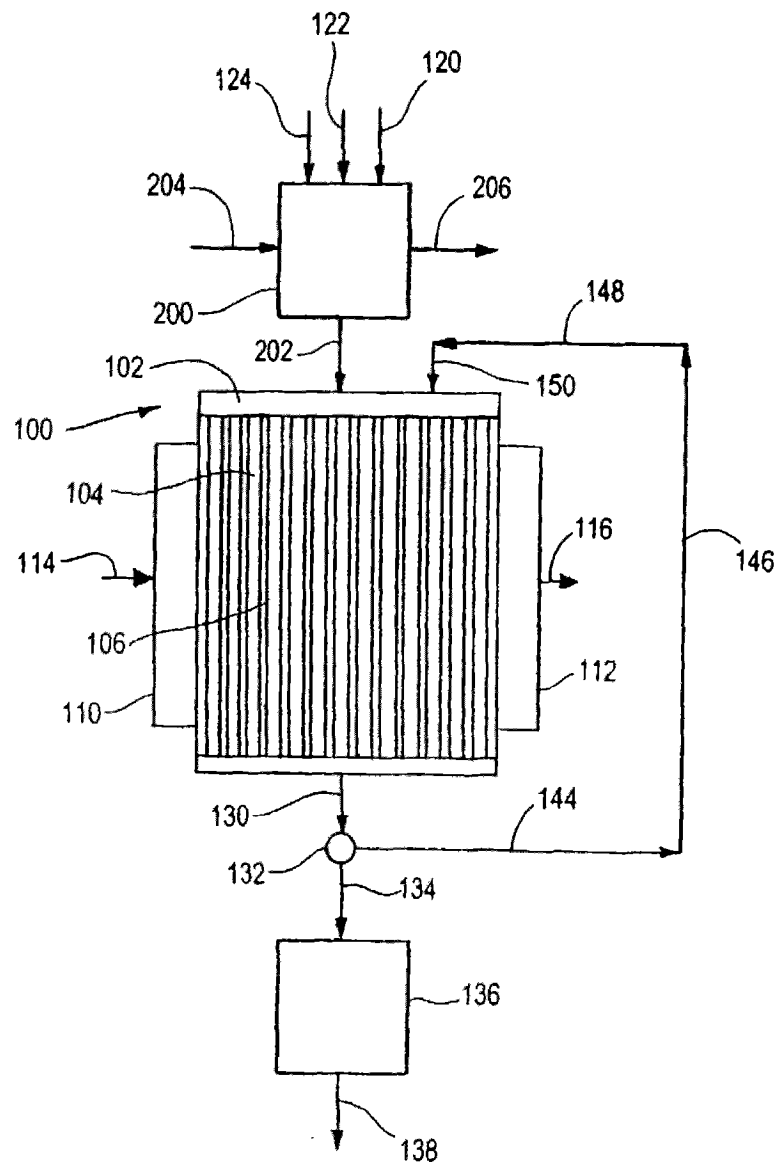


图 2

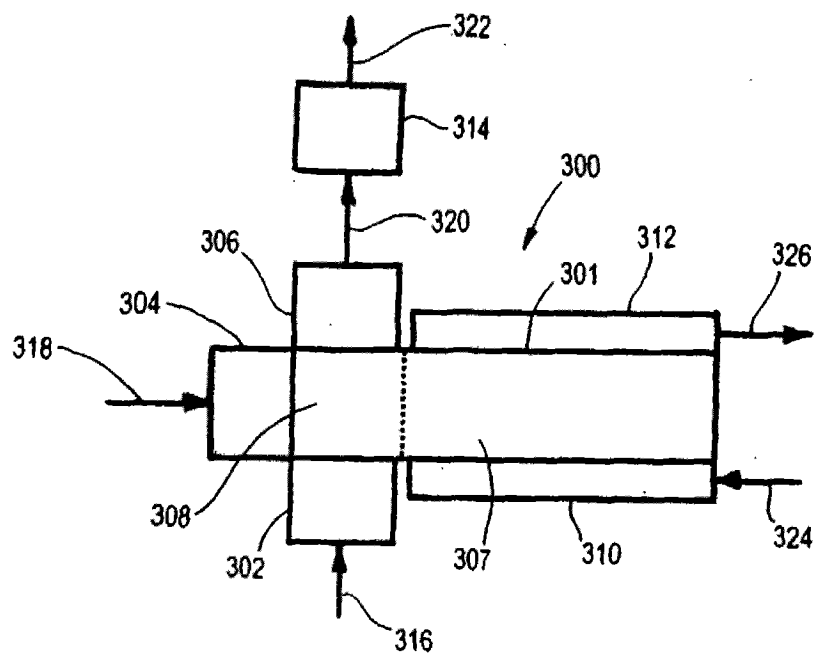


图 3A

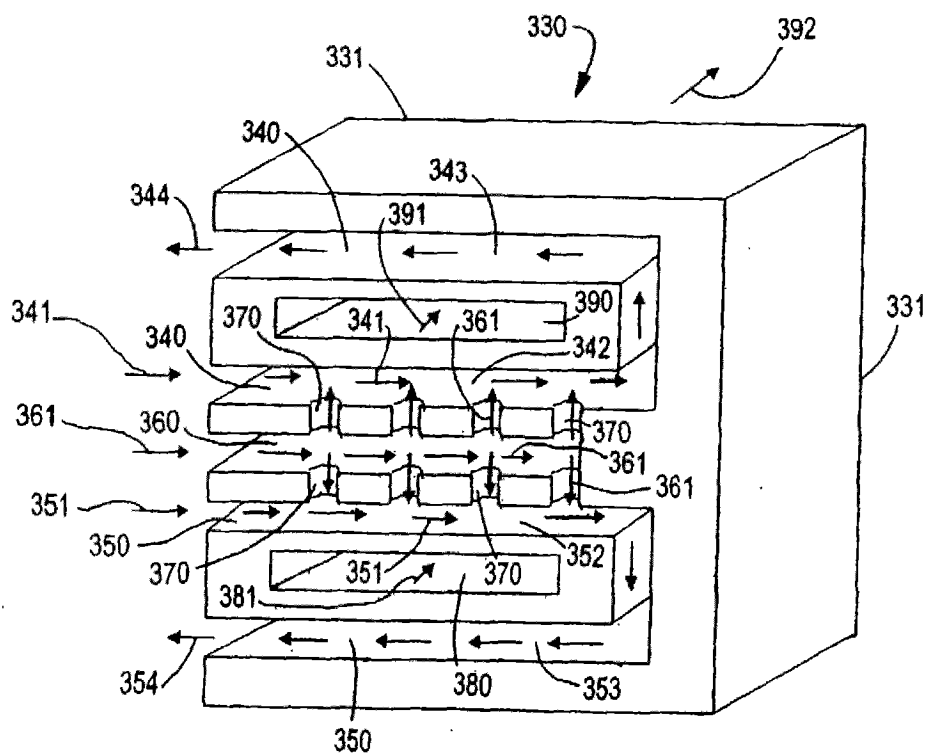


图 3B

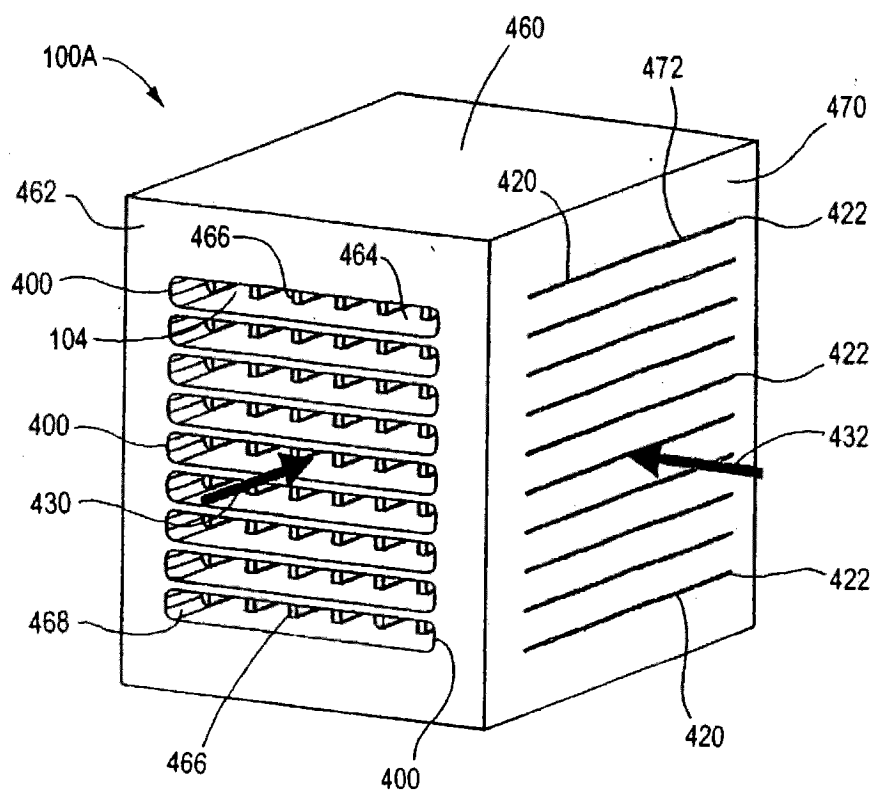


图 4

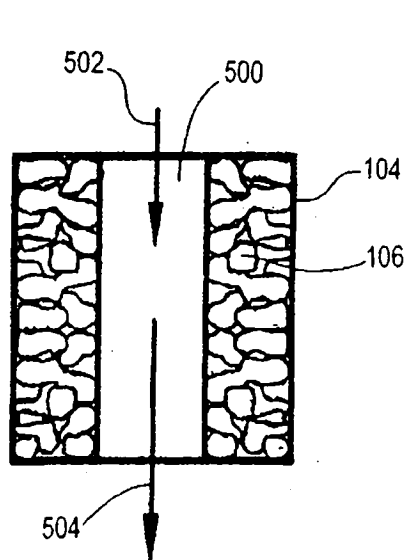


图 5

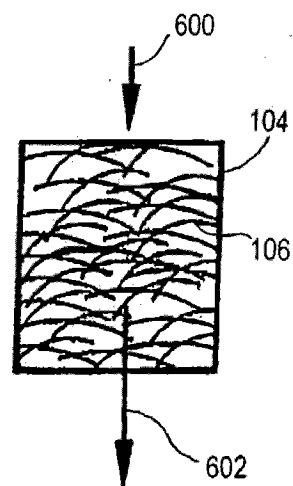


图 6