



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426752 B

(45) 授权公告日 2014.08.13

(21) 申请号 200780010251.6

(22) 申请日 2007.03.23

(30) 优先权数据

60/785,131 2006.03.23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/007240 2007.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/111997 EN 2007.10.04

(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

卡伊·托德·保罗·雅罗施 杨宾

弗朗西斯·P·戴利

托马斯·P·希基

杰弗里·戴尔·马尔科

蒂莫西·J·拉普兰特

理查德·Q·朗

(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 王昭林 崔华

(51) Int. Cl.

C07C 5/48(2006.01)

C07C 15/46(2006.01)

B01J 8/06(2006.01)

B01J 19/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1675147 A, 2005.09.28, 全文.

CN 1675147 A, 2005.09.28, 全文.

审查员 朱洁

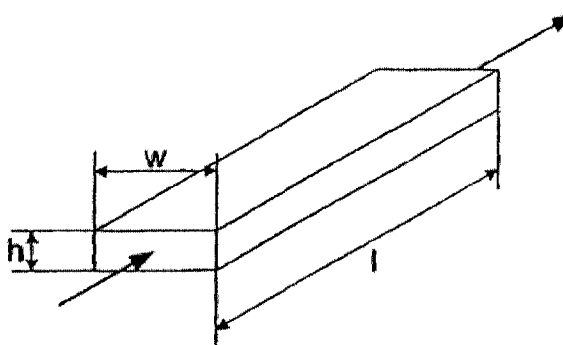
权利要求书8页 说明书56页 附图45页

(54) 发明名称

利用微通道工艺技术制造苯乙烯的工艺

(57) 摘要

所公开的本发明涉及一种把乙苯转变成苯乙烯的工艺,所述工艺包括:将包含乙苯的进料组成在至少一个工艺微通道内流动进料组成使其与至少一种催化剂接触,使乙苯脱氢形成包含苯乙烯的反应产物;在该工艺微通道与至少一个和该工艺微通道发生热接触的热交换通道之间进行热交换;以及从工艺微通道中去除产物。所公开的还涉及一种装置,所述装置包含工艺微通道、热交换通道和置于工艺微通道和热交换通道之间的传热壁,其中传热壁含有热阻层。



1. 一种使乙苯转化为苯乙烯的工艺,所述工艺包括:一种包含乙苯的进料组成在至少一个形成苯乙烯的工艺微通道内流动与至少一种催化剂接触以使乙苯脱氢,并形成包含苯乙烯的产物,所述工艺微通道包含用于负载所述催化剂的内结构壁,所述结构壁包含微槽,所述催化剂包含固定在所述微槽中的催化剂颗粒,以减少所述催化剂颗粒被在所述工艺微通道中流过的所述进料组成和产物冲掉的趋势;

工艺微通道和至少一个热交换通道进行热交换并与工艺微通道热接触;

从工艺微通道去除产物。

2. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中催化剂含有至少一种脱氢催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述的工艺,其中进料组成包含氧气的流体组合物,和所述催化剂包含至少一种氧化脱氢催化剂。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中在至少一种烷基化催化剂存在下苯与乙烯接触形成乙苯。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中在至少一个工艺微通道中形成乙苯。

6. 根据权利要求 4 所述的工艺,其中在至少一个工艺微通道中,在至少一种脱氢催化剂存在下,乙烷脱氢形成乙烯。

7. 根据权利要求 4 所述的工艺,其中在至少一个工艺微通道中,在至少一种氧化脱氢催化剂存在下,乙烷与氧气反应形成乙烯。

8. 根据权利要求 1 或 3 中任一项所述的工艺,其中进料组成进一步包含乙烷、氧气和氢气,以及催化剂包含至少一种氧化脱氢催化剂。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中产物包含苯乙烯、乙苯、乙烯和氢气。

10. 根据权利要求 9 所述的工艺,其中所述产物中乙苯再利用为进料组成。

11. 根据权利要求 9 所述的工艺,其中所述产物中氢气再利用为进料组成。

12. 根据权利要求 9 所述的工艺,其中,在至少一种烷基化催化剂存在条件下,所述产物中乙烯与苯反应形成乙苯,乙苯再利用为进料组成。

13. 根据权利要求 12 所述的工艺,其中乙烯与苯在至少一个含有烷基化催化剂的工艺微通道内发生反应。

14. 根据权利要求 3 所述的工艺,其中进料组成和氧气在进入工艺微通道之前混合。

15. 根据权利要求 3 所述的工艺,其中含有氧气的分段加入原料流在分段加入通道内流动,分段加入通道与工艺微通道相邻,工艺微通道具有进料组成的入口,进料组成通过原料入口进入工艺微通道,分段加入原料物流经分段加入通道进入工艺微通道,分段加入原料流进入工艺微通道进料组成入口的下游并与工艺微通道内进料组成接触。

16. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中反应区位于工艺微通道中,分段加入原料流与进料组成在反应区接触。

17. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中混合区和反应区位于工艺微通道中,混合区在反应区上游,分段加入原料流与进料组成在混合区接触。

18. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中混合区和反应区位于工艺微通道中,混合区在反应区上游,部分分段加入原料流与进料组成在混合区接触,部分分段加入原料流与进料组成在反应区接触。

19. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中进料组成进一步包含空气和/或水蒸

气。

20. 根据权利要求 1 或 3 中任一项所述的工艺,其中进料组成进一步包含乙苯和氧气。

21. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中进料组成进一步包含氮气。

22. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中分段加入原料物流包进一步含空气、氧气或富含氧气的空气。

23. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中工艺微通道具有宽度或高度达 10mm 的内部尺寸。

24. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中工艺微通道具有宽度或高度达 2mm 的内部尺寸。

25. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中工艺微通道由一种材料制成,所述材料包括:钢、蒙乃尔合金、因科乃尔合金、铝、钛、镍、铜、黄铜、以及前述任何金属的合金、聚合物、陶瓷、玻璃、包含聚合物和玻璃纤维的组分、石英、硅、或其中两种或更多种上述物质的组合物。

26. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中分段加入通道具有宽度或高度达 10mm 的内部尺寸。

27. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中分段加入通道具有宽度或高度达 2mm 的内部尺寸。

28. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中分段加入通道由一种材料制成,所述材料包括:钢、蒙乃尔合金、因科乃尔合金、铝、钛、镍、铜、黄铜、以及上述任何金属的合金、聚合物、陶瓷、玻璃、包含聚合物和玻璃纤维的组分、石英、硅、或其中两种或更多种上述物质的组合物。

29. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换通道与工艺微通道相邻。

30. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换通道与工艺微通道热接触。

31. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换通道包含微通道。

32. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换通道具有宽度或高度达 10mm 的内部尺寸。

33. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换通道具有宽度或高度达 2mm 的内部尺寸。

34. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换通道由一种材料制成,所述材料包括:钢、蒙乃尔合金、因科乃尔合金、铝、钛、镍、铜、黄铜、以及上述任何金属的合金、聚合物、陶瓷、玻璃、包含聚合物和玻璃纤维的组分、石英、硅、或其中两种或更多种上述物质的组合物。

35. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中工艺微通道和分段加入通道具有共壁,共壁具有多个沿着工艺微通道至少部分长度延伸的开口,分段加入原料物流流过共壁上的开口。

36. 根据权利要求 15 所述的工艺,其中工艺微通道和分段加入通道具有共壁,共壁上具有有孔部分,分段加入原料流从分段加入通道穿过有孔部分进入工艺微通道。

37. 根据权利要求 36 所述的工艺,其中有孔部分包含一个相对薄的薄片覆盖在一个相对厚的薄片或板上,相对薄的薄片含有一排相对小的孔,而相对厚的薄片或板含有一排相对大的孔,至少一些相对小的孔与相对大的孔成呈直线排列。

38. 根据权利要求 36 所述的工艺,其中有孔部分包含被一种涂层材料部分填充的孔。
39. 根据权利要求 36 所述的工艺,其中有孔部分由多孔材料制成。
40. 根据权利要求 36 所述的工艺,其中有孔部分由经热处理的多孔材料制成。
41. 根据权利要求 36 所述的工艺,其中有孔部分由多孔材料制成,所述多孔材料可以是金属、非金属、氧化物,和 / 或涂覆镍或氧化铝的材料。
42. 根据权利要求 36 所述的工艺,其中有孔部分由多孔材料制成,多孔材料的表面经过在表面用液体填充物填充孔、固化填充物、磨光或抛光表面,以及去除填充物的处理。
43. 根据权利要求 1 或 2 所述的工艺,其中催化剂包含至少一种铁、铬、铂、铈、铈、铈的氧化物,或其中的组合物。
44. 根据权利要求 1 或 2 所述的工艺,其中催化剂包含氧化铁和一种或多种氧化钾、氧化钼、氧化铯和碳酸钙。
45. 根据权利要求 1 或 3 所述的工艺,其中催化剂包含至少一种钒、钼、钨的氧化物,或其中两种或更多种的组合物。
46. 根据权利要求 1 或 3 所述的工艺,其中催化剂包含 V_2O_5 、 MoO_3 或 WO_3 ,或其中两种或更多种的组合物。
47. 根据权利要求 1 或 3 所述的工艺,其中催化剂包含至少一种钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐,或其中两种或更多种的组合物。
48. 根据权利要求 1 或 3 所述的工艺,其中催化剂包含 $FeVO_4$ 、 $CrVO_4$ 、 $NaVO_3$ 、 $BiVO_4$ 、 $AlVO_4$ 、 $CeVO_4$ 、 $VOPO_4$ 、 $LaVO_4$ 、 $SmVO_4$ 、 $NiMoO_4$ 、 $MgMoO_4$ 、 $CaMoO_4$ 、 $FeMoO_4$ 、 $Fe_2(MoO_4)_3$ 、 $MgWO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $NiWO_4$ 、 $FeWO_4$ 、 K_2O 、 MoO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 ,或其中两种或更多种的组合物。
49. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中催化剂含有梯度催化剂。
50. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述催化剂被涂覆在所述结构壁上或从溶液生长在所述结构壁上。
51. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中催化剂包括载体、覆盖在载体上的可选择的缓冲层、覆盖在所述可选择的缓冲层或载体上的界面层,和分散或沉积在界面层上的催化剂材料。
52. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中催化剂包括载体,所述载体由含一种或多种下述物质的材料制成:硅胶、发泡的铜、烧结的不锈钢纤维、钢丝棉、氧化铝、聚(甲基丙烯酸甲酯)、多磺酸盐、聚(四氟乙烯)、铁、海绵镍、尼龙、聚偏氟乙烯、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、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚砜、聚丁烯、或其中两种或更多种的组合物。
53. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述催化剂负载在载体上,所述载体包含导热材料。
54. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述催化剂负载在载体上,所述载体包含含有 Ni、Cr 和 Fe 的合金,或含有 Fe、Cr、Al 和 Y 的合金。
55. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述催化剂负载在载体上,所述载体包括微槽承载板,所述承载板具有沿长度方向延伸的中心轴线的长度,第一个表面,第一个侧棱,第二个侧棱,从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿,从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的后缘,所述微槽包含在第一个表面上延伸在第一个侧棱和第二个侧棱之间、并与中心

轴线成一定角度的多个平行微槽。

56. 根据权利要求 55 中任一项所述的工艺,其中承载板进一步包含多个延伸在承载板的前沿和承载板第二个侧棱之间的平行微槽。

57. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中承载板进一步含有多个延伸在承载板的后缘和承载板第一个侧棱的之间的平行微槽。

58. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中承载板进一步含有多个延伸在承载板的前沿和承载板第一个侧棱的之间的平行微槽。

59. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中承载板进一步含有多个延伸在承载板的后缘和承载板第二个侧棱的之间的平行微槽。

60. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中承载板进一步含有多个延伸在承载板的前沿和承载板第二个侧棱的之间的平行微槽,和多个延伸在承载板的后缘和承载板第一个侧棱的之间的平行微槽。

61. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中承载板进一步含有多个延伸在承载板的前沿和承载板第一个侧棱的之间的平行微槽,和多个延伸在承载板的后缘和承载板第二个侧棱的之间的平行微槽。

62. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽朝向前沿和第一个侧棱,与中心轴线的角度大于 0° 而小于 90° 。

63. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽朝向前沿和第一个侧棱,与中心轴线的角度的范围在 50° 至 80° 。

64. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽朝向前沿和第一个侧棱,与中心轴线的角度大于 90° 而小于 180° 。

65. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽朝向前沿和第一个侧棱,与中心轴线的角度的范围在 100° 至 150° 。

66. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中前沿和后缘充分关闭以阻止流体流过前沿和后缘。

67. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中前沿和后缘充分开放以使流体流过前沿和后缘。

68. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中第一个侧棱和第二个侧棱充分开放以使流体流过第一个侧棱和第二个侧棱。

69. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中第一个侧棱和第二个侧棱充分关闭以阻止流体流过第一个侧棱和第二个侧棱。

70. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中承载板厚度范围在自 $1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 。

71. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽深度范围在自 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 。

72. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽宽度范围在自 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 。

73. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽之间间隙范围可达 $1000\ \mu\text{m}$ 。

74. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中微槽横截面的形状有正方形、矩形、V 字形、半圆形、楔形和 / 或梯形。

75. 根据权利要求 55 所述的工艺,其中承载板由热导材料制成。

76. 根据权利要求 75 所述的工艺,其中热导材料包含金属、碳化硅、石墨,或其中两种

或更多种物质的组合物。

77. 根据权利要求 75 所述的工艺,其中热导材料包含不锈钢或含有铁、铬、铝和钷的合金。

78. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述催化剂由复合承载结构负载,所述复合承载结构包含:

至少一个第一承载板,所述第一承载板包含第一个表面、第二个表面、带有沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面从前沿延伸到第二个侧棱的多个平行微槽、和在第一个表面从第一个侧棱延伸到后缘的多个平行微槽;

至少一个第二承载板,所述第二承载板包含第一个表面、第二个表面、带有沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面从前沿延伸到第一个侧棱的多个平行微槽、和在第一个表面从第二个侧棱延伸到后缘的多个平行微槽;

第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面接触使第一承载板与第二承载板相邻;

开放每个承载板的前沿和后缘使流体流过前沿和后缘;

关闭每个承载板的侧棱阻止流体流过侧棱;

穿透承载板的每个微槽足以使流体从一个承载板到另一个承载板而流过整个承载板;

第一承载板第一个表面中的微槽朝向第一承载板的前沿和第一个侧棱并与中心轴线形成的角度大于 0° 而小于 90° ; 并且

第二承载板第一个表面中的微槽朝向第二承载板的前沿和第一个侧棱并与中心轴线形成的角度大于 90° 而小于 180° 。

79. 根据权利要求 78 所述的工艺,其中承载结构进一步含有端板以阻止流体流出承载板的侧面。

80. 根据权利要求 78 所述的工艺,其中承载结构包含多个第一承载板和多个第二承载板,第一承载板与第二承载板一个堆叠在另一个之上或以交替顺序彼此并排放置。

81. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中工艺微通道与流动在热交换通道的热交换流体进行换热。

82. 根据权利要求 81 所述的工艺,其中当热交换流体在热交换通道流动时发生相变。

83. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中传热壁位于工艺微通道和热交换通道之间,热交换通道与工艺微通道之间热通量在每平方厘米传热壁表面积上为 0.01 至 500 瓦。

84. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中吸热过程在热交换通道进行。

85. 根据权利要求 84 所述的工艺,其中吸热过程包含水蒸气重整反应或脱氢反应。

86. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中放热过程在热交换通道进行。

87. 根据权利要求 86 所述的工艺,其中放热过程包含水汽转化反应、甲醇合成反应或氨合成反应。

88. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中工艺微通道内的流体以一种方向流

动,而热交换通道内的流体以第二种方向流动,第二种方向相对于第一种方向是错流。

89. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中工艺微通道内的流体以一种方向流动,而热交换通道内的流体以第二种方向流动,第二种方向相对于第一种方向是并流或逆流。

90. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换流体在热交换通道流动,热交换流体包含进料组成或产物。

91. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中热交换流体在热交换通道流动,热交换流体包含一种或多种空气、水蒸气、液态水、一氧化碳、二氧化碳、气态氮、液态氮、惰性气体、气态烃、油和 / 或液态烃。

92. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述工艺在包含多个工艺微通道和多个热交换通道的工艺微通道内实现。

93. 根据权利要求 92 所述的工艺,其中工艺微通道进一步含有至少一个集管以提供反应物组分流入工艺微通道和至少一个底管以提供产物流出工艺微通道。

94. 根据权利要求 92 所述的工艺,其中微通道反应器进一步包含进料组成进入工艺微通道之前加热进料组成的预热部分和用于冷却流出工艺微通道的产物的冷却部分。

95. 根据权利要求 94 所述的工艺,其中从冷却部分流出的产物进入苯乙烯分离罐,在分离罐内产品被冷却。

96. 根据权利要求 94 所述的工艺,其中微通道反应器包含含有工艺微通道和热交换通道的微通道反应器核心,微通道反应器核心和冷却部分与预热部分热接触。

97. 根据权利要求 94 所述的工艺,其中微通道反应器核心和冷却部分与预热部分相邻。

98. 根据前述权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述催化剂为颗粒形式,位于所述结构壁的微槽中,具有 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。

99. 根据前述权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中进料组成在工艺微通道内流动的气时空速为每升工艺微通道内体积每小时至少 1000 标准升进料。

100. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述结构壁包含承载板,所述承载板具有沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、第一个表面、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的后缘、在第一个表面与中心轴线成 90° 排列的多个平行微槽。

101. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述结构壁包含承载板,所述承载板具有沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、第一个表面、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的后缘、在第一个表面与中心轴线平行排列的多个平行微槽。

102. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述结构壁包含复合承载结构,所述复合承载结构包括:

至少一个第一承载板,所述承载板包含第一个表面、第二个表面、沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面与中心轴线成 90° 排列的多个平行微槽;

至少一个第二承载板,所述承载板包含第一个表面、第二个表面、沿着长度方向延伸的

中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个表面、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面与中心轴线平行排列的多个平行微槽；

第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面接触使第一承载板与第二承载板相邻；

穿透承载板的每个微槽足以使流体从一个承载板到另一个承载板流过整个承载板。

103. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中所述结构壁包含复合承载结构,所述复合承载结构包括:

至少一个第一承载板,所述承载板包含第一个表面、第二个表面、沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个表面、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿和后缘,在第一个表面有多个平行微槽;

至少一个第二承载板,所述承载板包含第一个表面、第二个表面、沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个表面、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸到第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面有多个平行微槽;

第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面接触使第一承载板与第二承载板相邻;

穿透承载板的每个微槽足以使流体从一个承载板到另一个承载板而流过整个承载板;

第一承载板第一个表面的微槽与第二承载板第一个表面交叉以提供穿过第一承载板和穿过第二承载板的通孔。

104. 根据权利要求 103 所述的工艺,其中通孔具有足够的尺寸使反应物和 / 或产物从第一承载板的第一个表面流至第二承载板的第一个表面和 / 或从第二承载板的第一个表面流至第一承载板的第一个表面。

105. 根据权利要求 103 所述的工艺,其中第一承载板和第二承载板是由热导材料制成的,第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面接触,使第一承载板和第二承载板之间实现热传导。

106. 根据前述权利要求 1-3 中任一项所述的工艺,其中传热壁放置在工艺微通道和热交换通道之间,传热壁包含至少一个热阻层。

107. 根据权利要求 106 所述的工艺,其中热阻层放置在传热壁上和 / 或嵌入传热壁内。

108. 根据权利要求 106 所述的工艺,其中热阻层包含真空、气体材料、液体和 / 或固体材料。

109. 根据权利要求 106 所述的工艺,其中热阻层包含含有空隙空间、开口和 / 或通孔的固体材料。

110. 根据权利要求 106 所述的工艺,其中热阻层包含一个或多个含有空隙空间、开口和 / 或通孔的板或垫片。

111. 根据权利要求 106 所述的工艺,其中热阻层包含一个或多个片,所述片含有在片中形成的凹槽。

112. 根据权利要求 106 所述的工艺,其中热阻层包含一个或多个垫片,每个垫片都具有第一个表面和第二个表面,以及在第一个表面和 / 或第二个表面形成的凹槽。

113. 根据权利要求 106 所述的工艺,其中传热壁和 / 或热阻层包含一个或多个部件部

件,每一个部件包含两个或多个一个堆叠在另一个之上的垫片,垫片之间还有一个或多个空洞。

利用微通道工艺技术制造苯乙烯的工艺

[0001] 对相关申请的引用

[0002] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2006 年 3 月 23 日提交的、申请号为 No. 60/785, 131 的美国临时申请的优先权。将该临时申请的公开内容纳入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种利用微通道工艺技术制造苯乙烯的工艺。

背景技术

[0004] 代表性地, 苯乙烯工艺是通过在铁系催化剂存在下, 使乙苯脱氢进行工业化生产。该反应是吸热反应且平衡限制。该工艺通常在介于约 600 ~ 850°C 之间的温度下、和常压或负压下进行操作。水蒸气经常与乙烯共进料加入反应器。伴随该工艺的问题是耗能大。代表性地, 乙苯转化率低于 65%, 以维持对苯乙烯的选择性大于 95%。结果, 常需要反应物返料。进一步, 由于乙苯 (136°C) 与苯乙烯 (145°C) 具有较相近的沸点, 致使从苯乙烯中分离未反应乙苯的成本高。

[0005] 已建议利用乙苯氧化脱氢代替乙苯脱氢, 但该工艺迄今尚未工业化。该反应是放热反应。尽管可以达到较高的苯乙烯选择性, 但是为了达到较高选择性, 乙苯转化率大都低于 60%。提高反应温度可以提高乙苯转化率, 但由于苯乙烯和乙苯的燃烧导致苯乙烯选择性趋于大幅度下降。催化剂床层热点的存在促使催化剂烧结, 导致催化剂失活。

[0006] 本发明的至少一个实施方式提供了这些问题的一种解决方案。

发明内容

[0007] 本发明涉及一种将乙苯转化为苯乙烯的工艺, 所述工艺包括: 将包含乙苯的进料组成在至少一个工艺微通道内流动, 使其进料组成与至少一种催化剂接触, 使乙苯脱氢形成包含苯乙烯的反应产物; 在该工艺微通道与至少一个和该工艺微通道发生热接触的热交换通道之间进行热交换; 以及从工艺微通道中去除产物。

[0008] 在一个实施方式中, 进料组成在工艺微通道中流动的气时空速至少约为 1000 标准升进料 / 小时 / 升。每次返料或每次通过工艺微通道的乙苯转化率可至少为约 50%, 苯乙烯选择性可至少为约 70%。

[0009] 在一个实施方式中, 催化剂含有至少一种脱氢催化剂。

[0010] 在一个实施方式中, 进料组成可与氧气结合, 催化剂可包含至少一种氧化脱氢催化剂。

[0011] 在一个实施方式中, 分段加入的含有氧气的原料流可在分段加入通道中流动, 分段加入通道相邻进程微通道, 工艺微通道有进料组成入口, 进料组成通过进料组成入口进入工艺微通道, 分段加入的原料流从分段加入通道流入工艺微通道, 分段加入的原料流进入工艺微通道进料组成入口的下游并与工艺微通道中的进料组成接触。

[0012] 在一个实施方式中, 该工艺可在含有多个进程微通道和多个热交换通道的微通道

反应器内进行工艺。

[0013] 在一个实施方式中,本发明涉及一种将乙苯转化为苯乙烯的工艺,该工艺包括:含有乙苯的进料组成在至少一个工艺微通道中流动与至少一种催化剂接触,使乙苯脱氢形成包含苯乙烯的产物;在工艺微通道与至少一个与该工艺微通道热接触的热交换通道进行热交换;以及将产物从工艺微通道中去除;其中催化剂包含至少一种脱氢催化剂;催化剂负载在载体上,所述载体包含微槽承载板,该承载板具有沿着该长度方向延伸的中心轴线的长度、第一个表面、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延至第二个侧棱的前沿、从第一个侧棱延至第二个侧棱的后缘、在第一层表面有多个平行微槽以相对于中心轴线一个角度在第一个侧棱和第二个侧棱之间延伸,足以使流体在微槽内流动,其流动方向是从微槽板前沿流向其后续。在一个实施方式中,微槽自第一个表面至第二个表面通过承载板部分伸出。在一个实施方式中,微槽通过承载板全部伸出,以此提供可适于流体流过承载板的开口微槽承载板。在一个实施方式中,工艺流体可以以旁流的方式从微槽上面或其一侧流过。在一个实施方式中,微槽可延伸至穿过工艺微通道的整个宽度,以及在一个实施方式中可延伸至通过工艺微通道的仅部分宽度。

[0014] 在一个实施方式中,本发明涉及一种将乙苯转化为苯乙烯的工艺,所述工艺包括:含有乙苯的进料组成在至少一个工艺微通道流动使其与至少一种催化剂接触,使乙苯脱氢生成包含苯乙烯的产物;在该工艺微通道与至少一个与该工艺微通道热接触的热交换通道之间进行热交换;以及将产物从工艺微通道中去除;其中催化剂含有至少一种脱氢催化剂;复合承载结构承载催化剂,复合承载结构为直通结构,进料组成在复合承载结构与催化剂接触并反应形成产物。所述复合承载结构包含:至少一个第一承载板,其承载板包含第一个表面、第二个表面、沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面上从前沿延伸至第二个侧棱的多个平行微槽以及在第一个表面上从第一个侧棱延伸至后缘的多个平行微槽;至少一个第二承载板,其包含第一个表面、第二个表面、沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面上从前沿延伸至第一个侧棱的多个平行微槽以及在第一个表面上从第二个侧棱延伸至后缘的多个平行微槽;第一承载板相邻第二承载板,该第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面接触承载板;每个承载板的前沿和后缘开口以使流体流过其前沿和后缘;每个承载板的侧棱均封闭以阻止流体从侧棱流过;穿透承载板的每个微槽足以使流体从一个承载板经另一个承载板流过承载板;第一承载板第一个表面的微槽朝向前沿和第一承载板的第一个侧棱,与中心轴线形成一个大于约 0° 且小于 90° 的角度;第二承载板第一个表面的微槽朝向前沿和第二承载板的第一个侧棱,与中心轴线形成一个大于 90° 小于 180° 的角度。

[0015] 在一个实施方式中,本发明涉及一种将乙苯转化为苯乙烯的工艺,所述工艺包括:含有乙苯的进料组成在至少一个工艺微通道流动使其与至少一种催化剂接触,使乙苯脱氢形成包含苯乙烯的产物;在工艺微通道与至少一个与该工艺微通道热接触的热交换通道之间进行热交换;将产物从工艺微通道中去除;其中进料组成与氧气结合并且催化剂含有至少一种氧化脱氢催化剂;其中催化剂负载在载体上,所述载体包含微槽承载板,该承载板具有带有沿着长度方向延伸的中心轴线的长度、第一个表面、第一个侧棱、第二个侧

棱、从第一个侧棱延到第二个侧棱的前沿、从第一个侧棱延到第二侧棱的后缘、在第一个表面有多个平行微槽相对于中心轴线一个角度在第一个侧棱和第二个侧棱之间延伸,足以使流体在微槽内沿着从微槽承载板的前沿流向后缘的方向流过微槽承载板后缘。

[0016] 在一个实施方式中,本发明涉及一种将乙苯转化为苯乙烯的工艺,所述工艺包括:含有乙苯的进料组成在至少一个工艺微通道流动使其与至少一种催化剂接触,使乙苯脱氢形成包含苯乙烯的产物;在工艺微通道与至少一个与该工艺微通道之间热接触的热交换通道进行热交换;以及将产物从工艺微通道中去除;其中进料组成与氧结合;催化剂包含至少一种氧化脱氢催化剂;以及其中复合承载结构承载催化剂,复合承载结构为直通结构,进料组成与催化剂在复合承载结构中接触催化剂并反应形成产物,所述复合承载结构包含:至少一个第一承载板,所述承载板包含第一个表面、第二个表面、沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延至第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面上从前沿延至第二个侧棱的多个平行微槽、以及在第一个表面上从第一个侧棱延至后缘的多个平行微槽;至少一个第二承载板,其包含第一个表面、第二个表面、沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延至第二个侧棱的前沿和后缘、在第一个表面上从前沿延至第一个侧棱的多个平行微槽、以及在第一个表面上从第二个侧棱延至后缘的多个平行微槽;第一承载板与第二承载板相邻,第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面接触使第一承载板与第二承载板相邻;每个承载板前沿和后缘开口,使流体流过前沿和后缘;每个承载板关闭的侧棱阻止流体流过侧棱;每个微槽穿透承载板足以使流体从一个承载板经另一个承载板流过整个承载板;第一承载板第一个表面的微槽朝向前沿和第一承载板的第一个侧棱,与中心轴线形成一个大于 0° 小于 90° 的角度;以及第二承载板第一个表面的微槽朝向前沿和第二承载板的第一个侧棱,与中心轴线形成一个大于 90° 小于约 180° 的角度。

[0017] 在一个实施方式中,本发明涉及一种将乙苯转化为苯乙烯的工艺,所述工艺包括:含有乙苯的进料组成在至少一个工艺微通道流动使其与至少一种催化剂接触,使乙苯脱氢形成包含苯乙烯的产物;在工艺微通道与至少一个与该工艺微通道之间热接触的热交换通道进行热交换;将产物从工艺微通道中去除;其中该进料组成与氧气结合和该催化剂包含至少一种氧化脱氢催化剂;其中含有氧气的分段加入原料流在分段加入通道流动,分段加入通道相邻工艺微通道,工艺微通道有进料组成入口,进料组成通过进料组成入口进入工艺微通道,分段加入原料流从分段加入通道进入工艺微通道,分段加入原料流进入工艺微通道进料组成入口的工艺微通道下游并接触工艺微通道进料组成。

[0018] 在一个实施方式中,本发明涉及一种装置,所述装置包括:工艺微通道、热交换通道、和置于工艺微通道和热交换通道之间的传热壁,所述传热壁包括至少一个热阻层。该装置可用作微通道反应器内的重复单元。

[0019] 在一个实施方式中,本发明涉及一种包含前述装置的微通道反应器。

[0020] 在一个实施方式中,本发明涉及一种装置,所述装置包括:置于容器内的多个前述微通道反应器,每个微通道反应器均包含多个工艺微通道、多个热交换通道和可选择的多个分段加入通道;所述容器装有用于使原料流入工艺微通道的歧管、产品从工艺微通道流出的歧管、热交换流体流向热交换通道的歧管、氧气或氧气源流向分段加入通道的可选择性歧管、和热交换流体从热交换通道流出的歧管。在一个实施方式中,每个微通道反应器可

包含约 1 ~ 约 50,000 个工艺微通道,以及每个容器可包含约 1 ~ 约 1000 个微通道反应器。
[0021] 本发明至少一个实施方式提供了通过改善传热传质性能提高产品产率和能效的有利条件。对于本发明,有可能通过减少工艺设备规模和下游分离设备的数量以降低投资费用。通过使催化剂在峰值性能范围内起作用 and 避免热点,可提高催化剂生产率。对于本发明,可通过提高生产能力带来有利的经济效益,从而实现具有成本效益的工厂扩建。

附图说明

[0022] 附图中,同一部件和同一特征具有相同的标记。许多附图是不必按比例准确绘制的示意图。

[0023] 图 1 表示根据本发明可使用的微通道的示意图。

[0024] 图 2 表示根据本发明工艺一个实施例中用该工艺制造苯乙烯的流程图。

[0025] 图 3 表示根据本发明工艺一个替代实施例中制造苯乙烯的流程图。

[0026] 图 4 表示根据本发明工艺另一个替代实施例中制造苯乙烯的流程图。

[0027] 图 5 表示根据本发明工艺另一个替代实施例中用该工艺制造苯乙烯的流程图。

[0028] 图 6 表示根据本发明可使用的微通道反应器的示意图,所述微通道反应器包含多个重复单元以及与工艺微通道进行热交换的热交换通道,所述重复单元包含一个或多个包含催化剂的工艺微通道热交换通道。

[0029] 图 7 表示可用于图 6 所示微通道反应器的一层工艺微通道和一层热交换通道的示意图。每一工艺微通道中均含有催化剂。

[0030] 图 8 表示包含工艺微通道的重复单元的示意图,即图 6 所示的工艺微通道。该工艺微通道含有包含催化剂的反应区。图 8 所示催化剂以颗粒状固体床层形式存在。但是进一步说,说明书中述及催化剂的任何形式均可用于图 8 所示的工艺微通道。

[0031] 图 9 表示可用于图 6 所示微通道反应器的重复单元的一个替代实施例的示意图。该重复单元包含一个工艺微通道和两个相邻的分段加入通道。每个分段加入通道与工艺微通道有一个共壁,每个共壁上均有有孔部分。工艺微通道含有一个包含催化剂的反应区。图 9 所述催化剂以颗粒状固体形式存在。但是,说明书中述及的任何形式的催化剂均可用于反应区。重复单元可用于氧化脱氢反应过程中,其中,包含氧气的分段加入原料流从分段加入通道经有孔部分流入工艺微通道,与含有乙苯的进料组成接触并混合,以反应形成苯乙烯。

[0032] 图 10 表示可用于图 6 所述微通道反应器的重复单元的另一个替代实施例示意图。所述重复单元包括一个含有反应区的工艺微通道。反应区装有催化剂。重复单元同样包括一个与工艺微通道相邻的分段加入通道和置于工艺微通道和分段加入通道之间的有孔部分。重复单元可用于氧化脱氢反应过程中,其中,包含氧气的分段加入原料流从分段加入通道经过有孔部分流入工艺微通道,与包含乙苯的原料接触并混合以反应形成苯乙烯。分段加入原料流与进料组成在反应区的上游混合区内相互接触。

[0033] 图 11 表示图 10 所述重复单元的一个替代实施例的示意图,其中,分段加入原料流与进料组成在反应区内接触并混合。

[0034] 图 12 是图 10 所述重复单元的另一个替代实施例的示意图,其中,部分分段加入原料流与进料组成在反应区上游的混合区接触并混合,和部分分段加入原料流与进料组成在反应区内接触并混合。

[0035] 图 13 表示热处理前多孔不锈钢基片的扫描电镜 (SEM) 图像,该基片可用于制造本发明工艺所用工艺微通道的有孔部分。

[0036] 图 14 表示图 13 所示基片热处理后的 SEM 图像,该基片可用于制造本发明工艺所用工艺微通道的有孔部分。

[0037] 图 15 表示修整的多孔基片的 SEM 图像,该修整的多孔基片可用于制造本发明工艺所用工艺微通道的有孔部分。

[0038] 图 16 表示可用于制造本发明工艺所用工艺微通道的有孔部分的通孔型试板的平面图。

[0039] 图 17 表示孔片或板可用于制造本发明工艺所用工艺微通道的有孔部分的通孔型试板或多孔板的平面图。

[0040] 图 18 表示覆盖在相对较厚通孔型试板或多孔板上面的相对较薄通孔型试板的示意图,其可用于制造本发明工艺所用工艺微通道的有孔部分。

[0041] 图 19 表示覆盖在相对较厚孔片或板上面的相对较薄片片的示意图,其可用于制造本发明工艺使用的工艺微通道的有孔部分。

[0042] 图 20 表示可用于本发明工艺的工艺微通道的有孔部分的孔的一个替代实施例的示意图,所述有孔部分填充该孔并覆盖孔侧壁的涂层。

[0043] 图 21 表示可用于本发明工艺的工艺微通道的反应区的示意图,所述反应区包含具有填充床结构的催化剂。

[0044] 图 22 表示可用于本发明工艺的工艺微通道的反应区的示意图,所述反应区包含具有旁流结构的催化剂。

[0045] 图 23 表示可用于本发明工艺的工艺微通道的反应区的示意图,所述反应区包括具有流过结构的催化剂。

[0046] 图 24 表示可用于本发明工艺的工艺微通道的示意图,该工艺微通道含有包含多个翅片的肋片,催化剂由肋片承载。

[0047] 图 25 表示图 24 所述工艺微通道和肋片的一个替代实施例的示意图。

[0048] 图 26 表示图 24 所述工艺微通道和肋片的另一个替代实施例的示意图。

[0049] 图 27 表示可用于承载本发明中所用催化剂的微槽承载板的示意图,所述承载板包含上表面、底表面、前沿、后缘和侧棱,侧棱充分开口以使流体流过此棱。

[0050] 图 28 表示与图 27 所示承载板类似的微槽承载板的示意图,除了图 28 所示微槽承载板的前沿和后缘封闭,以使流体无法流过前沿和后缘之外。

[0051] 图 29 表示与图 28 所示承载板类似的微槽承载板的示意图,除了图 29 所示承载板的侧棱封闭,以使流体无法流过侧面之外。微槽可部分或全部穿过承载板。微槽全部穿透承载板可使流体以自上表面至底表面的方向流过微槽,或者反之亦然。

[0052] 图 30 表示承载板由此及彼叠加以形成复合承载结构的多个微槽承载板的示意图。每个微槽承载板的前沿和后缘充分开口以使流体流过这些边。每个承载板上的微槽穿透承载板以足以使流体从一个承载板到另一个承载板穿过整个承载板。

[0053] 图 31 表示图 30 所示复合承载结构的分解示意图。图 31 所示承载结构包含以交替顺序并列置放的四 (4) 个第一微槽承载板和四 (4) 个第二微槽承载板。每个承载板中的微槽穿透承载板以足以使流体经一个承载板至另一个承载板流过整个承载板;第一承载

板采用与朝向前沿和承载板第一个侧棱的承载板中心轴线形成角度的微槽,形成角度大于约 0° 而小于约 90° ,例如介于约 60° 至约 80° 的角度范围;而第二承载板采用与朝向前沿和承载板第一个侧棱的承载板中心轴线形成角度的微槽,形成角度大于约 90° 小于约 180° ,例如介于约 100° 至约 120° 的角度范围。

[0054] 图 32(a) 表示可用于图 6 所示微通道反应器中工艺微通道的一个重复单元的示意图。所述工艺微通道含有如图 28 所示的微槽承载板,微槽承载板承载催化剂。图 32(b) 表示图 32(a) 所示工艺微通道沿图 32(a) 中线 (b)-(b) 的横截面图。

[0055] 图 33 表示包含可用于图 6 所示微通道反应器中的工艺微通道的重复单元的示意图。该工艺微通道与图 32(a) 所示工艺微通道类似,除了图 33(a) 所示工艺微通道含有对应内壁和负载于每个对应内壁上的微槽承载板的催化剂之外。图 33(b) 表示图 33(a) 所示工艺微通道沿图 33(a) 中线 (b)-(b) 的横截面图。

[0056] 图 34(a) 表示包含可用于图 6 所示微通道反应器的工艺微通道的重复单元的示意图。该工艺微通道含有图 30 和图 31 所示负载于复合承载结构的催化剂。图 34(b) 表示图 34(a) 所示工艺微通道沿线 (b)-(b) 的横截面图。

[0057] 图 35 表示适于承载本发明所用催化剂的微槽承载结构的照片。该承载结构由铁、铬、铝和钇的合金制成,该承载结构厚度为 0.002 英寸 (58.8 微米),分隔微槽的肋片的厚度为 0.007 英寸 (178 微米),以及微槽的宽度为 0.007 英寸 (178 微米)。

[0058] 图 36 表示与图 35 所示承载结构类似的微槽承载结构的照片,除了图 36 所示微槽承载结构由不锈钢制成之外。

[0059] 图 37 表示微槽承载结构放大 50 倍的缩影照片,其中催化剂颗粒沉积在该微槽承载结构的微槽中。该微槽承载结构由 304 不锈钢制成,该催化剂包含 0.7% K_2O -15% MoO_3/SiO_2-TiO_2 。

[0060] 图 38 表示含有如图 28 所示类型的两种承载催化剂的微槽承载结构的工艺微通道的照片。所述工艺微通道长 2.5 英寸 (6.35cm)、宽 0.5 英寸 (12.7mm)、高 0.002 英寸 (50.8 μm)。图 38 的右侧所示为工艺微通道的顶板。

[0061] 图 39 表示包含可用于图 6 所示微通道反应器的工艺微通道的重复单元的示意图。工艺微通道含有工艺微通道的一个内壁上承载催化剂的微槽承载板,和在其对应内壁上以改变工艺流体在工艺微通道内流动的表面特征。该微槽承载板对应于图 28 所示微槽承载板。表面特征为工艺微通道内壁球面凹陷的形状。工艺流体流过工艺微通道的方向如图 39 中箭头所示。

[0062] 图 40 表示包含可用于图 6 所示微通道反应器中的工艺微通道的重复单元的示意图。工艺微通道含有位于工艺微通道的一个内壁上承载催化剂的微槽承载板,和在其对应内壁上以改变工艺流体在工艺微通道内流动的表面特征。微槽承载板对应于图 28 所示微槽承载板。表面特征为工艺微通道内壁的平截头体凹陷的形状。工艺流体流过工艺微通道的方向如图 40 中箭头所示。

[0063] 图 41 表示包含可用于图 6 所示微通道反应器中的工艺微通道的重复单元的示意图。工艺微通道含有位于工艺微通道的一个内壁上承载催化剂的微槽承载板,和在其对应内壁上以改变工艺流体在工艺微通道内流动的表面特征。微槽承载板对应于图 28 所示微槽承载板。表面特征为工艺微通道内壁的矩形凹陷的形状。工艺流体流过工艺微通道的方

向如图 41 中箭头所示。

[0064] 图 42 表示图 39、图 40 或图 41 所示改性表面特征的示意图,该改性特征可与图 39、图 40 或图 41 所示承载催化剂的微槽承载板组合使用。图 42 所示表面特征包含来自微通道壁的叶片形状的凹陷物或凸出物。

[0065] 图 43 表示图 39、图 40 和图 41 所示改性表面特征的示意图,这些改性特征可以与图 39、图 40 和图 41 说明的承载催化剂的微槽承载板组合使用。图 43 所示表面特性包含来自微通道壁、呈翼型的凹陷物或凸出物。

[0066] 图 44 表示图 39、图 40 和图 41 所示改性表面特征的示意图,这些改性特征可以与图 39、图 40 和图 41 所示承载催化剂的微槽承载板组合使用。图 44 所示表面特征包含来自微通道壁的角矩形凹陷物或凸出物。

[0067] 图 45 表示图 39、图 40 和图 41 所示改性表面特征的示意图,这些改性特征可以与图 39、图 40 和图 41 所示承载催化剂的微槽承载板组合使用。图 45 所示每个结构包含来自工艺微通道的凹陷物或凸出物。

[0068] 图 46 表示本发明工艺所用微通道反应器的示意图,该微通道反应器与相邻的预热部分和下游冷却部分组合使用。

[0069] 除了在冷却部分下游提供一个苯乙烯分离罐用于收集苯乙烯外,图 47 示意图与图 46 示意图相同。

[0070] 图 48 表示含有一个工艺微通道和一个热交换通道的重复单元的示意图,所述工艺微通道和热交换通道可用于图 6 所示的微通道反应器。该工艺微通道含有包含承载催化剂的微槽承载板的反应区,该微槽承载板对应于图 28 所示的承载板。相对于工艺流体在工艺微通道内的流动,热交换流体在热交换通道内的流动可以是并流或逆流。

[0071] 图 49 表示含有一个工艺微通道和多个热交换通道的重复单元的示意图,所述工艺微通道和热交换通道可用于图 6 所示微通道反应器。该工艺微通道含有包含承载催化剂的微槽承载板的反应区,该微槽承载板对应于图 28 所示承载板。相对于工艺流体在工艺微通道内的流动,热交换流体在热交换通道内的流动是错流。

[0072] 图 50 表示含有两个相邻工艺微通道和多个热交换通道的重复单元的示意图,所述工艺微通道和热交换通道可用于图 6 所示微通道反应器。该工艺微通道含有包含承载催化剂的微槽承载板的反应区,该微槽承载板对应于图 28 所示承载板。热交换通道与工艺微通道中的一个相邻并与另一个工艺微通道热接触。相对于工艺流体在工艺微通道内的流动,热交换流体在热交换通道内的流动是错流。

[0073] 除了图 51 所示重复单元包括靠近工艺微通道出口处的附加热交换通道外,图 51 表示与图 49 所示重复单元类似的重复单元的示意图。这些附加的热交换通道可用以提供附加的加热或冷却。

[0074] 图 52 表示包含一个工艺微通道、一个分段加入通道、和多个热交换通道的重复单元的示意图,所述的工艺微通道、分段加入通道和热交换通道可用于图 6 所示微通道反应器。该工艺微通道含有包含承载催化剂的微槽承载板的反应区,该微槽承载板对应于图 28 所示承载板。该分段加入通道和工艺微通道有共壁,有孔部分置于共壁内。包含乙苯的进料组成在工艺微通道内流动。包含氧气的分段加入原料流从分段加入通道经有孔部分进入工艺微通道,与进料组成接触、混合。氧气和乙苯在催化剂存在条件下反应形成苯乙烯。相对

于工艺流体在工艺微通道内的流动方向,热交换流体在热交换通道内的流动方向是错流。

[0075] 除了图 53 所示重复单元包含两套相邻的工艺微通道、分段加入通道和有孔部分外,图 53 表示与图 52 所示重复单元类似的重复单元的示意图,其中一套相邻热交换通道,而另一套与热交换通道热接触。

[0076] 图 54 表示实施例 7 和实施例 8 所述试运转测试装置的示意图。

[0077] 图 55 表示实施例 1-5、实施例 7 和实施例 8 所述测验中乙苯转化率和苯乙烯选择性的图表。

[0078] 图 56 由实施例 7 所公开微通道反应器中使用的主体垫板图组成。

[0079] 图 57 由实施例 7 所公开微通道反应器中使用的主体盖板图组成。

[0080] 图 58 表示实施例 7 所公开微通道反应器的示意图。

[0081] 图 59 表示一个垫片的示意图,所述垫片有一个前表面或第一表面和一个后表面或第二表面,以及每个表面所形成的凹槽或微槽,前表面或第一表面上的凹槽或微槽与后表面或第二表面上的凹槽或微槽交叉,致使垫片上形成多个空隙空间、通孔或开口。

[0082] 图 60 表示包含多个图 59 所示垫片的复合结构的示意图。

[0083] 图 61 表示一种装置示意图,该装置包含一个工艺微通道、一个热交换通道和置于工艺微通道和热交换通道之间的传热壁,该传热壁包含一个热阻层。

[0084] 图 62 表示图 61 所示工艺微通道的示意图。

[0085] 图 63 表示热流通过实施例 9 所述工艺中传热壁的热通量图示。

[0086] 图 64 表示实施例 9 述工艺中的温度分布图示。

[0087] 图 65 表示图 61 所示工艺微通道和传热壁的示意图。

[0088] 图 66 表示热阻层和热通量的计算公式的示意图。

[0089] 图 67 表示实施例 9 中所述微通道反应器中三个位置的温度分布图示,其中接触时间为 200ms。

[0090] 图 68 表示实施例 9 中所述微通道反应器内三个位置的温度分布图,其中接触时间为 2,000ms。

[0091] 图 69 表示流过实施例 9 中所述微通道反应器传热壁的热通量图示,其中接触时间为 2,000ms。

[0092] 图 70 表示流过实施例 9 中所述微通道反应器的传热壁的热通量图示,其中接触时间为 200ms。

[0093] 图 71 表示实施例 10 所述工艺中微通道反应器内的三个温度分布图。

[0094] 图 72 表示流过实施例 10 所述工艺传热壁的热量的热通量图示。

[0095] 图 73 表示实施例 11 所述工艺中微通道反应器内的三个温度分布图。

[0096] 图 74 表示热流流过实施例 11 所述工艺中传热壁的热通量图示。

[0097] 图 75 表示实施例 12 所述工艺中工艺微通道和传热壁的示意图。

[0098] 图 76 表示穿过实施例 12 所述微通道反应器中位置 P1 到位置 P5 的温度分布图。

[0099] 图 77 和图 78 表示可容纳本发明工艺所提供微通道反应器的加压容器的示意图。

具体实施方式

[0100] 说明书中所公开的所有范围和比例限制均可以组合。应当理解为,除非是特别指

出,“一”、“一个”和 / 或“这个”可以包括一个或多个,单数对象也可以包括复数对象。

[0101] 术语“微通道”是指具有至少一个通道,其高度或宽度的内部尺寸达到约 10 毫米 (mm),和在一个实施方式中可达约 5mm,和在一个实施方式中约 2mm,和在一个实施方式中约 1mm。微通道可包含至少一个入口和至少一个出口,其中至少一个入口明显不同于至少一个出口。微通道具有不止一个孔。微通道不仅是穿过分子筛或中孔材料的通道。图 1 所示为本发明工艺中可用作为工艺微通道和 / 或热交换通道的微通道的实例。如图 1 所示,其微通道具有高度 (h)、宽度 (w) 和长度 (l)。流体可以按箭头所示方向流过微通道。其高度 (h) 和宽度 (w) 都垂直于穿过微通道的流体流动方向。微通道的高度 (h) 或宽度 (w) 可介于约 0.05mm 至约 10mm 范围内,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 5mm,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 2mm,和在一个实施方式中约 0.05mm 至约 1.5mm,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 1mm,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 0.75mm,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 0.5mm。高或宽的其它尺寸可以是任何尺寸,例如可达约 3m,和在一个实施方式中为约 0.01m 至约 3m,和在一个实施方式中为约 0.1m 至约 3m。微通道的长 (l) 可以是任何尺寸,例如可达约 10m,和在一个实施方式中为约 0.1m 至约 10m,和在一个实施方式中为约 0.2m 至约 10m,和在一个实施方式中约 0.2m 至约 6m,和在一个实施方式中约 0.2m 至约 3m。虽然图 1 所示微通道横截面为矩形,应当理解为,微通道的横截面可以具有任何形状,如正方形、圆形、半圆形、梯形等。微通道横截面的形状和 / 或大小可进行长度上的变化,如高度或宽度在微通道的长度上从较大的尺寸逐渐减少到较小的尺寸,或反之亦然。

[0102] 术语“工艺微通道”可指实施工艺中的微通道。该工艺可涉及乙苯 (EB) 转化为苯乙烯。该工艺微通道可含有一个或多个催化剂。

[0103] 术语“微通道反应器”可指包含用于进行反应的至少一个工艺微通道的装置。反应器用于将乙苯转化为苯乙烯。微通道反应包含可以并联方式运行的多个工艺微通道、供流体流入工艺微通道的集管或歧管、供流体流出工艺微通道的底管或歧管。微通道反应可包含一个或多个热交换通道,例如热交换通道用以冷却和 / 或加热工艺微通道内含物、相邻和 / 或与工艺微通道热接触的热交换通道。

[0104] 术语“结构壁”或“SW”可指通道的内壁,如微通道壁,该壁表面上固定了一个或多个板或垫片。这些板或垫片可含有一个或多个空隙空间、开口或通孔。两层或多层的板或垫片可一个堆叠在另一个之上或并排放置,以提供置于或固定于通道壁上的多孔结构。催化剂可负载于结构壁上。开口的总体流动区或间隙置于工艺微通道内并与结构壁相邻。

[0105] 术语“结构壁反应器”可指包含至少一个工艺微通道的微通道反应器,其中工艺微通道内含有一个或多个结构壁。催化剂可负载于一个或多个结构壁上。开口的总体流动区或间隙可置于工艺微通道内并与结构壁相邻。

[0106] 关于工艺微通道内的体积中的术语“体积”可包括工艺流体可以流过或旁流的工艺微通道内的所有体积。这个体积包括工艺通道内结构壁上的间隙空间、开孔或通孔的体积。这个体积可包括表面特征内的体积,该表面特征即置于工艺微通道内并适合流体以流过或旁流的方式流动。

[0107] 术语“垫片”可指一个平面或实质上为平面的薄片或板。垫片的厚度可以是该垫片的最小尺寸并可至约 2mm,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 2mm,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 1mm,和在一个实施方式中为约 0.05mm 至约 0.5mm。该垫片可以有任何

的长和宽。

[0108] 术语“表面特征”是指微通道壁上凹陷和 / 或凸起,其可以改变微通道内的流动和 / 或混合状态。其表面特征可以是圆形、球形、平截头体、椭圆形、正方形、矩形、角矩形、钩形、人字形、叶片形、翼型或波纹形等等。表面特征可包含子特征,表面特征的主壁进一步包含更小的表面特征,该更小的表面特征可采用 V 形凹痕、波浪形、锯齿状、空穴、粗刻纹、钩形、扇形等形式。其表面特征具有深度、宽度,而对于非圆形的表面特性具有长度。这些例子在图 39-45 中进行图解说明。表面特征可在工艺微通道的一个或多个内壁之上或其中形成。表面特征可置于一个或多个薄板或垫片之上或其中,这些板或垫片常在微通道内形成一个或多个结构壁。在用于工艺微通道的有孔部分之上或其中可以形成表面特征。本发明所用的热交换器的一个或多个内壁之上或其中可以形成表面特征。该表面特性可称为被动表面特征或被动混合特征。该表面特征可用于破坏层流流线并且产生与总体流动方向成一个角度的平流流动。表面特征可以促进反应物与催化剂之间的接触,或改善传热。

[0109] 术语“微槽”可指基板上深度达约 1000 微米的凹槽,和在一个实施方式中介于约 1 微米至约 1000 微米范围内,和在一个实施方式中介于约 1 微米至约 500 微米范围内,和在一个实施方式中为约 1 微米至约 100 微米。基板可以是薄板或垫片,以用作催化剂的承载结构和 / 或以形成结构壁。微槽可以在微槽的部分或全部长度上全部穿过基板。微槽也可以仅部分穿过基板。在穿进基板的最深点可测知微槽的深度。微槽的宽度可达约 1000 微米,和在一个实施方式中介于约 0.1 微米至约 1000 微米的范围内,和在一个实施方式中介于约 1 微米至 500 微米范围内。宽度可为微槽的最宽处测知的宽度,微槽可以有任何长度,例如可达约 100cm,和在一个实施方式中约 0.1cm 至约 100cm,和在一个实施方式中约 0.1cm 至约 10cm。微槽可以有任何形状的横截面。其实例包括正方形、矩形、V 字形、半圆形、楔形、梯形等等。微槽的形状和 / 或尺寸通过微槽的长度而变化。

[0110] 术语“热交换通道”可指在其中热交换流体的通道,该通道可放热和 / 或吸热。热交换通道可以是微通道。

[0111] 术语“传热壁”可指工艺通道与相邻的热交换通道之间的共壁,热量通过共壁从一个通道传递到另一个通道。

[0112] 术语“热阻层”是指传热壁的任一侧或两侧的层或嵌入传热壁的层,以减少通过传热壁的热流量。在一个实施方式中,热阻层嵌入在传热壁内,与工艺微通道的内壁和 / 或热交换器的内壁不直接接触。热阻层包含真空、气态材料(如空气或惰性气体)、液态材料(如高沸点液体)和 / 或固态材料。固态材料可含有空隙空间、开孔或通孔。除了热阻层的密度要低于传热壁的密度外,热阻层由与传热壁相同或实质上相同的材料制成。热阻层和 / 或传热壁可包含热阻结构的一个或多个部件。每一个部件可包含两个或多个垫片,这些垫片一个堆叠在另一个之上,并有一个或多个空隙空间置于垫片之间。空隙空间可包含真空或气体诸如空气或惰性气体。热阻层可包含任何所需数目的、一个堆叠在另一个之上的部件,例如 1 至约 100 个部件。热阻层可包含一个或多个含有空隙空间、开孔和 / 或通孔的薄板和垫片。这些薄板或垫片可包含该薄板或垫片的任一侧或两侧的凹槽(例如微槽)。热阻层可包含多个含有空隙空间、开孔和 / 或通孔的薄板和垫片,这些薄板或垫片彼此堆叠导致了多孔结构的形成。热阻层由可提供预期热阻性能的任何合适材料(如金属、金属合金、陶瓷、玻璃、石英、硅、聚合物,或其中两种或多种上述材料的组合等)组成。热阻

层的空隙体积介于约 1% 至约 99% 范围内, 和在一个实施方式中约 10% 至约 90%。二者择一地, 热阻层非实体体积 (non-solid volume) 介于约 1% 至约 99% 范围内, 和在一个实施方式中约 10% 至约 90%。在传热壁的长度和 / 或宽度方面, 热阻层具有不同的实体与空隙比或实体与非实体比。在传热壁的长度方面, 热阻层有作为距离函数而变化的物理性质和形状。例如在工艺通道入口处热阻层表现出相对较低的传热性能, 而在工艺通道的出口处传热性能逐渐增加或突然增加到较高水平, 或反之亦然。作为距离的函数, 热阻层的组成沿着传热壁长度从一个位置到另一个位置逐渐或突然变化的。热阻层的厚度可包含传热壁厚度的约 1% 至约 99%, 和在一个实施方式中约 10% 至约 90%。

[0113] 术语“热交换流体”可指放出和 / 或吸收热量的流体。

[0114] 当涉及到一个通道的位置相对于另一个通道的位置时, 术语“邻近的”可指表示直接相邻使得一个壁将该两个通道隔开。该壁厚可变。但是, “邻近的”的通道不可被影响通道之间传热的插入通道分开。

[0115] 术语“热接触”是指两个物体诸如通道, 它们不必彼此接触或相邻但彼此间仍然可进行热交换。因此, 例如, 与另一个物体热接触的一个物体可以加热或冷却另一个物体。

[0116] 术语“流体”是指气体、液体或含有分散固体的气体或液体, 或者它们的混合物。流体可以是含有分散液滴的气体的形式。

[0117] 术语“总体流动区”是指在工艺微通道内的一个开口区域。连续的总体流动区可使快速流体流过工艺微通道而没有明显的压降。在一个实施方式中, 总体流动区可为层流。总体流动区可包含一个工艺微通道内部体积或该工艺微通道横截面的至少约 5%, 和在一个实施方式中为约 30% 至约 80%。

[0118] 术语“停留时间”, 也可称作“平均停留时间”, 是在使用温度和压力下流过通道的流体所占通道的内部体积除以其流过通道的流体的平均体积流量。

[0119] 术语“上游”和“下游”是指通道内相对于通道 (如工艺微通道) 内液流流动方向的位置。例如, 一部分液流流向通道一位置但尚未达到该位置, 该位置即该部分液流的下游。一部分液流已流过通道内一位置并离开该位置, 该位置即所述该部分液流的上游。由于此处所用通道可以是水平方向的、垂直方向的或有一个倾斜角度的, 术语“上游”和“下游”不是必然指垂直位置。

[0120] 术语“标准立方英尺”或“标准立方米”是指温度为 20°C 和常压下所测得的体积。

[0121] 术语“标准升”是指温度为 20°C 和常压下所测得的体积。

[0122] 术语“表压力”是指减去大气压力的绝对压力。例如, 零大气压的表压力对应于常压。进一步地, 除了另作说明, 整个文中及所附权利要求中所有压力都是绝对压力。

[0123] 术语“梯度催化剂”是指具有一个或多个催化活性梯度的催化剂。梯度催化剂具有可变的催化活性金属浓度或表面积。梯度催化剂具有可变的催化活性中心周转率。梯度催化剂具有作为距离函数的可变的物理性能和 / 或形状。例如, 梯度催化剂在工艺微通道入口处具有相对低的活性金属浓度, 而在靠近工艺微通道出口处会增加到较高的浓度, 或反之亦然。或者越接近工艺微通道中心处 (中点) 催化活性金属的浓度越低, 而越接近工艺微通道壁其浓度越高, 或反之亦然等。在工艺微通道内, 梯度催化剂的热导率随位置不同而变化。通过改变恒定表面积载体上催化活性金属中心的大小, 或者通过改变载体的表面积如改变载体类型或颗粒大小均可以改变梯度催化剂的表面积。梯度催化剂有多孔载体,

载体的表面积与体积之比在工艺微通道的不同部分或高或低,伴随而来是各处均可以使用相同的催化剂涂层。可以使用两个或多个前述实施方式的组合。梯度催化剂含用单个催化组分或多个催化组分(如双金属或三金属催化剂)。梯度催化剂作为距离函数,从工艺微通道内的一个位置至另一个位置,其性质和/或组成逐渐变化。梯度催化剂包含镶边颗粒(rimmed particles),所述镶边颗粒在其每个颗粒内均具有催化活性金属的“蛋壳”分布。梯度催化剂沿着工艺微通道的纵向长度的轴线方向或横向方向可分级。梯度催化剂具有不同催化剂组成、不同用量和/或不同的催化活性中心的数目,当从工艺微通道内一个位置至另一个位置时上述变量将随之发生变化。通过改变催化剂结构的孔隙率可改变催化活性中心的数目。采用涂层工艺沉积不同量的催化材料也可以实现上述想法。一个实施例中,沿工艺微通道长度方向采用了不同厚度的多孔催化剂,因此,活性越多,要求多孔结构就越厚。对于恒定或可变厚度的多孔催化剂,也可采用改变孔隙率的工艺。相邻于用于流体流动的敞口区域或间隙可以使用一个第一次孔径,相邻于工艺微通道壁使用至少一个第二次孔径。

[0124] 术语“氧气转化率”是指反应物(包括采用分段加入方式所加入的所有氧气)与产物之间氧气变化的摩尔数除以反应物中氧气的摩尔数。

[0125] 术语“乙苯转化率”是指反应物与产物之间乙苯变化的摩尔数除以反应物中乙苯的摩尔数。

[0126] 术语“苯乙烯选择性”是指所产生的苯乙烯摩尔数除以产生的苯乙烯摩尔数与产物中乙苯摩尔数之和。

[0127] 术语“循环”是指反应物单次通过工艺微通道。

[0128] 术语“毫升每克催化剂每小时(ml/g.h)”是指每小时内每克催化剂上所产生产物的体积,其中每克催化剂是指催化剂中的催化材料,而不包括存在的任何载体。

[0129] 术语“产率”是指转化为指定产物(例如苯乙烯)的反应物的摩尔数除以已转化的反应物的摩尔数。

[0130] 术语“mm”可指毫米,术语“nm”可指纳米,术语“ms”可指毫秒,术语“ μm ”可指微米或千分尺,术语“微米”或“千分尺”有相同的意思和可互换使用。

[0131] 用于将乙苯(EB)转化为苯乙烯的本发明工艺是一个脱氢(DH)过程或一个氧化脱氢(ODH)过程。脱氢反应是一个吸热反应而氧化脱氢反应是一个放热反应。根据本发明虽然这两种工艺都可以在微通道反应器内进行,但采用氧化脱氢工艺进行热处理更容易和因此具有优越性。工艺在形成苯乙烯的微通道反应器上游的微通道反应器内形成乙烯时,工艺中可使用制造苯乙烯的发明工艺。同样地,在生成苯乙烯的烷基化反应器内微通道反应器上游可形成乙苯。烷基化反应可以是微通道反应器或传统的烷基化反应器。当工艺是一个氧化脱氢过程时,可使用氧气或氧气源。氧气源可以是空气或富氧空气。乙苯可与空气和/或水蒸气混合。图2-图5给出了这些工艺的流程圖。

[0132] 如图2所示,乙烷(C₂)在第一个微通道反应器内脱氢(DH)生成乙烯(C₂=)。乙烯和苯(BZ)进入烷基化反应器,形成乙苯。乙苯在第二个微通道反应器内再脱氢生成苯乙烯。苯乙烯和乙苯分离,未反应的乙苯可循环使用。

[0133] 图3所示的工艺中,乙烷在第一个微通道反应器内氧化脱氢(ODH)形成乙烯。乙烯与苯进入烷基化反应器内生成乙苯。乙苯在第二个微通道反应器内再脱氢生成苯乙烯。

苯乙烯和乙苯分离,未反应的乙苯可循环使用。

[0134] 图 4 所示的工艺中,乙烷在第一个微通道反应器内氧化脱氢 (ODH) 形成乙烯。乙烯与苯进入烷基化反应器内生成乙苯。乙苯在第二个微通道反应器内再氧化脱氢生成苯乙烯。苯乙烯和乙苯分离,未反应的乙苯可循环使用。

[0135] 图 5 所示的工艺中,苯和循环的乙烯进入烷基化反应器生成乙苯。乙烷、乙苯、氧气和补加的氢气进入微通道反应器,同时氧化脱氢以形成苯乙烯。苯乙烯、未反应的乙烯和氢气进行分离。乙烯循环至烷基化装置中再利用。补加的氢气可以全部或部分共进料至微通道氧化脱氢反应器。

[0136] 采用本发明工艺制造苯乙烯工艺中所用的微通道反应器的以下有关描述也适用于在其上游制造乙烯和乙苯中所用的微通道反应器。在一个实施方式中,微通道反应器如图 6 所示的形状。如图 6 所示,微通道反应器 100 包括微通道反应核心 110、进料入口 120、产物出口 130、热交换流体入口 140 和热交换流体出口 150。微通道反应器核心 110 可包含多个重复单元,每个重复单元可包含一个或多个工艺微通道。工艺微通道可并联操作,并配有用以提供反应物流入工艺微通道的集管或歧管,和供产品从工艺微通道流出的底管或歧管。微通道反应器核心 110 可进一步包含一个或多个与工艺微通道相邻和 / 或热接触的热交换通道。热交换通道可以是微通道。当在工艺微通道内进行的反应是放热反应时,热交换通道用于冷却工艺微通道。当在工艺微通道内进行的反应是吸热反应时,热交换通道用于加热工艺微通道。热交换通道可以用来预热一个或多个反应物和 / 或冷却其产物。加热和 / 或冷却的不同组合方式,可用以提供沿着工艺微通道长度方向所需的温度分布。每个工艺微通道均可含有催化剂。催化剂可以是下述的任何形式,并装在工艺微通道的反应区内。操作过程中,包含乙苯的进料组成按箭头 120 所示方向流入工艺微通道反应器核心 110。可选择地,当反应是氧化脱氢反应时,氧气可与进料组成组合使用。当反应中使用氧气时,乙苯和氧气可以在微通道反应器 100 的上游、微通道反应器核心 110 的集管或歧管中、或微通道反应器核心 110 的工艺微通道内混合。在每个工艺微通道反应器内,乙苯和氧气可以在反应区上游的混合区内或反应区内相互混合。部分氧气可与乙苯在反应区上游的混合区混合,和部分氧气可与乙苯在反应区混合。当氧气和乙苯在工艺微通道内相互混合时,氧气可进入工艺微通道作为分段加入原料流。乙苯或与氧气组合的乙苯,可在工艺微通道内进行反应以形成含有苯乙烯的产物。产物按箭头 130 所示方向从微通道反应器核心 110 的底管或歧管流出微通道核心 110。热交换流体按如箭头 140 所示方向进入微通道反应核心 110,通过热交换通道在微通道反应器核心 110 循环,加热或冷却工艺微通道,以及按箭头 150 所示方向流出微通道反应器核心 110。

[0137] 微通道反应器核心 110 可置于预热部分和 / 或冷却部分的上游的相邻或热接触部位。预热部分可置于冷却部分的相邻或热接触部位。每个预热部分和冷却部分均可包含多个工艺微通道,除了预热和冷却部分的工艺微通道不含有催化剂外,这些工艺微通道可与微通道反应器核心 110 中的工艺微通道相同或类似。详见图 46 和图 47。如图 46 所示,除了微通道反应器 100A 进一步包含预热部分 112 和冷却部分 114 外,微通道反应器 100A 与图 6 所示微通道反应器 100 相同。微通道反应器核心 110 可在约 220℃ 至约 850℃ 温度范围内进行操作,和在一个实施方式中,针对脱氢工艺为约 300℃ 至约 550℃。针对氧化脱氢工艺,微通道反应器核心 110 可在约 300℃ 至约 550℃ 的温度范围进行操作,和在一个实施

方式中为约 350℃ 至约 500℃。来自微通道反应器核心 110 的热量可以加热经预热部分 112 进入微通道反应器核心 110 的反应物。在预热部分 112 中反应物可以从室温或环境温度加热到微通道反应器核心 110 的温度。在一个实施方式中,反应物在预热部分 112 中可从室温或环境温度加热到约 50℃ 至约 500℃ 的温度范围,和在一个实施方式中,为约 150℃ 至约 400℃ 的温度范围。类似地,按箭头 120 所示方向,进入到预热部分 112 相对较冷的反应物,可用以冷却按箭头 130 所示方向经冷却部分 114 流出微通道反应器核心 110 的相对较热产物。冷却部分 114 中的产物可以冷却到约 550℃ 至约 250℃ 的温度范围,和在一个实施方式中,约 450℃ 至约 300℃ 的温度范围。使用冷却部分 114 中热交换通道内流动的、相对较冷的热交换流体,可用以附加冷却,该热交换通道可以是微通道。该工艺可在箱式构造的装置中进行,其中微通道反应器和冷却部分 114 与如图 46 所示的预热部分 112 相邻。

[0138] 除了图 47 所示微通道反应器 100B 也包括苯乙烯分离罐 134,该分离罐用以冷却按箭头 130 所示方向从冷却部分 114 流出的产物外,图 47 所示工艺与图 46 所示工艺相同。进入苯乙烯分离罐 134 的产物流可介于约 350℃ 至约 50℃ 的温度范围,和在一个实施方式中为约 250℃。从苯乙烯分离罐 134 流出的产物可介于约 100℃ 至约 -20℃ 的温度范围,和在一个实施方式中为约 5℃。产物在苯乙烯分离罐 134 中的停留时间为约 0.01s 至约 1000s,和在一个实施方式中为约 10s 至约 100s。产品流按箭头 136 所示方向流出分离罐。分离罐 134 可以是任何一种适合于接收从冷却部分 114 流出的产物的器皿或容器。与微通道反应核心 110 中工艺微通道的内部体积相比,分离罐 134 的内部体积可相对大。例如,分离罐 134 的内部体积可达工艺微通道内部体积的 10000 倍,和在一个实施方式中微通道反应核心 110 中工艺微通道内部体积的 4 至 10000 倍。分离罐 134 有利于避免或减少产物苯乙烯聚合的趋势。

[0139] 在一个实施方式中,微通道反应器核心 110 可含有如图 7 所示并排排列的工艺微通道层 200 和热交换通道层 250 (即微通道)。交替地,层 200 和层 250 可以一个堆叠在另一个之上。对于每个热交换层 250 来说,可以使用一个或多个工艺微通道层 200。因此,例如 2 个、3 个、4 个、5 个、6 个或更多个工艺微通道层 200 可用以单个换热层 250。进一步二者择一地,两个或多个热交换层 250 可用于每个工艺微通道层 200。工艺微通道层 200 包含多个供工艺流体流动的工艺微通道 210。热交换层 250 包含多个供热交换流体流动的换热微通道 260。换热层 250 可用于加热或冷却。在一个实施方式中,每个工艺微通道层 200 可置于工艺微通道 200 每侧、相邻的热交换层 250 之间。在一个实施方式中,两个或多个工艺微通道层 200 可彼此相邻放置以形成垂直或水平方向的工艺微通道层的叠层,热交换层 250 位于该叠层的一侧或两侧。本发明的不同实施方式中,分段加入通道层,可以是微通道,可与工艺微通道组合使用。在这些实施方式中,一层或多层分段加入通道可与每个工艺微通道层相邻放置。一个或多个工艺微通道层 200、热交换层 250 和可选择分段加入通道的每个组合均可称作一个重复单元。

[0140] 工艺微通道层 200 中的工艺微通道 210 可平行排列。每个工艺微通道 210 可沿着微通道层 200 的长度方向从 212 端延伸至 214 端。每个工艺微通道 210 可沿着微通道层 200 的宽度方向从 216 端延伸至 218 端。催化剂可置于工艺微通道 210 内。工艺流体按箭头 220 和箭头 222 所示方向流过工艺微通道 210。当使用分段加入通道时,除了分段加入通道不含有催化剂外,分段加入通道的设计可与工艺微通道 210 相同。对于每个工艺微通

道 210 来说,可以使用一个或多个相邻的分段加入通道。工艺微通道和分段加入通道有至少一个带有开口的共壁,使流体沿着工艺微通道的长度上不同或许多点从分段加入通道进入工艺微通道。

[0141] 热交换微通道 260 可在热交换微通道层 250 中平行排列。每个热交换微通道 260 可沿着微通道层 250 的宽度方向从 266 端延伸至 268 端。每个换热微通道 260 可沿着微通道层 250 的长度方向从 262 端延伸至微通道层 250 的 264 端。热交换流体按箭头 270 和箭头 272 所示的方向流过热交换微通道 260。按箭头 270 和箭头 272 所示热交换流体的流动方向与按箭头 220 和箭头 222 所示工艺流体流过工艺微通道 210 的流动方向形成错流。二者择一地,确定热交换通道 260 的方向以使热交换流体沿着微通道层 250 长度方向从 262 端流至 264 端或从 264 端流至 262 端。这将导致热交换流体的流动方向与流过工艺微通道 210 工艺流体的流动方向形成并流或逆流。

[0142] 在每一个微通道层 200 和 250 中的微通道 210 和 260 的数目,以及可选择的分段加入层的微通道数目可以是任何所需要的数目,例如 1、2、3、4、5、6、8、10、几百、几千、几万、几十万、上百万等。可用于微通道反应器核心 110、含有工艺微通道层、热交换通道层和可选择的分段加入通道层的重复单元的数目可以是任何数目,例如 1、2、3、4、5、6、8、10、几百、几千等。

[0143] 图 8-图 12 所示表示许多用于微通道反应核心 110 的重复单元数目。微通道反应核心 110 可包含任何数目的这些重复单元,例如 1、2、3、4、5、6、8、10、几百、几千等。图 8 所示重复单元 201 包含工艺微通道 210,工艺微通道 210 包括装有催化剂 215 的反应区 212。图 8 所示催化剂 215 是以颗粒状固体的床层形式存在。但是,说明书所述催化剂的任何形式均可用于图 8 所示工艺微通道中。一个或多个热交换通道可相邻工艺微通道 210 的一侧或两侧。二者择一地,一个或多个热交换通道远离工艺微通道 210,但与工艺微通道 210 热接触。

[0144] 图 9 所示重复单元 202 包含工艺微通道 210 和相邻的分段加入通道 280 和 280A。虽然分段加入通道可选择为较大通道,但它们可为微通道。每个分段加入通道 280 和 280A 与工艺微通道 210 均有共用壁 281 和 281A,并在每个共用壁 281 和 281A 上均具有有孔部分 290 和 290A。每个有孔部分 290 和 290A 均含有多个允许分段加入原料流流过有孔部分的多个孔 293 和 293A。工艺微通道 210 含有装有催化剂 215 的反应区 212。图 9 所示催化剂可以是颗粒状固体的形式。但是,反应区可用说明书所述任何形状的一种催化剂。

[0145] 图 10 所述为可用于微通道反应核心 110 的重复单元 202A。重复单元 202A 包含工艺微通道 210、分段加通道 280 和有孔部分 290。共用壁 281 将工艺微通道 210 和分段加入通道 280 分开。有孔部分 290 位于共用壁 281 内。有孔部分 290 含有多个可使分段加入原料流流过有孔部分的多个孔 293。工艺微通道 210 有混合区 211 和反应区 212。承载催化剂的微槽承载板 400A 置于反应区 212 内。下述承载板 400A。混合区 211 在反应区 212 的上游。包含乙苯的进料组成按箭头 220 所示方向流入工艺微通道 212 并进入混合区 211。含有氧气的分段加入原料流按如箭头 282 所示方向流入分段加入通道 280,并从分段加入通道 280 按箭头 292 所示方向经有孔部分 290 进入混合区 211。在分段加入通道 280 中分段加入原料物流按箭头 292 所示方向的流动方向,与工艺微通道 210 中进料组成按箭头 220 所示进料组成的流动方向形成并流。二者择一地,在分段加入通道 280 中分段加入原料流

的流动方向相对于工艺微通道 210 中进料组成的流动方向可为对流或错流。进料组分和分段添加物在混合区 211 相互接触并形成反应物。反应物从混合区 211 流入反应区 212, 与催化剂接触并反应形成包含苯乙烯的产物。产物按箭头 222 所示方向离开工艺微通道 210。热交换通道相邻分段加入通道 280 或工艺微通道 210。二者择一地, 一个或多个热交换通道可远离分段加入通道 280 和 / 或工艺微通道 210, 但与它们热接触。任何一种情形下, 热交换通道均与分段加入通道 280 和工艺微通道 210 内的工艺流体进行热交换。

[0146] 图 10 所示重复单元 202 的一个替代实施方式中, 可在混合区 211 和反应区 212 之间的工艺微通道 210 内提供一个辅助混合区。

[0147] 除了重复单元 202B 不含有单独的混合区 211 外, 图 11 所示重复单元 202B 与图 10 所示重复单元 202A 相同。在重复单元 202B 中, 分段加入原料流流经有孔部分 290 进入反应区 212, 其与进料组成接触并在催化剂的存在下反应形成包含苯乙烯的产物。然后产物按箭头 222 所示方向流出工艺微通道 210。

[0148] 除了部分分段加入原料流与进料组成在混合区 211 混合, 而部分分段加入原料流与进料组成在反应区 212 混合外, 图 12 所示重复单元 202C 与图 10 所示重复单元 202A 相同。与进料组分在混合区 211 混合的分段加入原料流的量占分段加入原料流体积的约 1% 至约 99%, 和在一个实施方式中以体积计为约 5% 至约 95%, 和在一个实施方式中以体积计约 10% 至约 90%, 和在一个实施方式中以体积计约 20% 至约 80%, 和在一个实施方式中以体积计约 30% 至约 70%, 和在一个实施方式中占分段加入原料物流体积的约 40% 至约 60%。分段加入原料流的剩余物与进料组分在反应区 212 混合。

[0149] 孔 293 和 293A 具有足够大的尺寸以使分段加入原料流分别流过有孔部分 290 和 290A。孔可指小孔。含有上述孔的有孔部分 290 和 290A 的厚度范围为约 0.01mm 至约 50mm, 和在一个实施方式中约 0.05mm 至约 10mm, 和在一个实施方式中约 0.1mm 至约 2mm。孔的平均直径可达约 250 微米, 和在一个实施方式中可达约 100 微米, 和在一个实施方式中可达约 50 微米, 和在一个实施方式中孔径范围为约 0.001 微米至约 50 微米, 和在一个实施方式中孔径范围为约 0.1 微米至约 50 微米。在一个实施方式中孔径范围为约 0.5 至约 10 纳米 (nm), 和在一个实施方式中为约 1 至约 10nm, 和在一个实施方式中为约 5 至约 10nm。有孔部分中孔的数量大约为每平方厘米上 1 至 5×10^8 个, 和在一个实施方式中每平方厘米上约 1 至 1×10^6 个。孔彼此之间可以相互孤立也可以不相互孤立。有孔部分内的部分或全部的孔可以与有孔部分的其它孔保持流体相连。也就是说, 流体可以从一个孔流到另一个孔。有孔部分 290 和 290A 的厚度与沿着流体流过工艺微通道 210 流动路径的有孔部分长度之比可介于约 0.001 至约 1 的范围, 和在一个实施方式约 0.01 到约 1, 和在一个实施方式中约 0.03 到约 1, 和在一个实施方式中约 0.05 到约 1, 和在一个实施方式中约 0.08 到约 1, 和在一个实施方式中约 0.1 到约 1。

[0150] 在一个实施方式中, 有孔部分 290 和 290A 可包含以形成每个工艺微通道 210 内壁的一个或多个部分的内部部分。表面特征片 (surface featuresheet) 覆盖在这些有孔部分的内部部分上。在表面特征片之中和 / 或之上可以形成表面特征。分段加入原料流穿过有孔部分和表面特征片流入工艺微通道内。部分分段加入原料流可从表面特征片的表面分离, 而部分则流入表面特征片的表面。表面特征片含有具有一定角度的表面特征, 其相对于总体流动长度来说具有相对较小的宽度或跨度。表面特征片可以为有孔部分提供机械支

撑。表面特征赋予分段加入原料流以涡流流动模式。该涡流流动模式赋予流经有孔部分的分段加入原料流以剪切力,这样减小了总体流动路径中分段加入原料流气泡或液滴的尺寸。

[0151] 有孔部分 290 和 290A 可以由能提供足够的强度、尺寸稳定性并以能进行本发明工艺操作的任何材料构成。这些材料包括:钢(如不锈钢,碳钢等)、蒙乃尔合金、因科乃尔合金、铝、钛、镍、铂、铑、铜、铬、黄铜、上述金属的合金、聚合物(如热固树脂)、陶瓷、玻璃、含有一种或多种聚合物的组合物(如热固树脂)和玻璃纤维、石英、硅、微孔碳包括碳纳米管或碳分子筛、分子筛,或其中两种或多种这些物质的组合物。孔形成的已知技术有激光钻孔、微电子机械加工系统(MEMS)、光刻电沉积和制模(LIGA)、电火花、光化学机械加工(PCM)、电化学机械加工(ECM)、电化学蚀刻等。采用制造结构塑料诸如压出品或膜、诸如阵列碳纳米管(CNT)膜的技术形成这些孔。采用如烧结或压缩金属粉末或颗粒的技术形成这些孔以形成弯曲相互连通的毛细管通道和膜制造的技术。通过在孔的内壁上涂覆涂层以部分填充孔的这些工艺的任何一种所提供的尺寸工艺,可减少所述孔的尺寸。这些选择性的涂层也可在提供相邻连续流动路径最小孔径的多孔部分外部形成一薄层。最小平均孔径开口可在约 1 纳米到约几百微米的范围内,这取决于乳液所需液滴尺寸。可通过热处理减小孔径,也可通过在孔的内侧壁上形成氧化层或涂层的工艺来减小孔径。这些技术用于部分地堵塞这些孔,以减小用于流动的开孔尺寸。图 13 和图 14 所示为热处理之前或之后的不锈钢多孔基片在相同的放大倍率和相同的位置下的 SEM 表面结构的对照。图 13 所示表示热处理前的表面而图 14 所示表示热处理后的表面。在热处理后多孔材料的表面具有相当小的间隙和开孔尺寸。开孔之间的平均距离相应增加。

[0152] 有孔部分 290 和 290A 可由金属或非金属多孔材料制成,该多孔材料具有相互连通的通道或平均孔径尺寸在约 $0.01\ \mu\text{m}$ 至约 $1000\ \mu\text{m}$ 的孔,和在一个实施方式中孔径尺寸为约 $0.01\ \mu\text{m}$ 至约 $200\ \mu\text{m}$ 。这些微孔可起到孔 293 和 293A 的作用。该多孔材料可由粉末或颗粒制成,以使平均孔间距近似于孔的平均大小。在约 $300\ ^\circ\text{C}$ 至约 $1000\ ^\circ\text{C}$ 的高温下通过约 1 小时至约 20 天的持续氧化可修整多孔材料,或通过溶胶涂料或使用化学气相沉积镍的工艺在微孔的表面上或孔内涂覆诸如铝的另一材料的薄层,以阻塞较小的微孔、减小较大微孔的孔和反过来增大孔间距来修整多孔材料。图 15 所示表示修整的基片或有孔部分的 SEM 图像。

[0153] 制造基板以用作带有足够小的微级孔的有孔部分 290 和 290A 和有孔部分 293 和 293A 以提供分段加入原料物流以其尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$ 的气泡或液滴,该想法引起了质疑。原因之一是基于这样的事实,即高的表面粗糙度伴随未处理的规则多孔材料诸如通过压缩和/或烧结的粉末/颗粒制成的金属多孔基片而出现。当所给标称孔尺寸低于一定值时,这些金属多孔基片在表面区域通常不具有所需孔径。当大多数多孔材料具有特定标称孔尺寸时,表面区域经常以较大尺寸的合并的孔隙和空腔为特征。可以通过修整这些基片以提供表面区域内所需的孔径和孔间距来克服该问题。此可通过从多孔基片中去除表面层并且加入带有较小开口的光滑新表面来完成。利用这些经修整的基片,可使形成的分段加入原料流的液滴尺寸或气泡尺寸减小,未增加穿过基片的压降。由于直接磨光或加工多孔表面可导致表面结构的污点和孔的堵塞,可采用液体填充物填充该多孔结构,随后固化和机械磨光/抛光。然后去除填充剂以重新获得该材料的多孔结构。填充剂可以是具有低熔点的金

属,如锌或锡,或是聚合物如环氧树脂的前体。液体填充和去除的步骤可借助于使用真空。可使用磨床和磨光粉来实现磨光/抛光。金属填充剂的除去可通过熔化和负压引流,或通过酸蚀刻来实现。环氧树脂或其它聚合物可通过溶剂溶解或空气中烧尽来去除。

[0154] 如图 16 至图 19 所示,一个实施方式中的有孔部分 290 和 290A 可由包含较小孔 302 的相对薄的薄片 300 和包含较大孔 312 的相对厚的薄片或板 310 构成。孔 312 可与孔 302 排成直线或与其相连。较薄的薄片 300 覆盖并且连结到较厚的薄片或板 310 上,较薄的薄片 300 面向工艺微通道 210 的内部,而较厚的薄片 310 面向分段加入通道 280 或 280A 的内部。可采用任何适合工序(如扩散连接)将较薄的薄片连结到较厚的薄片 310 上以提供具有增强的机械强度的复合结构 320。较薄的薄片 300 的厚度在约 0.001mm 至约 0.5mm 的范围内,和在一实施方案中约 0.05mm 至约 0.2 的范围内。较小孔 302 具有任何形状,例如圆形、三角形或矩形。较小孔 302 的平均直径在约 0.05 μm 至约 50 μm 的范围内,和在一实施方式中约 0.05 μm 至约 20 μm 的范围。较厚的薄片或板 310 的厚度在约 0.01mm 至约 5mm 的范围内,和在一个实施方式中约 0.1mm 至 2mm 的范围。较大孔 312 可为任何形状,例如圆形、三角形或矩形。较大孔 312 的平均直径为约 0.1 μm 至约 4000 μm 的范围,和在一个实施方式中约 1 μm 至约 2000 μm ,和在一个实施方式中约 10 μm 至约 1000 μm 。薄片 300 中孔 302 的总数和薄片或板 310 中孔 312 的总数可在每平方厘米约 1 个至约 10000 个孔的范围内,和在一实施方式中每平方厘米约 1 个至约 1000 个孔的范围。薄片 300 和薄片或板 310 由如上所述用于构成有孔部分 290 和 290A 的任何材料构成。孔 302 和 312 以这样的方式排成直线或相连接:流体以先流过孔 312 再流过孔 302 的方式流过有孔部分 290 和 290A。与在孔中通路的深度等于孔 302 和 312 的结合深度情况下出现的压降相比,液体流过较小孔 302 的相对短的通路使流体能够以相对低的压降流过孔 302。

[0155] 图 19 所示实施方式中,除了提供覆盖孔 312 的相对薄的薄片 300 的凸起部分 304 外,复合结构 320a 具有与图 18 所示相同的设计。凸起部分 304 在相邻通道中提供增强的局部剪切力。分段加入原料物流按箭头 323 所示的方向流过孔 312 和孔 302。图 19 中箭头方向 322 表示进料组成在相邻于孔 302 的工艺微通道中的流动方向。增强的局部剪切力使流过孔 302 的流体具有较小的液滴或气泡尺寸。

[0156] 图 20 所示实施方式中,表面涂层 330 沉积在薄片或板 332 的表面上和沉积在孔 336 的内侧壁 334 上。该涂层提供减小孔 293 和孔 293A 直径的便利工艺。用于形成涂层 330 的涂料可以是铝、镍、金或聚合材料(如特氟隆)。采用包括化学气相沉积、金属溅射、金属电镀、烧结、溶胶涂覆等已知技术可将涂层 330 涂覆于薄片或板 332。通过控制涂层 330 的厚度来控制孔径。

[0157] 在一个实施方式中,有孔部分 290 和有孔部分 290A 由非对称的多孔材料形成,如具有多层烧结颗粒的多孔材料。层的数量可以是两层、三层或多层。这些多层基片的优点在于它们提供增强的耐久性和粘附性。实施例包括在一侧上具有相对大微孔并且在另一侧具有相对小微孔的烧结陶瓷。相对小孔的直径可在约 2nm 至约 10nm 的范围内。相对孔可置于多层基片的相对薄的层中。相对薄层的厚度可在约 1 μm 至约 10nm 的范围内。具有相对小孔的侧面可面向工艺微通道 210 的内部放置,以利用相对高的剪切力去除形成的反应物中相对较小的液滴和/或液体催化剂。

[0158] 本发明工艺过程中,分段加入原料流可流过有孔部分 290 和有孔部分 290A 进入

工艺微通道 210。在一个实施方式中有孔部分沿微通道轴长至少约 5% 处延伸, 和在一个实施方式中沿微通道轴长至少约 20% 处延伸, 和在一个实施方式中有沿微通道轴长至少约 35% 处延伸, 和在一个实施方式中沿微通道轴长至少约 50% 处延伸, 和在一个实施方式中沿微通道轴长至少约 65% 处延伸, 和在一个实施方式中沿微通道轴长至少约 80% 处延伸, 和在一个实施方式中沿微通道轴长至少约 95% 处延伸, 和在一个实施方式中沿微通道轴长约 5% 至 100% 处延伸, 和在一个实施方式中沿微通道轴长约 10% 至 95% 处延伸, 和在一个实施方式中有孔部分沿微通道轴长约 25% 至 75% 处延伸, 和在一个实施方式中有孔部分沿微通道轴长约 40% 至 60% 延伸。

[0159] 脱氢催化剂可包含至少一种铁、铬的氧化物或它们的混合物。在一个实施方式中, 催化剂可包含氧化铁和一种或多种氧化钾、氧化钼、氧化铯和碳酸钙。在一个实施方式中, 催化剂可包含一种或多种第八族贵金属 (如铂、铱、铑、钯)。催化剂金属可以与载体如难选无机氧化物组合使用。氧化铝可以作为载体。

[0160] 氧化脱氢催化剂可以包含任何含钒、含钼、含钨的氧化脱氢催化剂。可以使用含有两种或多种 V、Mo 和 W 组合的催化剂。催化剂可包含一种或多种 V_2O_5 、 MoO_3 或 WO_3 催化剂。催化剂可被承载。载体包含 Al_2O_3 、 MgO 、 $MgAl_2O_4$ 、 CaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Ga_2O_3 、稀土氧化物、活性炭、碳纤维、分子筛、或其中其中两种或多种的混合物。催化剂可包含钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐的任何一种或两种或多种的组合。实施例可包括 $FeVO_4$ 、 $CrVO_4$ 、 $NaVO_3$ 、 $BiVO_4$ 、 $AlVO_4$ 、 $CeVO_4$ 、 $VOPO_4$ 、 $LaVO_4$ 、 $SmVO_4$ 、 $NiMoO_4$ 、 $MgMoO_4$ 、 $CaMoO_4$ 、 $FeMoO_4$ 、 $Fe_2(MoO_4)_3$ 、 $MgWO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $NiWO_4$ 、 $FeWO_4$ 、或其中两种或多种的组合物。催化剂可以通过碱金属、碱土金属、稀土、过渡金属氧化物、第五主族元素 (如 P、As、Sb 和 Bi), 或其中两种或多种的组合物进行改性。工艺可通过浸渍、溶胶-凝胶、共沉淀、离子交换、溶液蒸发或沉积-沉淀的工艺制备催化剂。可把催化剂涂覆在基板上。催化剂可具有平面或结构化表面。基板的实施例包括平面切片、垫片、蜂巢结构、丝网、泡沫、翅片、毡、和 / 或表面特征化切片。制成基板材料包含金属、合金、高温合金、陶瓷、或其中两种或多种的组合。金属基板在涂层前需加热处理。催化剂涂层可以通过浆式涂层、溶胶涂层或溶液涂层实现。

[0161] 催化剂具有适合工艺微通道的任何尺寸和几何构形。催化剂可具有约 $1\ \mu m$ 至 $1000\ \mu m$ 中值粒径的颗粒状固体 (如小球、粉末、纤维等) 的形状, 在一实施方式中约 $10\ \mu m$ 至 $500\ \mu m$, 和在一实施方式中约 $25\ \mu m$ 至 $250\ \mu m$ 。

[0162] 催化剂可包含梯度催化剂。

[0163] 催化剂可为中孔材料的形式, 其中其平均孔径约在 $1\ nm$ 或 $1\ nm$ 以上, 例如在约 $1\ nm$ 至约 $100\ nm$ 范围, 和在一实施方式中约 $1\ nm$ 至 $20\ nm$ 。在一个实施方式中, 中孔材料催化剂用于形成苯乙烯时具有异乎寻常的活性和选择性。

[0164] 催化剂可以如图 21 所示颗粒状固体的固定床的形式存在。如图 21 所示, 工艺微通道 352 内含有催化剂 350。反应物按箭头 354 和箭头 356 所示的方向流过催化剂床层。

[0165] 催化剂可负载于多孔的承载结构 (如泡沫、毡、小软团或及其组合物) 上。此处所用的术语“泡沫”是指限定整个结构的孔的连续壁结构。此处所用的术语“毡”是指在其间带有间隙的纤维结构。此处所用的术语“小软团”是指紊乱绞线的结构, 象钢丝棉。催化剂可以负载于具有蜂窝结构或蛇纹状构造的载体上。

[0166] 催化剂可负载于具有旁流结构的载体上, 如具有相邻间隙的毡、具有相邻间隙的

泡沫、具有间隙的翅片结构、任何插入基片上的涂层、或平行于用于流动的相应间隙的流动方向的金属丝网。旁流结构的实施例如图 22 所述。在图 22 中,工艺微通道 362 中含有催化剂 360。开口通路 364 使反应物按箭头 366 和箭头 368 所示方向流过工艺微通道 362 与催化剂 360 接触。

[0167] 催化剂可负载于具有流过载体结构上如泡沫、小软团、球团、粉末或金属丝网上。流过结构的实施例如图 23 所述。图 23 中,工艺微通道 372 中含有流过催化剂 370,和反应物如箭头 374 和箭头 376 所示流过催化剂 370。

[0168] 可制成载体的材料包含硅胶、发泡的铜、烧结不锈钢纤维、钢丝棉、氧化铝、聚甲基丙烯酸甲酯、多磺酯盐、聚(四氟乙烯)、铁、海绵镍、尼龙、聚偏氟乙烯、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、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚砜、聚丁烯、或其中两种或多种的组合物。在一实施方式中,载体结构可由热导体材料制成如金属,以促使热量从催化剂上传递出去。

[0169] 催化剂可在工艺微通道的内壁上进行直接涂覆、或源自溶液在壁上生长、或在翅片结构上原位涂层。催化剂具有多孔邻接材料的单片形式,或以物理接触的多片形式。在一实施方式中催化剂包含邻接材料并具有邻接多孔性,使得分子可通过催化剂扩散。该实施方式中,流体可以流过催化剂而不是旁流催化剂。在一实施方式中催化剂的横截面积可占工艺微通道横截面积约 1% 至约 99%。在一实施方式中约 10% 至约 95%。催化剂具有如由 BET 所测的大于约 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,和在一实施方式中大于约 $2\text{m}^2/\text{g}$,和在一实施方式中大于约 $5\text{m}^2/\text{g}$,和在一实施方式中大于约 $10\text{m}^2/\text{g}$,和在一实施方式中大于约 $25\text{m}^2/\text{g}$,和在一实施方式中大于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0170] 催化剂可包含多孔载体、覆盖多孔载体的界面层以及分散或沉积在界面层上的催化剂材料。界面层可以是载体上沉积的溶液,或其可通过化学气相沉积或物理气相沉积而被沉积。在一实施方式中,催化剂包含多孔载体、覆盖在载体上的可选择的缓冲层、覆盖在载体上的界面层或可选择的缓冲层、以及分散或沉积在界面层上的催化剂材料。任何上述层可以呈现点或圆点的形式或呈现间隙或孔的层的形式而连续或非连续。

[0171] 多孔载体具有如水银孔隙度计测得的至少约 5% 的孔隙率和约 $1\mu\text{m}$ 至约 $1000\mu\text{m}$ 的平均孔径(孔直径的总和除以孔的数目)。多孔载体由上述确定为可用于制造载体结构的任何一种材料制成。多孔载体可包含多孔陶瓷或金属泡沫。其它可用多孔载体包括碳化物、氮化物以及复合材料。多孔载体的孔隙率为约 30% 至约 99%,和在一实施方式中为约 60% 至约 98%。多孔载体的形式可以是泡沫、毡、小软团、或其中的组合物。金属泡沫的开孔单元介于约每英寸 20 个孔(ppi) 至约 3000ppi 的范围内,和在一个实施方式中约 20ppi 至约 1000ppi,和在一个实施方式中约 40ppi 至约 120ppi。术语“ppi”是指每英寸最大孔数(在各向同性材料中与测量的方向无关;但在各向异性材料中,在最大孔数的方向上进行测量)。

[0172] 存在缓冲层时,与多孔载体和界面层两者相比,缓冲层具有不同的组合和/或密度,和在一实施方式中缓冲层的热膨胀系数具有介于多孔载体和界面层的热膨胀系数之间的热膨胀系数。缓冲层可以是金属氧化物或金属碳化物。缓冲层可由 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、或其中的组合物组成。 Al_2O_3 可以是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,或其组合物。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提供极佳的抗氧分散性能。缓冲层由两种或多种组分不同的子层形成。例如,当多孔载体是金属如不

锈钢泡沫时,采用由两种组分不同的子层形成的缓冲层。第一子层(与多孔载体接触)可以是 TiO_2 。第二子层可以是置于 TiO_2 之上的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在一实施方式中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 子层为提供保护下层金属表面提供的密集层。然后,沉积较低密集、较大表面积的界面层如氧化铝作为催化活性层的载体。

[0173] 多孔载体的热膨胀系数不同于界面层的热膨胀系数。这种情况下,需要缓冲层在两个膨胀系数之间进行过渡。可通过控制其组成以获得与多孔载体和界面层的膨胀系数相容的膨胀系数来修整缓冲层的热膨胀系数。缓冲层没有开口和针孔,以便为其下面载体提供优良保护。缓冲层可以是非孔的。缓冲层可具有小于多孔载体平均孔径一半的厚度。缓冲层的厚度可为约 $0.05\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$,和在一实施方式中约 $0.05\mu\text{m}$ 至约 $5\mu\text{m}$ 。

[0174] 在本发明的一实施方式中,无需缓冲层即可获得充分的粘合和化学稳定性。此实施方式中,可忽略缓冲层。

[0175] 界面层可包含氮化物、碳化物、硫化物、卤化物、金属氧化物、碳、或其组合物。界面层为所负载的催化剂提供较大的表面积和/或提供所需的催化剂-载体的相互作用。界面层由常规用作催化剂载体的任何材料组成。界面层由金属氧化物组成。可使用的金属氧化物的实施例包括 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 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、镧系氧化物、分子筛和其组合物。界面层可以用作催化活性层而无需在其上沉积任何进一步的催化活性材料。但是,界面层与催化活性层组合使用。界面层还可由两种或多种组分不同的子层形成。界面层具有小于多孔载体平均孔径一半的厚度。界面层的厚度在约 $0.5\mu\text{m}$ 至约 $100\mu\text{m}$ 的范围内,和在一实施方式中约 $1\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 。界面层可以是晶体状或无定形的。界面层具有至少约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0176] 催化剂沉积在界面层上。二者择一地,催化剂材料与界面层同时沉积。催化剂层紧密地沉积在界面层上。所述的催化剂层被“分散”或“沉积”在界面层上。可传统理解为,微观催化剂颗粒被分散在:载体层(如界面层)表面上、载体层的缝隙中以及在载体层的开口孔隙内。

[0177] 催化剂可负载在置于工艺微通道内的一种或多种翅片的装置上,实施例述及于图24至图26中。如图24所示,翅片装置380包括安装在翅片支架384上的翅片382,该翅片支架384覆盖在工艺微通道388的底壁386上面。翅片382从翅片支架384突出伸入到工艺微通道388的内部。翅片382延伸至工艺微通道388的上壁390的内表面。翅片382之间的翅片通道392为流体提供平行于它的长度流过工艺微通道388的通道。每个翅片382在其各侧面具有外表面,该外表面提供催化剂的负载基底。使用本发明工艺,反应物流过翅片通道392,与负载在翅片382外表面上的催化剂接触,并反应形成产物。除了翅片382a没有一直延伸至工艺微通道388上壁390的内表面外,图25所示翅片装置380a与图24所示翅片装置380相似。除了在翅片装置380b的翅片382b具有梯形形状的横截面外,图26所示翅片装置380b与图24所示翅片装置380相似。每个翅片(382、382a、382b)的高度从约 0.02mm 至工艺微通道388的高度,和在一实施方式中为约 0.02mm 至约 10mm ,和在一实施方式中为约 0.02mm 至约 5mm ,和在一实施方式中为约 0.02mm 至约 2mm 。每个翅片(382、382a、382b)的宽度为约 0.02mm 至约 5mm ,和在一实施方式中为约 0.02mm 至约 2mm ,和在一实施方式中为约 0.02mm 至约 1mm 。每个翅片(382、382a、382b)的长度可从任何长度到工艺微通道

388 的长度,和在一实施方式中可达 10m,和在一实施方式中为约 1cm 至约 10m,和在一实施方式中为约 1cm 至约 5m,和在一实施方式中为约 1cm 至约 2.5m。每个翅片 (382、382a、382b) 之间的间隙可以是任何值,在约 0.02mm 至约 5mm,和在一实施方式中为约 0.02mm 至约 2mm,和在一实施方式中为约 0.02mm 至约 1mm。在工艺微通道 388 中翅片 (382、382a、382b) 的数量可以是每厘米工艺微通道 388 宽度上约 1 个翅片至约 50 个翅片,和在一实施方式中从每厘米约 1 个翅片至约 30 个翅片,和在一实施方式中从每厘米约 1 个翅片至约 10 个翅片,和在一实施方式中从每厘米约 1 个翅片至约 5 个翅片,和在一实施方式中从每厘米约 1 个翅片至约 3 个翅片。如上所述,每个翅片具有如图 24 或图 25 所示矩形或正方形形状的横截面,或如图 26 所示梯形横截面。沿其长度方向看去,每个翅片 (382、382a、382b) 可以是直的、锥形、或具有蛇形的构型。翅片装置 (380、380a、380b) 由能提供足够强度、尺寸稳定性和传热性能并实现工艺微通道所需操作的任何材料制成。这些材料包括:钢(如不锈钢,碳钢等)、蒙乃尔合金、因科乃尔合金、铝、钛、镍、铂、铈、铜、铬、黄铜、以及上述任何金属的合金、聚合物(如热固树脂)、陶瓷、玻璃、包含一种或多种聚合物(如热固树脂)的复合材料和玻璃纤维、石英、硅、或其两种或多种物质的组合物。翅片装置 (380、380a、380b) 可由 Al_2O_3 形成的材料如包括 Fe、Cr、Al 和 Y,或由 Cr_2O_3 形成的材料如 Ni、Cr 和 Fe 的合金制成。

[0178] 催化剂由图 27、图 28、图 29 所示的微槽承载板承载。如图 27 所示,微槽承载板 400 包含具有矩形形状并具有长度 (l)、宽度 (w) 和高度 (h) 的承载板 410。承载板含有第一表面或上表面 412、第二表面或下表面 414、第一个侧棱 416、第二侧棱 418、前沿 420 和后缘 422。承载板 410 具有沿承载板长度方向延伸的中心轴线 424。在第一表面 412 形成了多个平行的微槽 430。第一组平行微槽从承载板 410 的第一个侧棱 416 延伸至第二侧棱 418。微槽 430 的第二组 434 从前沿 420 延伸至第二侧棱 418。微槽 430 的第三组 436 从承载板 410 的第一个侧棱 416 延伸至后缘 422。微槽 430 的方向与中心轴 420 成一定角度 425,足以使流体在微槽 430 中流动的总方向是从前沿 420 流向后缘 422,也就是说,微槽 430 不会以与中心轴线 424 成 90° 的方向径直延伸通过上表面 412。微槽承载板 400 的前沿 420、后缘 422、侧棱 416 和 418 均开口。也就是说,微槽 430 具有开口的端面,这些端面穿过前沿 420、后缘 422 以及侧棱 416 和 418。这些开口的端面使流体流过前沿、后缘和侧棱。

[0179] 图 27 所示微槽 430 具有正方形形状的横截面。二者择一地,每个微槽 430 可以具有矩形横截面、V 形横截面、半圆形横截面、楔形横截面或梯形横截面。所属领域的技术人员认为,也可以使用具有其它横截面形状的微槽。每个微槽 430 具有高度、宽度和长度。每个微槽 430 的高度在约 $0.1\ \mu m$ 至约 $1000\ \mu m$ 范围内,和在一实施方式中在约 $1\ \mu m$ 至约 $100\ \mu m$ 范围内。每个微槽 430 的宽度,即它最宽尺寸的宽度,在约 $0.1\ \mu m$ 至约 $1000\ \mu m$ 范围内,和在一实施方式中在约 $1\ \mu m$ 至约 $500\ \mu m$ 范围内。每个微槽 430 的长度可以是任何长度,这取决于承载板 410 的宽度。每个微槽 430 的长度在约 0.1cm 至约 100cm 范围内,和在一实施方式中在约 0.1cm 至约 10cm。微槽 430 之间的间距可达约 $1000\ \mu m$,和在一实施方式中在约 $0.1\ \mu m$ 至约 $1000\ \mu m$ 范围内,和在一实施方式中在约 $1\ \mu m$ 至约 $1000\ \mu m$ 范围内。每个微槽 430 都朝向前沿 420 和第一个侧棱 416 并与中心轴线 424 成一定角度 425,足以使流体在微槽内流动的总方向朝向第二个侧棱 418 和后缘 422。角度 425 可大于约 0° 而小于 90° 。角度 425 在约 50° 至约 80° 范围内,和在一实施方式中在约 60° 至约 75° 范围内。可采用任何适合技术在承载板 410 的第一个表面 412 上形成微槽 430,包括光

化学加工、激光加工、水射流加工等。

[0180] 承载板 410 的厚度 (t) 在约 $0.1\ \mu\text{m}$ 至约 $5000\ \mu\text{m}$ 范围内,和在一实施方式中在约 $1\ \mu\text{m}$ 至约 $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。承载板 410 可以有任何的宽度 (w) 和长度 (l),其宽度和长度取决于所用承载板 410 上所用微槽的尺寸。承载板 410 的宽度 (w) 在约 0.01cm 至约 100cm 范围内,和在一实施方式中在约 0.1cm 至约 10cm 范围内。承载板 410 的长度 (l) 在约 0.01cm 至约 100cm 范围内,和在一实施方式中在约 0.1cm 至约 10cm 范围内。图 27 所示承载板 410 具有矩形的形状。但是,应当可以理解,承载板 410 可以有任何符合所用微通道设计的形状,例如正方形、球形、圆形、椭圆形等。

[0181] 承载板 410 由能提供足够强度、尺寸稳定性和传热性能并使微槽内的微槽承载板 400 用于承载催化剂的任何材料制成。承载板 410 可以由金属、碳化硅、石墨或其中两种或多种物质的组合物制成。金属可包含钢、铝、钛、镍、铂、铯、铜、铬、黄铜或其中前述任何金属的合金。承载板 410 可由不锈钢或包含铁、铬、铝和钪的任何合金制成。

[0182] 除了微槽 430 的第二组 434 和第三组 436 存在于微槽承载板 400 中,而不存在于微槽承载板 400A 中外,图 28 所示微槽承载板 400A 与图 27 所示微槽承载板 400 是相同的。微槽承载板 400A 可包括非槽部分 434a 和部分 436a,这就使带有前沿 420 和后缘 422 的微槽承载板 400A 是关闭的。也就是说,微槽承载板 400A 的前沿 420 和后缘 422 充分关闭以阻止流体流过前沿 420 和后缘 422。

[0183] 图 35 和图 36 所示也是微槽承载板 400A。图 35 是由铁、铬、铝和钪合金制成的微槽承载结构的照片,承载结构的厚度为 0.002 英寸 ($50.8\ \mu\text{m}$),分隔微槽的肋片的厚度为 0.007 英寸 ($178\ \mu\text{m}$),和微槽的宽度为 0.007 英寸 ($178\ \mu\text{m}$)。除了图 36 所示微槽承载结构是由不锈钢制成的外,图 36 中微槽承载结构的照片与图 35 所示承载结构相同。

[0184] 除了微槽承载板 400B 的侧棱 416 和侧棱 418 是关闭的外,图 29 所示微槽承载板 400B 与图 28 所示微槽承载板 400A 是相同的。微槽 430 在侧棱 416 和侧棱 418 之间延伸,但不穿过侧棱。这样,流过侧棱 416 和侧棱 418 的流体可被阻塞。同样,微槽 430 部分或全部穿透承载板。微槽 430 穿过整个承载板 410,足以使流体从上表面 412 流至底面 414 穿过承载板,或反之亦然。

[0185] 微槽 430 与中心轴线 424 成约 90° 或合适的角度排列,和在一个实施方式中从第一个侧棱 416 延伸至第二个侧棱 418。

[0186] 微槽 430 与中心轴线 424 平行排列,和在一个实施方式中从前沿 420 延伸至后缘 422。

[0187] 微槽承载板 400 和 400B 在微通道内可用作流过和 / 或旁流承载结构。微槽承载板 400A 在微通道内可用作旁流承载结构。

[0188] 在一个实施方式中,多个微槽承载板可一个堆叠在另一个之上或并排放置以形成复合承载结构,该复合承载结构可以用于承载本发明工艺所用的催化剂。图 30 和图 31 所示为一实施方式中的复合承载结构。图 30 和图 31 所示承载板 400C 和 400D 具有开口的前沿 420 和后缘 422,关闭的侧棱 416 和侧棱 418,和微槽 430 从上表面 412 到底面 414 贯穿整个承载板 410。当流体流过复合承载结构时,开口的前沿 420、后缘 422 和微槽 430 使流体在复合承载结构内从一个承载板到另一个承载板流过微槽承载板。在这样的复合承载结构中,微槽承载板的数量可以是任何数目,例如可达约 50 个,和在一个实施方式中可

达约 30 个,和在一个实施方式中可达约 15 个,和在一个实施方式中可达约 10 个。复合承载结构也包括端板以阻止流体从复合承载结构的侧面流出。

[0189] 图 30 和图 31 所示复合承载结构由八 (8) 个微槽承载板,每 4 个微槽承载板 400C 和微槽承载板 400D 并排交替排列,以及两个端板 405 (图 5 仅示出一个端板)。每个微槽承载板 400C 和微槽承载板 400D 由矩形形状并具有长度、宽度和厚度的承载板 410 组成。承载板 410 具有沿承载板长度方向延伸的中心轴线。在承载板 410 上形成多个平行微槽 430,从上表面 412 至底面 414 穿过承载板。开口的前沿 420、后缘 422 和开口的微槽 430 使流体在复合承载结构 402 内从一个微槽承载板流至另一个微槽承载板。平行微槽的第一组从承载板 410 的第一个侧棱 416 延伸至第二个侧棱 418。微槽 430 的第二组从前沿 420 延伸至第二个侧棱 418。微槽 430 的第三组从承载板 410 的第二个侧棱 416 延伸至后缘 422。微槽 430 延伸至侧棱 416 和侧棱 418,但没穿过这些侧面。端板 405 阻止流体从复合承载结构 402 的侧面流出。图中没有显示出的第二端板 405 位于图 30 和图 31 的左侧并与第一个微槽承载板 400C 相邻。承载板 400C 中微槽 430 的朝向是与承载板的中心轴线和侧面 416 形成一个大于 90° 而小于 180° 的角度,和在一实施方式中为约 100° 至约 150° 的角度范围内。承载板 400D 中微槽 430 的朝向是与承载板的中心轴线和侧面 416 形成一个大于 0° 而小于 90° 的角度,和在一实施方式中为约 50° 至约 80° 。流体流过复合结构 402 的方式是:进入承载板 400C 和承载板 400D 的前沿 420,流经微槽 430,和从一个承载板 (400C 或 400D) 的微槽 430 流至另一个承载板 (400C 或 400D) 的微槽 430,直至流体到达承载板的后缘 422,然后流出复合承载结构 402。图 31 所示表示进入图 20 所示复合承载结构开口“A”的流体流过复合承载结构 402 的路径的实施例。流过复合承载结构 402 的流体流动可以描述为渗透、扩散和从一层到另一层进行平流传递,直至流体从流体承载结构的前端流至其后端。

[0190] 催化剂负载于复合承载结构。所述复合承载包括:至少一个第一承载板,所述承载板包括第一个表面、第二个表面、具有沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的前沿和后缘,在第一个表面与中心轴线成 90° 排列的多个平行微槽;以及至少一个第二承载板,所述承载板包括第一个表面、第二个表面、具有沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的前沿和后缘,在第一个表面与中心轴线平行排列的多个平行微槽。第一承载板第二个表面与第二承载板的第一个表面接触使第一承载板与第二承载板相邻;贯穿承载板的微槽足以使流体从一个承载板流至另一外承载板流过整个承载板。

[0191] 复合承载结构承载催化剂,该承载结构包括:至少一个第一承载板,所述承载板包含第一个表面、第二个表面、具有沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的前沿和后缘,和第一个表面上的多个平行微槽;以及至少一个第二承载板,所述承载板包含第一个表面、第二个表面、具有沿长度方向延伸的中心轴线的长度、前沿、后缘、第一个侧棱、第二个侧棱、从第一个侧棱延伸至第二个侧棱的前沿和后缘,和第一个表面上的多个平行微槽;第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面接触使第一承载板与第二承载板相邻;穿透承载板的微槽足以使流体从一个承载板流至另一外承载板而流过承载板。在第一承载板的第一个表面上的微槽与

第二承载板第一个表面的微槽交叉,以提供穿过第一承载板和穿过第二承载板的通孔。在一实施方式中,通通孔具有足够的尺寸使反应物和 / 或产物从第一承载板的第一个表面流至第二承载板的第一个表面和 / 或从第二承载板的第一个表面流至第一承载板的第一个表面。在一实施方式中,第一承载板和第二承载板是由热导材料制成的,第一承载板的第二个表面与第二承载板的第一个表面充分接触,以使第一承载板和第二承载板之间实现热传导。

[0192] 微槽承载板和复合结构的优点是催化剂的微细颗粒可被固定在微槽里和锚定在微槽上,这样减少了颗粒被流过微通道的工艺流体冲掉的趋势。

[0193] 承载板 400、承载板 400A 或承载板 400B 或复合承载结构 402 固定或安装在微通道内的一个或多个壁上,以在微通道内形成一个或多个结构壁。

[0194] 催化剂负载于工艺微通道内一个或多个的结构壁上,其中一个或多个结构壁形成于一个或多个垫片。一个或多个垫片含有一个或多个空洞、开口或通孔。垫片含有的槽或微槽形成于垫片的一个表面上或垫片的前表面或第一表面和下表面或第二表面的两个表面上。第一个表面的槽或微槽与第二个表面的槽或微槽交叉,在垫片上形成多个空洞、通孔或开口。在图 59 和图 60 中示出了实施例。图 59 所示垫片 510 具有前表面或第一个表面 512 和后表面或第二个表面 514,以及在每个表面上形成的多个槽或微槽 530。在前表面 512 形成的槽或微槽 530 彼此平行并位于块型 550 的阵列中,其中在第一块型 550 中的槽或微槽以第一种或水平方向排列,而在相邻的第二块型 550 中的槽或微槽以第二种或垂直方向排列。一个块型 550 阵列包含一个在另一个之上以连续队列排列的多个块型 550,连续队列形成并排排列的多个列。除了在前表面 512 中的槽或微槽以第一种或水平方向排列的区域内,后表面 514 中的槽或微槽以第二种或垂直方向排列外,在后表面 514 形成的槽或微槽 530 也彼此平行并位于与前表面 512 中的块型 550 阵列类似的块型 550 阵列中。类似地,在前表面 512 中的槽或微槽以第二种或垂直方向排列的区域内,后表面 514 中的槽或微槽以第一种或水平方向排列。在前表面 512 中的槽或微槽 530 和后表面 514 中的槽或微槽 530 部分穿过垫片 510。前表面和后表面中槽或微槽 530 的贯穿足以使在前表面 512 上的槽或微槽 530 与后表面 514 上的槽或微槽交叉,其结果是在垫片 510 上形成了一排空洞、通孔或开口 552,在这一点上槽或微槽是交叉的。开口 552 具有足够的尺寸使流体从开口 552 流过或扩散。开口的数量在每平方厘米约 1 个至 200,000 个孔,在一个实施方式中为每平方厘米约 10 个至 100,000 个孔。开口 552 平均尺寸(即直径)在约 $1\ \mu\text{m}$ 至约 $2000\ \mu\text{m}$ 范围内,在一个实施方式中在约 $10\ \mu\text{m}$ 至约 $1000\ \mu\text{m}$ 范围内。块型 550 的尺寸为约 0.01mm 至约 500mm,和在一个实施方式中为约 0.5mm 至约 20mm。每一个块型 550 和其另一个相邻的块型 550 之间的距离在约 0.01mm 至约 10mm,和在一个实施方式中为约 0.1mm 至约 1mm。在这个实施方式中,这个块型以 A、B、A、B 形式交替排布。在一个可替代实施方案中,改变几何构型可以使结构的表面积与体积比在沿着反应器长度或在反应器的不同区域是不同的。据此,在动力学速率和传热速率较慢的反应器中部或末端附近使用具有较高表面积与体积比的结构有利于反应器顶部具有较高散热速率的反应。这就使沿反应器长度方向的热生成速率或沿反应器长度方向热通量分布更均匀或一致。可以进一步优化块型使预期反应产物选择性最大化。可以进一步优化块型在催化剂结构内、或沿着催化剂结构的长度方向、或既在催化剂结构内又在沿着催化剂结构的长度方向上产生合适的梯度。

[0195] 在说明的实施方案中,在前表面或第一表面 512 中的槽或微槽 530 与后表面或第二表面 514 中的槽或微槽以合适的角度交叉,但是,应当理解为,交叉角度可以是任何值(如从 30° 至 120°)而不受限于仅仅适合的角度。

[0196] 图 60 所示表示一种含有多个垫片 510 的复合结构 502。图 59 中说明的垫片 510 一个堆叠在另一个之上或并排放置。在复合承载结构 502 中任何数量的垫片 510 均是一个堆叠在另一个之上或是并排放置的。例如 2、3、4、6、8、10、20、30、50、100 等个垫片 510 一个堆叠在另一个之上。

[0197] 采用常规技术可将催化剂沉积在承载板 400、承载板 400A、承载板 400B、承载板 400C 或承载板 400D 或垫片 510 上。这些技术包括:将催化剂涂覆在承载板或片上、催化剂在承载板或垫片上生长、或采用气相沉积的工艺将催化剂沉积在承载板或片上。气相沉积可以是化学气相沉积或物理气相沉积。可以采用浆式涂层、溶胶涂层或溶液涂层沉积催化剂。在一个实施方式中,催化剂以微细颗粒的形式沉积或附着于承载板或垫片的槽或微槽上。催化剂的负载量在每平方厘米承载板或垫片上大约有 0.1 毫克(mg) 至约 100mg 催化剂,和在一个实施方式中,大约在每平方厘米承载板或垫片上大约有 1 至约 10mg 催化剂。微细颗粒的平均颗粒尺寸大约在 0.01 μm 至约 100 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至约 50 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至约 10 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至约 7 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至约 5 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至 3 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至 2 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至约 1 μm 的范围内,和在一个实施方式中大约在 0.1 μm 至约 0.5 μm 的范围内。

[0198] 图 32、图 33 和图 48-53 所示表示可用于工艺微通道反应器核心 110 的重复单元,该工艺微通道反应器核心 110 使用了承载催化剂的承载板 400A。这些可用于工艺微通道反应器核心 110 中的重复单元的数量可以是任何值,如 1、2、3、4、5、6、8、10、几百、几千等。如图 32 所示,重复单元 201A 包括含有承载板 400A 的工艺微通道 210,该承载板 400A 固定在工艺微通道 210 内壁 230 上。总体流动区 234 受限於承载板 400A 上的工艺微通道内的空间。工艺流体按箭头 220 和 222 所示方向流过工艺微通道 210。在流过工艺微通道 210 时,工艺流体流过总体流动区 234 与催化剂承载板 400A 接触。微槽 430 内的催化剂呈微细颗粒状。承载板 400A 是一种旁流承载板。进一步,一些工艺流体在微槽 430 内流动与催化剂接触。穿过微槽 430 的工艺流体流动的总方向是从第一个侧棱 416 朝向第二个侧棱 418 和后缘 422。图 38 是工艺微通道 210 的照片,对应于图 32 中所示工艺微通道 210。

[0199] 除了图 33 所示工艺微通道 210 含由对应内壁 230 和对应内壁 232 和固定在每个对应内壁的催化剂承载板 400A 外,图 33 所示重复单元 202B 与图 32 所示重复单元 201A 相似。

[0200] 图 34 所示重复单元 201C 在其反应区含有复合承载结构。工艺流体按箭头 220 和箭头 222 所示的方向流过工艺微通道 210。复合承载结构 402 是一种流过设备。在复合承载结构 402 中,每个承载板 400C 和承载板 400D 上的微槽 430 中的开口足以使流体渗透、扩散和 / 或慢慢地层层平流以充分地接近催化中心。

[0201] 图 39 所示重复单元 201D 包括工艺微通道 210,该工艺微通道 210 具有固定在内壁 230 上的承载板 400A 和在对应内壁 232 上形成的表面特征 235。工艺流体按箭头 220 所示

的方向流过工艺微通道 210。当工艺流体流过表面特征 235 时,工艺流体的流动方向被改变。图 39 所示表面特征 235 在工艺微通道壁 232 内呈球形形状。工艺流体的流动经表面特征 235 修改后,加强了工艺流体与由承载结构 400A 承载的催化剂之间的接触。

[0202] 除了表面特征 235 在工艺微通道壁 232 内呈平截头凹陷形状外,图 40 所示重复单元 201E 与图 39 所示重复单元 201D 相似。

[0203] 除了图 41 所示表面特征 235 在工艺微通道壁 232 内呈矩形凹陷形状外,图 41 所示重复单元 201F 与图 39 所示重复单元 201D 相似。

[0204] 图 42、图 43 和图 44 所示表示工艺微通道 210 的内壁 232,所述内壁提供了不同形状的表面特征。图 42 所示表面特征是凹陷物或来自工艺微通道壁 232 呈叶片状的凸起物。图 43 所示表面特征是凹陷物或来自工艺微通道壁 232 呈翅片的凸起物。图 44 所示表面特征是角矩形凹陷物或来自工艺微通道壁 232 的凸起物。

[0205] 图 45 所示表示各种不同设计的表面特征 235。图 45 所示每个表面特征 235 可以是凹陷物或来自工艺微通道壁 232 的凸起物。

[0206] 图 48 所示重复单元 210G 包含工艺微通道 210 和热交换通道 295。除了重复单元 201G 包括热交换通道 295 外,这个重复单元与图 32 所示重复单元 210A 相似。热交换流体在热交换通道 295 内的流动方向相对于工艺流体在工艺微通道 210 内的流动方向可以是并流或逆流。

[0207] 图 49 表示包含工艺微通道 210 和多个热交换通道 296 的重复单元 201H 的示意图。工艺微通道 210 含有包含负载在载体 400A 上的催化剂的反应区。热交换流体在热交换通道 295 内的流动方向相对于工艺流体在工艺微通道内的流动方向是错流。

[0208] 图 50 表示含有两个相邻工艺微通道 210 和工艺微通道 210a 以及多个热交换通道 296 的重复单元的示意图。工艺微通道 210 含有包含负载在载体 400A 上的催化剂的反应区。热交换通道 296 相邻微通道 210 并与工艺微通道 210a 热接触。热交换流体在热交换通道 296 内的流动方向相对于工艺流体在工艺微通道 210 和 210a 内的流动方向是错流。

[0209] 除了重复单元 201J 包括在靠近工艺通道出口处的附加热交换通道 296a 外,图 51 表示重复单元 201J 与图 49 所示重复单元 201H 相似的示意图。这些附加热交换通道用以提供额外的加热或冷却。

[0210] 图 52 表示重复单元 202D 的示意图,重复单元 202D 包含工艺微通道 210、分段加入通道 280 和多个热交换通道 296。工艺微通道 210 包含含有负载在载体 400A 上的催化剂的反应区。分段加入通道 280 和工艺微通道 210 有共壁,有孔部分 290 位于共壁上。含有乙苯的进料组成按箭头 220 所示的方向流过工艺微通道。含有氧气的分段加入原料物流从分段加入通道 280 经有孔部分 290 进入工艺微通道 210,在工艺微通道 210 内与原料组分接触、混合。氧气和乙苯在催化剂存在条件下反应生成苯乙烯。热交换流体在热交换通道 296 内流动,其流动方向相对于在工艺微通道 210 内工艺流体的流动方向是错流。

[0211] 图 53 表示重复单元 202E 的示意图,除了重复单元 202E 含有相邻两套工艺微通道、分段加入通道和有孔部分外,图 53 所示重复单元 202E 与图 52 所示重复单元 202D 相似。这两套中的一套与热交换通道 296 相邻,而另一套与热交换通道 296 热接触。

[0212] 包括工艺微通道、可选择的分段加入通道、热交换通道以及任何工艺集管、工艺底管、热交换集管或热交换底管,和结构壁板或垫片的微通道反应器核心 110 可由能提供

足够强度、尺寸稳定性和传热特性以使本发明工艺实施的任何材料制成。这些材料包括钢、铝、钛、镍、铂、铑、铜、铬、黄铜或其前述任何金属的合金、聚合物（如热固树脂）、陶瓷、玻璃、含有一种或多种聚合物的成分（如热固树脂）和纤维玻璃、石英、硅、或其中两种或多种物质的组合物。

[0213] 微通道反应器核心部分 110 可采用已知技术制造, 这些已知技术包括电火花加工、传统加工、激光切割、光化学加工、电化学加工、制模、水射流、冲压、蚀刻（如化学、光化学或等离子蚀刻）及上述工艺的组合工艺。

[0214] 微通道反应核心 110 可通过移除作为流路的一部分而生成层或片来构成。可通过扩散粘结、激光焊接、扩散硬纤焊以及类似工艺组成叠片以形成集成装置。采用片或薄片与部分片或板的组合可形成微通道反应核心 110。采用这种工艺, 将板或部分片组合在一起以减少所需材料的量可以形成通道或空的区域。

[0215] 在一个实施方式中, 采用下列组成制造微通道反应器核心 110 的子部分或模块: 一个周边密封和为工艺流动开口的顶部 / 底部的基片部件和一个热交换部件。基片部件和换热部件可以接合（焊接、粘合、熔接等）以形成无泄漏的操作装置。可以挤压热交换部件。基片部件和换热部件可以由塑料、金属或上述提及的其它材料制成。

[0216] 在一个实施方式中, 微通道反应器核心 110 由包含碾压或扩散粘结垫片的工艺制造, 所述的垫片由任何上述提及的材料（如金属、塑料或陶瓷）制成, 该工艺使每层的通道和开口都有限定的几何构形用以传输流体。当生成个体层以后, 可插入微槽承载板和 / 或复合承载结构, 将所需催化剂或吸收介质应用于微槽承载板和 / 或复合承载结构。将承载板插入到所需的工艺微通道之前, 将催化剂或吸收介质应用于微槽承载板和 / 或复合承载结构。然后按规定的顺序将层堆叠构成叠片。这些层可以并排堆叠也可以一个堆叠在另一个之上。然后堆叠好的层被扩散粘结在一起, 以防止流体泄漏进或泄漏出微通道反应器或微通道分离器。粘结后, 将设备修整到最终的尺寸并准备管线和歧管的安装。

[0217] 特征创建的工艺包括: 光化学蚀刻、碾压、钻孔、电火花加工、激光切割和冲压。大批量制造的有效工艺是冲压。在冲压过程中, 要尤其注意使材料的变形最小化, 在堆叠过程中应该控制的因素是维持通道几何密封公差。防止变形、保持垫片的对齐并确保层按正确的顺序堆叠。

[0218] 采用扩散工艺使层粘结。在这个工艺过程中, 为达到所需的粘结质量, 金属层要在精确的时间段内承受升高的温度和增大的压力。这些参数的选择需要模型和试验确认, 以寻找在金属层之间使晶粒充分生长的粘结条件。

[0219] 粘结后的下一步是加工这个设备。可以采用包括以下许多工艺: 具有高速切割机的传统碾压技术, 以及高度修复电火花加工技术。经历后粘结加工操作的全尺寸粘结微通道反应器或微通道分离器单元或子单元可包含几十、几百或几千个垫片。

[0220] 微通道反应器 100 具有适当的歧管、阀门、管线等以控制工艺流体的流动和热交换流体的流动。这些没有在图中示出, 但是容易由所属领域的技术人员得知。

[0221] 分段加入通道 280 和分段加入通道 280A 可以是微通道或具有更大的尺寸。工艺微通道 210 和分段加入通道 280 可以有任何形状的横截面, 例如正方形、矩形、圆形、半圆形等。每个工艺微通道 210 和分段加入通道 280 和 280A 内部高度或间隙可达 10mm, 和在一个实施方式中可达约 6mm, 和在一个实施方式中可达约 4mm, 和在一个实施方式中可达约 2mm。

在一实施方式中高度或间隙在约 0.05mm 至约 10mm 范围内,和在一实施方式中高度或间隙在约 0.05mm 至约 6mm 范围内,和在一个实施方式中高度或间隙在约 0.05mm 至约 4mm 范围内,和在一个实施方式中高度或间隙在约 0.05mm 至 2mm 范围内。每个工艺微通道 210 和分段加入通道 280 和 280A 的宽度可以是任何尺寸,例如可达约 3m,和在一个实施方式中在约 0.01m 至约 3m 的范围内,和在一实施方式中在约 0.1m 至约 3m 的范围内。每个工艺微通道 210 和分段加入通道 280 和 280A 的长度可以是任何尺寸,例如可达约 10m,和在一实施方式中在约 0.1m 至约 10m 的范围内,和在一实施方式中在约 0.2m 至约 10m 的范围内,和在一个实施方式中在约 0.2m 至约 6m 的范围内,在一实施方式中在约 0.2m 至约 3m 的范围内。

[0222] 热交换通道 260、295、296 可以是微通道或具有更大的尺寸。每个热交换通道 260、295、296 可以有任何形状的横截面,例如正方形、矩形、圆形、半圆形等。每个热交换通道 260、295、296 的内部高度或间隙可达约 10mm,和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 10mm 范围内,和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 5mm 范围内,和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 2mm 范围内。每个热交换通道 260、295、296 的宽度可以是任何尺寸,例如可达约 3m。在一实施方式中在约 0.01m 至约 3m 的范围内,和在一实施方式中在约 0.1m 至约 3m 的范围内。每个热交换通道 260、295、296 的长度可以是任何尺寸,例如可达 10m,和在一实施方式中在约 0.1m 至约 10m 的范围内,和在一实施方式中在约 0.2m 至约 6m 的范围内,和在一实施方式中约在 0.2m 至约 3m 的范围内。

[0223] 在一个实施方式中,微通道反应器核心 110 中所用的工艺微通道和热交换通道具有矩形横截面,并且在并排的垂直方向的平面或者水平方向的层叠平面中排列。这些平面以倾斜角度从水平倾斜。这些构造被称为平行板构造。可以采用两种或多种微通道与单个热交换通道的各种组合,或两种或多种热交换通道与单个工艺微通道的组合。这些矩形通道的排列可以容易地布置在用于按比例放大的模块化的紧密单元内。

[0224] 工艺微通道的横截面形状和尺寸可以沿工艺微通道轴向长度方向变化以适应反应流体动力学的变化。例如,如果反应是氧化脱氢反应并且其中一个反应物是过量的,那么反应混合物的流体特性可在反应过程中发生变化。沿着工艺微通道的轴向长度,相对于微通道的横截面,表面特性可用以提供不同的几何构型、模式、角度、深度或尺寸比例以适应这些流体动力学的变化。

[0225] 每个工艺微通道或分段加入通道与紧相邻的热交换通道之间的距离在约 0.05mm 至约 50mm 的范围内,和在一个实施方式中在约 0.1mm 至约 10mm 的范围内,和在一个实施方式中约 0.2mm 至约 2mm 的范围内。

[0226] 本发明涉及一种装置,所述装置包括:一个工艺微通道、一个热交换通道和位于工艺微通道和热交换通道之间的传热壁,所述传热壁包含至少一个热阻层。热阻层位于传热壁的一侧或两侧和/或嵌入传热壁。图 61 所示装置可以在微通道反应 100 中用作重复单元。如图 61 所示,装置也称为重复单元 600,包含工艺微通道 602 和热交换通道 604。传热壁 605 位于工艺微通道 602 和热交换通道 604 之间。工艺微通道 602 包括总体流动区 603 和用以承载催化剂的结构壁 606。如图 61 所示,热阻层 608 嵌入于传热壁 605 内。二者择一或进一步,热阻层 608 可以安装在传热壁 605 的工艺微通道一侧和/或传热壁 605 的热交换通道一侧。热阻层 608 可与结构壁 606(除了没有催化剂)具有相同的构造。通过壁 609 可以将热阻层 608 与工艺微通道 602 的内部分开,通过壁 610 可以将热阻层 608 与

热交换通道 604 的内部分开。图 61 所示仅为工艺微通道 602 的一半。工艺微通道的另一半可包含用于承载催化剂的第二个结构壁。工艺微通道的另一半包含包括第二热阻层 608 的第二传热壁 605。第二热交换通道位于工艺微通道 602 的另一侧。分段加入通道相邻工艺微通道 602。

[0227] 热交换通道 604 可以是微通道或具有更大的尺寸。每个工艺微通道 602 和热交换通道 604 的内部高度或间隙可达约 10mm, 和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 10mm 范围内, 和在一实施方式中高度或间隙在约 0.05mm 至约 5mm 范围内, 和在一实施方式中高度或间隙在约 0.05mm 至约 2mm 范围内。这些通道的每个通道的宽度可以是任何尺寸, 例如可达约 3m, 和在一实施方式中在约 0.01m 至约 3m 的范围内, 和在一个实施方式中在约 0.1m 至约 3m 的范围内。这些通道的每个通道的长度可以是任何尺寸, 例如可达约 10m, 和在一实施方式中在约 0.1m 至约 10m 的范围内, 和在一实施方式中在约 0.2m 至约 6m 的范围内, 和在一实施方式中在约 0.2m 至约 3m 的范围内。传热壁的厚度在约 0.05mm 至约 5mm 范围内, 和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 4mm 的范围内, 和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 3mm 的范围内, 和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 2mm 的范围内, 和在一实施方式中在约 0.05mm 至约 1.5mm 的范围内, 和在一实施方式中在约 0 至约 1mm 的范围内。热阻层 608 的厚度是传热壁 605 厚度的约 1% 至约 99%, 和在一个实施方式中约 1% 至约 80%, 和在一实施方式中约 1% 至约 50%, 和在一实施方式中约 1% 至约 30%, 和在一实施方式中约 1% 至约 20%, 和在一实施方式中约 1% 至约 10%。

[0228] 工艺微通道 602、热交换通道 604、传热壁 605 和热阻层 608 可单独由包括下列物质的材料制成, 如钢、蒙乃尔合金、因科乃尔合金、铝、钛、镍、铜、黄铜、以及前述金属的合金、陶瓷、玻璃、石英、硅、或其中两种或多种的组合物。

[0229] 热阻层 608 的结构和 / 或结构材料可包含任何与传热壁 605 的导热率不同的结构和 / 或结构材料组成。热阻层 608 可包含真空、气态材料、液体和 / 或嵌入传热壁 605 的固体材料。固体材料含有空隙空间、开口和 / 或通孔。热阻层可包含一个或多个可含有空隙空间、开口和 / 或通孔的板或垫片。热阻层可包含在板内形成放入槽或者微槽的一个或者多个板。热阻层可包含一个或多个垫片, 每个垫片均有第一个表面和第二个表面以及在第一个表面和 / 或第二个表面形成的槽或微槽组成。

[0230] 热阻层 608 和 / 或传热壁 605 可包含一个或多个耐热结构的部件。每一个部件包含两个或多个垫片, 这些垫片是一个堆叠在另一个之上, 并有一个或多个空隙空间位于垫片之间。空隙空间包含真空或气体如空气或惰性气体。热阻层 608 和 / 或传热壁 605 可包含任何所需数目的、彼此堆叠的例如为 1 至约 100 个部件, 和在一实施方式中为 1 至约 50 个部件, 和在一实施方式中为 1 至约 20 个部件, 和在一实施方式中为 1 至约 10 个部件, 和在一实施方式中为 1 至约 5 个部件, 和在一实施方式中为 1 至约 3 个部件, 和在一实施方式中为 1 或 2 个部件。

[0231] 结构壁 606 和热阻层 608 由图 59 和图 60 所示多个垫片一个堆叠在另一个之上而构成。用于形成结构壁 606 和热阻层 608 的垫片独立地具有交互模式, 使得当垫片堆叠在一起形成结构壁 606 和 / 或热阻层 608 时, 可以产生孔结构。沿着穿过堆层完全开口的大孔, 交错垫片中开口排列会产生穿过垫片和堆层的固态金属连结以利于快速扩散。从固态金属连结处延伸的横线穿过一些开口的有孔部分会进一步增加内表面积。结构壁 606 和 / 或热

阻层 608 中开口尺寸的变化范围在约 25 μm 至约 500 μm , 和在一个实施方式中在约 50 μm 至约 250 μm 。

[0232] 大量的反应物扩散并在某种程度上流入结构壁 606 的开口有孔结构中。催化剂涂覆在结构壁 606 的部分或全部表面。

[0233] 工艺微通道中的总体流动区 603 可以减少对流动阻力的阻碍并使得反应物扩散到结构壁 606 的开口以接近催化剂。

[0234] 在一个实施方式中, 传热壁 605 可以形成一个工艺微通道 602 的内壁, 和一个或多个垫片位于所述内壁上形成结构壁 606, 该一个或多个垫片含有空隙空间、开口或通孔。催化剂由一个或多个该垫片承载。

[0235] 微通道反应器 100 可包含一个或多个重复单元 600。在一实施方式中, 微通道反应器含有 1 至约 50,000 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 10 至 50,000 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 10 至约 30,000 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 10 至约 10,000 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 10 至约 5000 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 10 至约 2000 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 10 至约 1000 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 1 至约 500 个重复单元 600, 和在一实施方式中, 微通道反应器含有约 1 至约 100 个重复单元 600。

[0236] 如图 77 和图 78 所示多个微通道反应器 100 放置在容器 700 中。如图 77 和图 78, 容器 700 含有 5 个微通道反应器 100。在图 77 和图 78 中标记为微通道反应器 100-1、100-2、100-3、100-4 和 100-5。虽然图中只公开了 5 个微通道反应器 100, 但应当理解为, 容器 700 可以包含任何所需数量的微通道反应器。例如容器 700 含有 1 至约 1000 个微通道反应器 100, 和在一个实施方式中有约 3 至约 500 个微通道反应器 100, 和在一个实施方式中有约 3 至约 250 个微通道反应器 100, 和在一个实施方式中有约 3 至约 150 个微通道反应器 100, 和在一个实施方式中有约 5 至约 50 个微通道反应器 100, 和在一个实施方式中有约 5 至 12 个微通道反应器 100。在一个实施方式中容器 700 含有 1 至约 50 个微通道反应器 100, 和在一个实施方式中有 1 至约 20 个微通道反应器 100。每个微通道反应器含有约 1 至约 50,000 个工艺微通道, 和在一个实施方式中含有约 10 至约 50,000 个工艺微通道, 和在一个实施方式中含有约 10 至约 30,000 个工艺微通道, 在一个实施方式中含有约 10 至约 10,000 个工艺微通道。容器 700 可以是加压容器。容器 700 含有入口 702 和入口 704, 和出口 706 和出口 708。入口 702 与歧管连接, 该歧管为乙苯进料进入微通道反应器 100-1、100-2、100-3、100-4 和 100-5 中的工艺微通道提供通道。入口 704 与歧管连接, 该歧管为热交换流体进入微通道反应器 100-1、100-2、100-3、100-4 和 100-5 中的热交换通道提供通道。出口 706 与歧管连接, 该歧管为产物从微通道反应器 100-1、100-2、100-3、100-4 和 100-5 流出容器 700 提供通道。出口 708 与歧管连接, 该歧管为氧气或氧气源 (如空气) 进入位于微通道反应器 100-1、100-2、100-3、100-4 和 100-5 中的分段加入通道提供通道。容器 700 也包括供热交换流体从微通道反应器 100-1、100-2、100-3、100-4 和 100-5 流出的出口 (图中未示出)。

[0237] 容器 700 由能在操作微通道反应器所需的压力和温度下实现操作的任何合适材料制成。例如, 容器 700 的外壳和顶盖由铸钢制造。法兰、接头和管线由不锈钢或其它合适

的合金制造。容器 700 具有任何所需的尺寸,例如从约 30cm 至约 500cm,和在一实施方式中从约 100cm 至约 300cm。容器 700 的轴向长度可以是任何所需的尺寸,例如,从约 0.5m 至约 50m,和在一实施方式中从约 0.5m 至约 15m,和在一实施方式中从约 1m 至约 10m。

[0238] 如上所述,微通道反应器 100 可包含多个工艺微通道、热交换通道和一个堆叠另一个之上或并排放置的可选择的分段加入通道。图 77 和图 78 所示微通道反应器 100 具有立方块的形状。这些立方块的每个都具有长度、宽度和高度。长度在约 10cm 至约 1000cm 范围内,和在一实施方式中在约 50cm 至约 200cm 范围内。宽度在约 10cm 至约 1000cm 范围内,和在一实施方式中在约 50cm 至约 200cm 范围内。高度在约 10cm 至约 1000cm 范围内,和在一实施方式中在约 50cm 至约 200cm 范围内。

[0239] 在一实施方式中,工艺微通道 210 的反应区 212 具有总体流动路径的特性。术语“总体流动路径”是指工艺微通道内的开放路径(连续的总体流动区域)。连续的总体流动区域允许流体快速流过微通道而没有大的压降。在一实施方式中,总体流动区域中的流体流动是层流。在每一个工艺微通道 210 内的总体流动区域的横截面积为约 0.05mm^2 至约 $10,000\text{mm}^2$,和在一实施方式中约 0.05mm^2 至约 5000mm^2 ,和在一实施方式中约 0.1mm^2 至约 2500mm^2 。总体流动区域可含有工艺微通道横截面积的约 5% 至约 95%,和在一实施方式中约 30% 至约 80%。

[0240] 在本发明一实施方式中,通过限制催化剂所需的扩散通道,可达到相对短的接触时间,预期产物的相对高选择性以及相对低的催化剂失活率。例如,当催化剂以薄层形式位于工程化的载体如金属泡沫上或在工艺微通道壁上时,就可以实现上述目标。这里考虑到了增加的空速。在一实施方式中,采用化学气相沉积来产生催化剂薄层。该薄层的厚度可达约 1 微米,和在一实施方式中约 0.1 微米至约 1 微米,和在一实施方式中约 0.25 微米。通过减少扩散通道,这些薄层可缩短反应物在活性催化剂结构内的时间。这缩短了反应物消耗在催化剂活性部分的时间,结果是提高了对产物的选择性,减少了多余的副产物。不像传统催化剂中催化剂的活性部分被包裹在惰性、低导热率的粘合剂中,这种催化剂分散模式的优点是活性催化剂膜与工程化的结构或工艺微通道密切接触。这样可以促使在微通道反应器中获得高的传热率并且考虑到了温度的闭环控制。这样可采用升温操作(较快的动力学)而没有促进多余副产物的形成,因此产生较高的产率和产量,并延长了催化剂的寿命。

[0241] 在一实施方式中,催化剂可再生。这可通过使再生流体流过工艺微通道 210 与催化剂接触来实现。再生流体可包含氢气或稀释的氢气流。稀释剂包含氮气、氩气、水蒸气、甲烷、二氧化碳,或其中两种或多种的混合物。再生流体中 H_2 的浓度以体积计可达约 100%,和在一实施方式中为约 1% 至约 100%,和在一实施方式中为约 1% 至约 50%。再生流体可从集集管经工艺微通道流向底管,或以相反方向从底管经工艺微通道流向集集管。再生流体温度约为约 20°C 至约 600°C ,和在一个实施方式中为约 20 至约 400°C ,和在一个实施方式中为约 80°C 至约 200°C 。在再生过程中工艺微通道内的压力为约 1 至约 100 个绝对大气压力,和在一实施方式中约 1 至约 10 个绝对大气压力。再生流体在工艺微通道中的停留时间在约 0.001 秒至约 10 秒的范围内,和在一实施方式中为约 0.01 至约 1 秒。

[0242] 在工艺微通道内工艺流体与催化剂的接触时间可达约 100 秒的范围内,和在一实施方式中为约 1 毫秒(ms) 至约 100 秒,和在一实施方式中为约 1ms 至约 50s,和在一实施方式中为约 1ms 至约 25s,和在一实施方式中为约 1ms 至约 10s,和在一实施方式中为约 1ms

至约 1s,和在一实施方式中为约 1ms 至约 500ms,和在一实施方式中为约 1ms 至约 200ms,和在一实施方式中为约 1ms 至约 100ms,和在一实施方式中为约 1ms 至约 50ms,和在一实施方式中为约 1ms 至约 20ms,和在一实施方式中为约 1ms 至约 10ms。在一实施方式中,反应物与以体积计约 50%的稀释剂(如氮气)结合,接触时间可达约 25s,和在一实施方式中达约 10s,和在一实施方案中达约 1s。在一实施方式中,反应物与以体积计约 25%的稀释剂结合,接触时间可达约 50s,和在一实施方式中达约 25s,和在一实施方式中达约 5s。在一实施方式中,反应物与以体积计约 10%的稀释剂(如氮气)结合,接触时间可达约 100s,和在一实施方式中约 50s,和在一实施方式中达约 10s。

[0243] 在工艺微通道内流动的工艺流体的流速在约 0.001lpm 至约 500lpm 范围内,和在一实施方式中在约 0.001lpm 至约 250lpm 范围内,和在一实施方式中在约 0.001lpm 至约 100lpm 范围内,和在一实施方式中在约 0.001lpm 至约 50lpm 范围内,和在一实施方式中在约 0.001lpm 至约 25lpm 范围内,和在一实施方式中在约 0.01lpm 至约 10lpm 范围内。在工艺微通道内流动的流体流速在约 0.01m/s 至约 200m/s 的范围内,和在一实施方式中在约 0.01m/s 至约 75m/s 的范围内,和在一实施方式中在约 0.01m/s 至约 50m/s 的范围内,和在一实施方式中在约 0.01m/s 至约 30m/s 的范围内,和在一实施方式中在约 0.02m/s 至约 20m/s 的范围内。在工艺微通道内流动的流体雷诺数在约 0.0001 至约 100000 的范围内,和在一实施方式中在约 0.001 至约 10000 的范围内。

[0244] 工艺微通道内工艺流体流动的空速(或气时空速(GHSV))至少为 1000hr^{-1} (工艺微通道内每小时每升体积内的标准升进料),和在一实施方式中至少约为 2000hr^{-1} ,和在一实施方式中至少约为 4000hr^{-1} ,和在一实施方式中至少约为 7000hr^{-1} ,和在一实施方式中至少约为 10000hr^{-1} 。空速的范围可约为 1000hr^{-1} 至 500000hr^{-1} ,和在一实施方式中约为 4000hr^{-1} 至 400000hr^{-1} 。工艺微通道的体积包括工艺流体在工艺微通道内以流过或旁流方式流过的所有体积。这个体积可包括放置于微通道内任何微槽承载板内的体积,也包括存在于工艺微通道内任何表面特征内的体积。

[0245] 本发明工艺中热交换处理提供了乙苯转化率和苯乙烯选择性的有益控制。使热交换通道适应于热交换流体在热交换通道内的流动方向,使其流动方向与工艺微通道和/或分段加入通道内流体的流动方向形成并流,所述工艺微通道和/或分段加入通道与热交换通道相邻或热接触。二者择一地,热交换流体在热交换通道内的流动方向与工艺微通道和/或分段加入通道内流体的流动方向形成逆流。二者择一地,热交换通道相对于工艺微通道和/或分段加入通道确定方向,以提供热交换流体流动的方向相对于工艺微通道和/或分段加入通道内的流体流动方向为对流。热交换通道具有蛇形构造以提供错流和并流或逆流的组合。

[0246] 热交换流体可以是任何流体。这些流体包括:空气、水蒸气、液态水、气态氮、液态氮、包括惰性气体的其它气体、一氧化碳、二氧化碳,油如矿物油,气态烃、液态烃以及热交换流体诸如从 Dow-Union Carbide 可得到的道氏热载体 A(Dowtherm) 和导热油。热交换流体包括一种或多种每摩尔含有 1 至 5 个碳原子的有机化合物如二氯甲烷、氟氯甲烷(如二氯二氟甲烷)、包括每摩尔含有 1 至 5 个碳原子的烃类(如甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丁烷、戊烷等),或其中两种或多种的混合物。

[0247] 热交换流体包括进料组成、分段加入原料物流和/或产物。这可提供工艺预

加热,冷却和 / 或工艺总热效率的增加。

[0248] 在一实施方式中,热交换通道包括在其中进行吸热或放热过程的工艺通道。这些换热工艺通道可以是微通道。在热交换通道中进行吸热过程的例子有蒸气重整和脱氢反应。在热交换通道中进行放热过程的例子包括水 - 气转换反应、甲醇合成反应以及氨合成反应。

[0249] 在一实施方式中,热交换流体在热交换通道中经历相变的过程。该相变提供了超出对流加热或冷却所提供的对工艺微通道和 / 或第二反应物流通道额外的供热或取热。这种相变的实施例是经历沸腾的油或水。在一实施方式中,沸腾的相变流体的蒸发质量分数可达约 100%,和在一实施方式中约 75%,和在一实施方式中约 50%,和在一实施方式中为约 1%至约 50%。

[0250] 在热交换通道的上游或通道内采用被动结构(如障碍物)、节流板和 / 或机械装置可控制每个独立热交换通道内的压力。通过控制每个热交换通道内的压力,每个热交换通道内的温度也得到控制。被动结构(如障碍物)、节流板和 / 或机械装置可以使每个热交换流体较高的入口压力下降到所期望的热交换微通道的压力。控制每个热交换通道内的温度,使与热交换通道热接触的工艺微通道的温度得到控制。因此,例如,在与工艺微通道热接触的热交换通道内使用规定的压力,就可以使每个工艺微通道在所需的温度下进行操作。这为每个工艺微通道提供了精确的控制温度的优点。对每个工艺微通道精确控制温度的应用提供了修正温度分布和反应过程所需能量整体下降的优越性。

[0251] 在微通道反应器中热交换的热通量为微通道反应器中每平方厘米传热壁表面积约 $0.01\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $500\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $0.01\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $250\text{W}/\text{cm}^2$ 。热通量的范围可在约 $0.01\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $125\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 至 $50\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 。热通量的范围可在约 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $500\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $250\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $100\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $50\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $25\text{W}/\text{cm}^2$,和在一实施方式中为约 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 至约 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 。

[0252] 在一实施方式中,进入微通道反应器的反应物流温度与排出微通道反应器的产物温度的温差在约 200°C 之内,和在一实施方式中在约 100°C 之内,和在一实施方式中在约 50°C 之内,和在一实施方式中在约 20°C 之内。

[0253] 在与工艺微通道和 / 或分段加入通道热接触或相邻的热交换通道之间使用控制热交换,可以实现工艺微通道和 / 或分段加入通道均匀的温度分布。与传统的加工设备如混合槽相比,这以更快速度提供了更均匀热交换的可能性。对于使用多个工艺微通道和 / 或分段加入通道的微通道反应器来说,在沿工艺微通道长度方向至少一个同一位置上,工艺微通道和 / 或分段加入通道之间的温差可小于约 5°C ,和在一实施方式中小于约 2°C ,和在一实施方式中小于约 1°C 。

[0254] 与工艺微通道和 / 或分段加入通道中任何一个热接触或相邻的热交换通道沿这些通道长度方向可采用解析温度区,例如,在一实施方式中,在工艺微通道入口附近的第一区温度可维持在高于或低于工艺微通道末端附近的第二区的第二温度。可将冷却区或淬火区并入工艺微通道以冷却产物。考虑到沿工艺微通道和 / 或分段加入通道长度方向的修正热分布,进行热分布的多种组合是可能的,这包括在工艺微通道中的反应区之前和 / 或之

后的的加热区或冷却区加热或冷却反应物和 / 或产物的可能性。

[0255] 进入热交换通道的热交换流体的温度范围约 50℃至 650℃,和在一实施方式中约 150℃至约 600℃,和在一实施方式中约 250℃至约 500℃。流出热交换通道的热交换流体温度范围为约 100℃至约 700℃,和在一实施方式中约 200℃至约 650℃,和在一实施方式中约 300℃至约 550℃。热交换流体在热交换通道中的停留时间约为 5ms 至约 1min,和在一个实施方式中为约 20ms 至约 1min,和在一个实施方式中为约 50ms 至约 1min,和在一个实施方式中为约 100ms 至约 1min。当热交换流体流过热交换通道时,热交换流体的压降可达约 1atm/m,和在一个实施方式中约 0.5atm/m,和在一个实施方式中约 0.1atm/m,和在一个实施方式中约 0.01atm/m 至约 1atm/m。热交换流体可以是蒸气、液体、或蒸气和液体的混合物的形式。流过热交换通道的蒸气流动雷诺数在约 10 至约 5000 范围内,和在一实施方式中在约 100 至约 3000 的范围内。流过热交换通道的液体流动雷诺数在约 10 至约 10000 范围内,和在一实施方式中在约 100 至约 5000 的范围内。

[0256] 进入微通道反应器核心 110 的反应物温度可达约 600℃,和在一个实施方式中在约 150℃至约 600℃范围内,在一个实施方式中在约 250℃至约 550℃范围内。

[0257] 用于脱氢反应工艺的工艺微通道内温度范围在约 650℃至约 900℃,在一个实施方式中在约 700℃至约 850℃范围内。用于氧化脱氢反应工艺的工艺微通道内温度范围在约 250℃至约 650℃,在一个实施方式中在约 350℃至约 550℃范围内,在一个实施方式中在约 400℃至约 500℃范围内。

[0258] 流出微通道反应器核心 110 的产物温度可达约 650℃的范围,和在一个实施方式中在约 150℃至约 650℃范围内,和在一个实施方式中在约 200℃至约 600℃范围内,和在一个实施方式中在约 250℃至约 550℃范围内。

[0259] 工艺微通道内的压力可达约 50 个绝对大气压力,和在一个实施方式中可达约 40 个绝对大气压力,和在一个实施方式中可达约 30 个绝对大气压力。在一个实施方式中压力范围为约 1 至约 50 个绝对大气压力,和在一实施方式中约 10 至约 40 大气压力,和在一实施方式中约 20 至约 30 大气压力。

[0260] 当工艺流体在工艺微通道中流动时,工艺流体的压降在工艺微通道长度上每米可达约 5 个大气压 (atm/m) 的范围,在一个实施方式中约 1atm/m,在一个实施方式中约 0.1atm/m。

[0261] 流过有孔部分的分段加入原料物流的压降可达约 0.1atm 的范围,和在一个实施方式中为约 0.001atm 至约 0.1atm,和在一个实施方式中为约 0.001atm 至约 0.05atm,和在一个实施方式中为约 0.001atm 至约 0.005atm。流过工艺微通道的反应物和产物可以是蒸气、液体、或蒸气和液体的混合物的形式。流过工艺微通道的蒸气流动雷诺数在约 10 至约 10000 范围内,和在一实施方式中在约 100 至约 3000。流过工艺微通道的液体流动雷诺数在约 10 至约 10000,和在一实施方式中在约 100 至约 3000。

[0262] 乙苯转化率每次循环可在约 25%或更高范围内,和在一实施方式中可在约 50%或更高范围内,和在一个实施方式中为约 25%至约 100%,和在一个实施方式中每次循环转化率为约 50%至约 100%,和在一实施方案中,转化率至少约 70%。

[0263] 若使用氧,氧的转化率在每次循环约 40%或更高的范围,和在一实施方式中为每次循环约 40%至 100%。

[0264] 苯乙烯转化率在约 20% 或更高范围内, 和在一实施方式中在约 50% 或更高范围内, 和在一个实施方式中在约 50% 至约 99%。

[0265] 苯乙烯选择性至少为约 50%, 和在一个实施方式中至少为约 80%, 和在一个实施方式中至少为约 90%, 和在一个实施方式中至少为约 95%, 和在一个实施方式中为约 50% 至约 99%, 和在一个实施方式中为约 80% 至约 99%, 和在一个实施方式中约为 95% 至约 99%。

[0266] 在接触时间少于约 10s、进料组分中含有以体积计小于约 50% 的稀释剂 (如氮气)、在至少约 24 小时条件下, 苯乙烯的产率达到至少约 20% 而苯乙烯产率的变化范围小于约 20% 是可能的。在接触时间少于约 10s、进料组分中含有以体积计小于约 50% 的稀释剂 (如氮气)、至少约 24 小时条件下, 达到至少约 35% 的苯乙烯转化率而苯乙烯产率的变化范围小于约 20% 是可能的, 在一个实施方式中, 苯乙烯的产率达到至少 50%, 在一个实施方式中, 苯乙烯的产率达到至少 75%。在这些实施方式中的其中一个中, 接触时间少于约 5s, 和在一实施方式中接触时间少于约 2s, 和在一实施方式中接触时间少于约 1s。。在这些实施方式中的其中一个中, 进料组分中含有以体积计少于约 25% 的稀释剂, 和在一实施方式中含有以体积计少于约 10% 的稀释剂。

[0267] 采用本发明工艺, 以每克催化剂每小时至少约 500ml 的速率生成苯乙烯是可能的, 和在一实施方式中, 每克催化剂每小时至少约 750ml, 和在一实施方式中, 每克催化剂每小时至少约 900ml 在一实施方式中, 每克催化剂每小时至少约 1000ml。

[0268] 在至少约 24 小时里, 有可能达到至少约 20% 的苯乙烯产率而苯乙烯产率变化少于约 20%, 其中以每克催化剂每小时至少约 500ml 的速率生成苯乙烯。在这些实施方式的其中一个实施方式中, 苯乙烯产率至少约为 35%, 和在一个实施方式中至少约为 50%, 和在一个实施方式中至少约为 75%。在这些实施方式的其中一个实施方式中, 苯乙烯的生成速率每克催化剂每小时至少约 750ml, 和在一个实施方式中, 每克催化剂每小时至少约 900ml, 和在一实施方式中, 每克催化剂每小时至少约 1000ml。

[0269] 实施例 1

[0270] 采用溶胶-凝胶法制备 0.7% K_2O -15% MoO_3/SiO_2-TiO_2 催化剂。20.0g 四乙基正硅酸盐和 27.29g 异丙氧化钛溶解于 200ml 异丙醇溶液中并搅拌。在另一个烧杯中, 2.93g 钼酸铵溶解在 13.65g H_2O 中, 并加入 0.30g 45% KOH 溶液。将其水溶液逐滴加入乙醇溶液中 (1ml/min)。当所有的其水溶液都加入后, 产生的凝胶多搅拌 15min。将凝胶在 110°C 干燥一整夜, 并在 550°C 焙烧 5 小时。将催化剂粉碎并筛分到 60-100 目。

[0271] 将催化剂 (0.4g) 装填在外径 (O. D.) 为 0.2 英寸 (0.635cm) 的石英管反应器内。反应器体积为 0.3ml。含有以体积计 9.9% 乙苯、以体积计 5% O_2 和以体积计 85.1% 氮气的进料气体组成进入反应器。进料气体流率为 180ml/min。基于反应器体积, 接触时间为 0.1s。工艺运转 3 小时没有明显的催化剂失活。操作压力为大气压力。基于反应器体积的 GHSV 为 $36000hr^{-1}$ 。基于催化剂的 GHSV 为 27000ml/g-cat/hour。基于催化剂, 乙苯的 GHSV 为 2670ml/g-cat/hour。采用 GC 分析产物。500°C 时, 乙苯转化率可达 43%, 苯乙烯选择性可达 91%, 苯乙烯产率为 39%, 苯乙烯产率为 1041ml/g-cat/hour, O_2 转化率为 98%。

[0272] 实施例 2

[0273] 采用溶胶-凝胶法制备 0.7% K_2O -18% V_2O_5/SiO_2-ZrO_2 催化剂。7.05g 2,4-戊二酸

钒(III)溶解于60℃、200ml异丁醇溶液中并搅拌。冷却后,室温下加入19.97g正丁醇锆并搅拌,随后加入1.5g正丁氧基硅烷。在另一只烧杯中,0.19g 45% KOH溶液与6.63g H₂O混合。其水溶液逐滴加入乙醇溶液中(1ml/min)。当所有的其水溶液都加入后,产生的凝胶多搅拌15min。将凝胶在110℃干燥一整夜,并在550℃焙烧5小时。将催化剂粉碎并筛分到60-100目。

[0274] 将催化剂(0.5g)装填在与实施例1相同的石英管反应器内。进料气体组分含有以体积计9.9%乙苯、以体积计5% O₂和以体积计85.1%氮气。接触时间为0.1s。工艺运转3小时没有明显的催化剂失活。操作压力为大气压力。采用GC分析产物。450℃时,乙苯转化率可达36%,苯乙烯选择性可达89%,苯乙烯产率为32%,O₂转化率为96%。

[0275] 实施例3

[0276] 采用溶胶-凝胶法制备Mg_{0.99}Mo_{0.99}催化剂。16.00g二(2,4-戊二酸)氧化钼(VI)溶解在200ml甲氧基乙醇溶液。加入5.56g乙醇镁并搅拌。随后将14.13g 2.5mol/L NH₄OH溶液逐滴加入到混合物中。产生的凝胶在110℃干燥5小时,然后在550℃焙烧12小时。将催化剂粉碎并筛分到60-100目。

[0277] 将催化剂(0.3g)装填与例1相同的石英管反应器内。进料气体组分含有以体积计9.9%乙苯、以体积计5% O₂和以体积计85.1%氮气。接触时间为0.1s。工艺运转4小时没有明显的催化剂失活。操作压力为大气压力。采用GC分析产物。500℃时,乙苯转化率可达29%,苯乙烯选择性可达88%,苯乙烯产率为26%,O₂转化率为78%。

[0278] 实施例4

[0279] 采用共沉淀法制备中孔V-Mg-O_x(18% V₂O₅)催化剂。6.97g 2,4-戊二酸钒(III)溶解在70℃、200ml异丁醇溶液中并搅拌。在另一只烧杯中,将19.59g MgCl₂和9.03g氯化十六碳烷基三甲铵溶解于200ml H₂O中。将钒溶液加入到MgCl₂溶液中。将混合物加热到92-95℃。用5mol/L NH₃·H₂O将pH值调至9,然后用45wt% KOH溶液将pH值调至10。在92-95℃温度下恒温2小时。随后,将浆液冷却到室温并老化整夜。过滤混合物,并用水将固体清洗三遍。在110℃温度下干燥一整夜,样品在550℃焙烧4小时。将催化剂粉碎并筛分到60-100目。

[0280] 将催化剂(0.2g)装填与例1相同的石英管反应器内。进料气体组分含有以体积计9.9%乙苯、以体积计5% O₂和以体积计85.1%氮气。接触时间为0.1s。工艺运转4小时没有明显的催化剂失活。操作压力为大气压力。采用GC分析产物。550℃时,乙苯转化率可达36%,苯乙烯选择性可达89%,苯乙烯产率为32%,O₂转化率为98%。

[0281] 实施例5

[0282] 采用离子交换法制备V₂Mo₆O₂₆/MgO催化剂。将1.66g KVO₃和8.57gK₂MoO₄溶解于300ml H₂O中。用HCl溶液将pH值调至5.5。放置5天后,将1.45g MgO粉末加入到溶液中并在室温下搅拌1天。过滤混合物,并将用水将固体清洗三遍。在110℃下干燥一整夜,样品在500℃焙烧5小时。将催化剂粉碎并筛分到60-100目。

[0283] 将催化剂(0.16g)装填与例1相同的石英管反应器内。进料气体组分含有以体积计9.9%乙苯、以体积计5% O₂和以体积计85.1%氮气。接触时间为0.1s。工艺运转5小时没有明显的催化剂失活。操作压力为大气压力。采用GC分析产物。550℃时,乙苯转化率可达25%,苯乙烯选择性可达82%,苯乙烯产率为21%,O₂转化率为97%。

[0284] 实施例 6

[0285] 采用溶胶-凝胶法制备 0.7% K₂O-15% MoO₃/SiO₂-TiO₂ 催化剂。将 20.0g 四乙基正硅酸盐和 27.29g 异丙氧化钛溶解于 200ml 异丙醇溶液中并搅拌。在另一个烧杯中,将 2.93g 钼酸铵溶解于 13.65g H₂O 中,并加入 0.30g45% KOH 溶液。其水溶液逐滴加入乙醇溶液中 (1ml/min)。当所有的其水溶液都加入后,产生的凝胶需多搅拌 15min。将凝胶在 110℃ 干燥一整夜,并在 550℃ 焙烧 5 小时。将催化剂粉碎并筛分到 60-100 目。

[0286] 在广口瓶中将催化剂 (5g) 与 45g H₂O 和 95g、6-mm 的 ZrO₂ 珠混合。将混合物球磨 3 天。得到的浆液 (10wt%) 用 H₂O 稀释至 2.5wt%。浆液中平均粒径为约 1 μm。用吸液管将浆液滴加到图 36 所示的微槽承载板上,在 120℃ 下干燥 1 小时。微槽承载板由不锈钢 304 制成。微槽承载板具有长 2.5 英寸 (6.350cm),宽 0.500 英寸 (1.27cm) 和厚度 0.002 英寸 (50.8 μm)。微槽承载板中微槽的宽度 0.007 英寸 (178 μm)。微槽间距为 0.007 英寸 (178 μm)。重复 12 次涂覆步骤。涂覆催化剂的微槽承载板然后在 500℃ 焙烧 1 小时。催化剂负载量为 28.8mg。图 37 所示是涂覆催化剂的微槽承载板的缩影照片 (50X)。

[0287] 将涂覆催化剂的微槽承载板焊接在图 38 所示的微通道设备中。由 FeCrAlY 制造微通道设备具有 0.039ml 的内部体积。

[0288] 含有 18.8% 乙苯、81.2% 空气的进料气体组成进入微通道设备。原料气体流率为 2.93ml/min。乙苯与氧气摩尔比为 1.1。基于反应器体积的接触时间为 0.8s。工艺运转 96 小时没有明显的催化剂失活。操作压力为大气压力。基于反应器体积的 GHSV 为 4508hr⁻¹。基于催化剂的 GHSV 为 6104ml/g-cat/hour。乙苯的 GHSV 为 1148ml/g-cat/hour。采用 GC 分析产物。在平均温度 412℃ 时,乙苯转化率可达 86%,苯乙烯选择性可达 94%,苯乙烯产率为 81%,苯乙烯产率为 930ml/g-cat/hour, O₂ 转化率为 98%。

[0289] 实施例 1-6 的结果总结在表 1 中。对于实施例 1-5 的每个例子来说,原料流中含有以体积计 9.9% 乙苯、以体积计 5% O₂ 和以体积计 85.1% 氮气。对于实施例 6 来说,原料流含有以体积计 18.8% 乙苯、以体积计 17.1% 氧气和以体积计 64.1% 氮气。

[0290] 表 1

[0291]

实施 例	催化剂	T(°C)	EB 转化率 (%)	O ₂ 转化率 (%)	苯乙烯选择性 (%)	苯乙烯产率 (%)	接触时间 (h)
1	0.7% K ₂ O-15% MoO ₃ /SiO ₂ -TiO ₂	450	38	91	90	34	3
		500	43	98	91	39	
2	0.7% K ₂ O-18% V ₂ O ₅ /SiO ₂ -ZrO ₂	450	36	96	89	32	3
3	Mg _{0.99} MoO _{3.99}	500	29	78	88	26	4
4	中孔 V-Mg-O ₂ (18% V ₂ O ₅)	550	36	98	89	32	4
5	V ₂ Mo ₆ O ₂₆ /MgO	550	25	97	82	21	5
6	0.7% K ₂ O-15% MoO ₃ /SiO ₂ -TiO ₂ 涂覆在微槽承载板上	412	86	98	94	81	96

[0292] 表 2 是实施例 1 和实施例 6 结果的比较。

[0293] 表 2

[0294]

	实施例 1	实施例 6
催化剂重量 (g)	0.4	0.0288
反应器体积 (ml)	0.3	0.039
总进料气体流率 (ml/min)	180	2.93
EB 转化率 (%)	9.89	18.80

[0295]

基于反应器体积的接触时间 (s)	0.10	0.80
基于反应器体积的 GHSV (1/h)	36000	4508
基于催化剂用量的 GHSV (ml/g-cat/h)	27000	6104
基于催化剂用量的 EB GHSV (ml/g-cat/h)	2670	1148
苯乙烯产率 (%)	39	81
苯乙烯产率 (ml/g-cat/h)	1041	930
比值 (微槽催化剂 / 粉末催化剂)		0.9

[0296] 实施例 1 和实施例 6 表明在低温 (412°C 对 450–500°C) 下可以得到较高的乙苯转化率。实施例 1 和实施例 6 的对比表明使用实施例 6 中负载于微槽承载板上的催化剂可以得到更高的苯乙烯单次通过产率 (81% 对 39%)。

[0297] 实施例 7

[0298] 制备微槽试验反应器 #1 和 #2。反应器包括入口管、出口管、集管、底管、主体盖板、主体垫板和微槽组件。入口管和出口管被焊接在每个设备的集管和底管上。每根管是长为 3 英寸 (7.62cm)、管壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)、外径为 1/8 英寸 (0.318cm) 的 SS316 管。顶盖和底座由 SS316 棒料采用传统加工工艺制造,外部尺寸是 0.820 英寸 × 0.375 英寸 × 0.375 英寸 (2.08 × 0.953 × 0.953cm)。每个 0.375 英寸 × 0.820 英寸 (0.953 × 2.08cm) 面的每个 0.375 英寸 (0.953cm) 长边上有一个 45° 0.020 英寸 (0.0508cm) 的斜面。这个面是部件的“顶部”。在 0.375 英寸 × 0.820 英寸 (0.953 × 2.08cm) 面的一个中,切割有一个深为 0.180 英寸 (0.457cm)、长为 0.520 英寸 (1.32cm)、宽为 0.069 英寸 (0.175cm) 的槽 (与顶面成直角) 使得槽的长轴位于距部件的底面 0.227 英寸 (0.577cm) 处,宽缝的短轴位于距部件的 0.375 英寸 (0.953cm) 长边的 0.410 英寸 (1.04cm) 处。槽的底和四周被封住。在背面,槽有被钻入 0.069 英寸 (0.175cm) 的通孔,在该通孔深为 0.125 英寸 (0.318cm) 处具有 0.125 英寸 (0.318cm) 的沉孔。通孔位于槽的中心。

[0299] 工艺微通道具有如图 38 所述的形状,并装配有主体盖板 (如图 38 的右边)、主体

垫板和微槽组件。微槽组件包括图 35 至图 38 所述的两个微槽承载板。微槽承载板是一个堆叠在另一个之上。微槽组件粘接在主体垫板上。主体盖板和主体垫板由 FeCrAlY 板制造的。垫板的整体尺寸是 3.900 英寸 (9.91cm) × 0.750 英寸 (1.91cm)，厚度为 0.190 英寸 (0.483cm)。在截面图中，零件具有宽为 0.502 英寸 (1.275cm) 中心凸起的凸榫，该凸榫延伸整个设备长度。

[0300] 将 0.124 英寸 (0.315cm) 的材料从凸榫任一侧去除 0.074 英寸 (0.188cm) 的一个深度，就可形成凸榫。在图 56 左下面所示的任一侧的 0.030 英寸 (0.076cm) 45° 的斜面给出了所形成的台阶边缘。主体盖板的整体尺寸是 3.900 英寸 (9.91cm) × 0.750 英寸 (1.91cm)，厚度为 0.190 英寸 (0.483cm)。如图 57 所示，沿着部件的整个长度，深槽被切下 0.505 英寸 (1.283cm) 宽、0.080 英寸 (0.203cm) 深的中心部分。如图 38 所示，沿着深槽的中心剩下 0.030 英寸 (0.076cm) 宽、0.002 英寸 (50.8 μm) 的肋片。相邻槽的零件的外边缘有一个 0.030 英寸 (0.076cm) 呈 45° 的斜面。主体盖板和主体垫板上的斜面在组装后紧密配合以提供密封焊接的凹槽。主体盖板和主体垫板被公差和制造以提供摩擦配合使旁流最小化。

[0301] 采用光化学加工工艺用 0.002 英寸 (50.8 μm) 厚的不锈钢制造微槽承载板。每个板具有 2.500 英寸 (6.35cm) 的长、0.500 英寸 (1.27cm) 的宽。微槽彼此平行，宽为 0.007 英寸 (178 μm)，相邻的槽被 0.007 英寸 (178 μm) 的基料分开。微槽与中心线（微槽承载板的长轴线）形成 20° 角度。微槽起始于距板测量长度为 0.500 英寸 (1.27cm) 的边约 0.030 英寸 (0.076cm) 处，每个独立的微槽终止于距板的长边 (2.500 英寸或 6.35cm) 约 0.007 英寸 (178 μm) 处（见图 35 和图 36）。大的中心肋片 (0.064 英寸或 1.63cm) 位于微槽承载板长度的一半处。微槽组件是由一个堆叠另一个之上的两个承载板组成。交替微槽的角度方向以产生如图 30 和图 31 所示类似格子的结构。用异丙醇（借助定位并保持平滑）饱和微槽组件，再点焊至主体垫板上形成一个组件，焊点位于较大中心肋片的前沿、后缘和中部，如 38 的左边所示。微槽组件根据轴线和两侧的尺寸，定位于主体垫板的中心。用精制的金刚石磨刀将微槽承载板任何的凸出部分除去。一旦完成设备组装，它就是一个具有 0.006 英寸 (152 μm) 入口和出口间隙，约 0.503 英寸 (1.28cm) 宽和 3.900 英寸 (9.91cm) 长的微通道。含有微槽承载板的一部分通道中，间隙可减小至 0.002 英寸 (50.8 μm) 微槽承载板所占通道的余度。主流路径穿过 0.002 英寸 (50.8 μm) 的通道，该通道位于两个微槽承载板的 0.004 英寸 (102 μm) 组件的上方。

[0302] 微槽组件和主体盖板先用含有异丙醇的超声波清洗器内清洗，再用 20% 硝酸清洗，和再用去离子水清洗。每个清洗步骤都要在 90% 输出功率下清洗 30min。浴槽温度为 25°C。清洗干净的零件在停滞空气条件下以每分钟 3.5°C 的速率加热到 650°C，和恒定温度 10 小时。

[0303] 制备实施例 6 所述的催化剂并采用实施例 6 所述的步骤将催化剂涂覆在催化剂组件。制造的微通道反应器指定为微槽试验反应器 #2。

[0304] 将主体盖板安装在主体垫板上，使用缝焊密封设备以形成微通道反应器的主体组件。将各自的入口管和出口管焊接在集管和底管，再将集管和底管焊接在主体组件上使得集管或底管上的槽与主体组件形成的通道排成直线，如图 58 所示。用于微通道反应器的试验装置如图 54 所示。

[0305] 如图 54 所示，用配有脉冲缓冲器的 HPLC 活塞泵以 0.10ml/min 的速率，将乙苯

(EB) 泵送到微通道蒸发器中。乙苯与空气流混合之前,加热、蒸发并过热到 200℃。用流量控制器将空气加入到系统内。空气在与乙苯物流混合前,用包裹在进料管外侧的电加热带预加热。管线表面温度维持在 200℃。空气流的总进料速率范围在 42-87SCCM,得出乙苯与氧气的摩尔比范围在自 2.1 至 1.0。

[0306] 乙苯和氧气的混合原料流在到达孔和分离区之前要流过一个 200 目的筛子。所有的管线和孔要用电加热带加热,并维持管线外表面温度在 200℃。直径为 0.0007 英寸 (17.8 μm) 的孔置于最接近反应器的上游。孔的压降明显大于反应器压降。改变分流的背压可以控制反应器的进料速率。为维持进入反应器的总流率为 2SCCM 至 6SCCM,要控制孔上游和下游的压力。使用微通道热交换器冷凝分流流体,并将其收集在两个致冷的产品收集罐中。气体排出到排放口之前,要经过背压调节器、隔采样点和皂泡流量计。采用气密式注射器收集这些出口气流,并收集液体并分析。

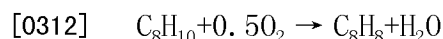
[0307] 将微通道反应器安装在电加热陶瓷加热单元中,该加热器提供的温度范围为 350℃至 500℃。

[0308] 反应器的产物与来自第二个质量流量控制器 15SCCM 的室温氮气混合以助于提高原料通过下游部件的总流率。稀释的产物在致冷的、填充了 2mm 玻璃珠的样品收集罐里冷凝。在气体物流经皂泡流量计送到在线 GC 系统之前,产物在一个致冷的敞口分离罐中收集。把分流和产品气体流的流率都记录下来。

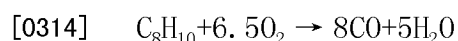
[0309] 有两套 GC 为系统提供分析。采用配有两个 TCD 检测器、三个样品阀和一个样品泵的安捷伦 (Agilent) 5890GC 分析产物气体流。H₂、O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂、乙烷和乙烯在 5890GC 中定量分析,分析时间约 20min。液体原料、从分流分离罐收集的液体、分流气体和液体产品和产品物流气体采用带有 FID 检测器的安捷伦 6890GC 分析。苯、甲苯、乙苯和苯乙烯的定量分析时间约 20min。

[0310] 按如下所述启动系统程序。当装置开始加热时,用速率为 200SCCM 的氮气吹扫系统。分流流体上的背压增加以推动流体流过反应器。反应器内流率为 5SCCM。加热气化器到 200℃的同时加热伴热到 200℃。在陶瓷加热器(蛤壳式炉)将反应器以 3℃/min 的速率加热到 380℃。一旦温度稳定,加入乙苯和空气流体,退出氮气流直至乙苯与氧气摩尔比为 2 : 1,反应器入口流率达到 4SCCM。维持系统直至稳态,记录一个全样。当采用 GC 样品时,在 10℃温度增量内将以 3℃/min 的速率升高温度。当氧气达到完全转变时,温度斜坡停止。保持温度恒定在平均温度 412℃下采样。接下来乙苯与氧气摩尔比将连续下降到 1.8 : 1、1.5 : 1 和 1.1 : 1,这将提高乙苯转化率和苯乙烯选择性。

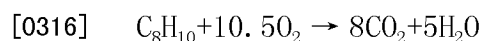
[0311] 可以基于氧气平衡工艺确定乙苯转化率和苯乙烯选择性。该工艺涉及基于实现氧平衡确定乙苯转化率并假设下列化学计量关系占主导。



[0313] 方程 1



[0315] 方程 2



[0317] 方程 3

[0318] 如下述方程将乙苯转化率近似为：

$$[0319] \quad x_{EB} = 1 - \frac{n_{ST,out} + \frac{1}{8}(n_{CO,out} + n_{CO_2,out})}{n_{EB,in}}$$

[0320] 方程 4

[0321] 其中 $n_{CO,out}$, $n_{CO_2,out}$ 和 $n_{ST,out}$ 可按下列公式计算:

$$[0322] \quad n_{CO,out} = n_{dry\ gas,\ out} \cdot f_{CO,\ out,\ dry}$$

[0323] 方程 5

$$[0324] \quad n_{CO_2,out} = n_{dry\ gas,\ out} \cdot f_{CO_2,\ out,\ dry}$$

[0325] 方程 6

$$[0326] \quad n_{ST,out} = n_{O,in} - n_{out,in} - \frac{5}{8}(n_{CO,out} + n_{CO_2,out})$$

[0327] 方程 7

[0328] 在上述方程中, $n_{dry\ gas,\ out}$ 是出口干气测量摩尔流率, $f_{i,\ out,\ dry}$ 是由气相色谱测量所得干气出口流体中组分 i (CO , CO_2 或 O_2) 的摩尔分率, $5/8$ 是假定的燃烧过程中产生的 H_2O 与 CO 或 CO_2 的化学计量比, 并且

$$[0329] \quad n_{O,in} = 2 \cdot n_{O_2,in} + 2 \cdot 0.21 \cdot n_{O,in}$$

[0330] 方程 8

$$[0331] \quad n_{O,out} = n_{dry\ gas,\ out} \cdot (f_{CO,\ out,\ dry} + 2f_{CO_2,\ out,\ dry} + 2f_{O_2,\ out,\ dry})$$

[0332] 方程 9

[0333] 其中 $n_{i,in}$ 是组分 i (O_2 或空气) 入口摩尔流率。上述计算假设一个理想的氧平衡, 其中排出系统的水的摩尔流率等于损失的氧原子的摩尔流率。进一步假设每生成 1 摩尔苯乙烯就会产生 1 摩尔水, 每生成 8 摩尔 CO 或 CO_2 就会产生 5 摩尔水。

[0334] 苯乙烯重量选择性如下计算:

$$[0335] \quad Sel_{ST} = \frac{n_{ST,out} \cdot MW_{ST}}{n_{EB,in} \cdot x_{EB} \cdot MW_{ST}}$$

[0336] 方程 10

[0337] 进一步, CO 和 CO_2 的碳选择性如下计算:

$$[0338] \quad Sel_{CO} = \frac{n_{CO,out}}{n_{CO,out} + n_{CO_2,out} + 8 n_{ST,out}}$$

[0339] 方程 11

$$[0340] \quad Sel_{CO_2} = \frac{n_{CO_2,out}}{n_{CO,out} + n_{CO_2,out} + 8 n_{ST,out}}$$

[0341] 方程 12

[0342] 从 100% 中减去 CO 选择性和 CO_2 选择性之和可计算出非 CO_x (趋于接近苯乙烯的碳选择性) 选择性。

[0343] 表 3 总结了测试装置的结果, 表中给出了使用石英管反应器 (内径 4mm), 呈粉状的相似催化剂之间的对比结果。在微槽试验反应器 #2 中, 催化剂在反应条件下运转 96.5 小时 (见表 4)。

[0344]

催化剂	0.7%K ₂ O-15%MoO ₃ /SiO ₂ -TiO ₂									
氧气源	空气									
装置 (型号)	石英管		微槽试验反应器 # 2							
条件 (#)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mcat (mg)	400	400	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
WHSV (hr-1)	13	13	8.8	7.8	9	7.4	5.5	6.4	6.2	6.3
CT (ms)	100	100	2228	2514	1902	2071	2439	2096	2163	2433
GHSV(lfeed/hr/channel)	36000	36000	1616	1432	1892	1738	1476	1718	1664	1480
T(°C)	450	495	401	415	417	416	418	420	410	416
EB:O ₂ (mol/mol)	2	2	1.8	1.8	1.5	1.3	1.1	1.1	1.1	1.3
稀相 (N ₂ :反应物)	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	转化率									
EB (%)	37.6	43.1	42.1	40.9	59.0	74.8	86.7	77.7	74.0	76.2
O ₂ (%)	91.3	98.8	83.6	97	95.4	97.8	99.1	96.9	90.2	99.7
	选择性									
苯乙烯 (mol%)	91.8	92.5	93.3	90.6	93.7	94.4	94	92.9	93.3	94.4
CO	2.7	2.5	1.7	2.3	1.4	1.5	1.5	1.9	1.5	1.2
CO ₂	5.5	4.9	5.1	7.1	4.9	4.2	4.5	5.2	5.2	4.4
	产率									
苯乙烯产率 mol(%)	34.5	39.9	39.3	37.1	55.3	70.6	81.5	72.2	69.0	71.9

[0345] 表 3:微槽反应器 #2 的试验条件和反应器性能。接触时间基于包括微槽承载板体积在内的反应器体积。

[0346]

条件 (#)	3MG 试验 反应器 #2	5MG 试验 反应器 #2	8MG 试验 反应器 #2	9MG 试验 反应器 #2	10MG 试验 反应器 #2
接触时间 (h:m)	1:45	6:15	13:20	15:00	22:30

[0347] 表 4:微槽试验反应器 #2 在反应条件下的接触时间

[0348]

数据点	1	2	4	6	7
反应器型式	石英管	石英管	MG 试验反应器 #2	MG 试验反应器 #2	MG 试验反应器 #2
WHSV(hr-1)	13	13	7.8	7.4	5.5
T(°C)	450	495	415	416	418
EB : O2(mol/mol)	2	2	1.8	1.3	1.1
接触时间(h:m)	1:40	3:40	3:49	26:09	47:49
压降(psid)	3.95	6.71	0.03	0.1*	0.06
催化剂床层顶部温度(°C)	450	495	N/A	N/A	N/A
催化剂床层顶部 3/4" 处温度(°C)	385	399	N/A	N/A	N/A
始于取样管 0.3 英寸处温度(°C)	N/A	N/A	415	416	418
始于取样管 0.8 英寸处温度(°C)	N/A	N/A	418	418	419
始于取样管 1.3 英寸处温度(°C)	N/A	N/A	414	415	413
始于取样管 1.8 英寸处温度(°C)	N/A	N/A	408	408	403
始于取样管 2.3 英寸处温度(°C)	N/A	N/A	397	398	388

[0349] 表 5 :微槽试验反应器 #2 的温度分布

[0350] 在微槽试验反应器 #2 中,在较低 WHSV 和明显较低温度条件下可以得到增加的产

率,这样,提高温度就可以明显提高生产量。在 495℃操作时选择性没有急剧下降(表 III 中条件 2),可以预计在微通道反应器内使用微槽催化剂承载板,将会增加微通道反应器内的 WHSV。

[0351] 实施例 8

[0352] 使用实施例 1、实施例 6 和实施 7 中描述的催化剂、用与实施例 7 中所述类似的方式以制造微槽试验反应器 #1。除几个例外,用与实施例 7 所述类似的方式进行测试。一个例外是作为下游吹扫辅助气的氮气流量对于条件 3 至 7 是 25SCCM,对于条件 8 至 13 是 0SCCM。进一步地,将实施例 7 所述的微槽试验装置安装在蛤壳式炉中,使主体组件的底部(微通道的出口)与蛤壳式炉的 3 英寸长的加热区底部平行,这样主体组件在加热区上面伸出约 0.9 英寸(2.29cm)。在本实施例中将装置安装在蛤壳式炉中,使主体组件的顶部(微通道的入口)与加热区顶部平行,这样主体组件在加热区下面伸出约 0.9 英寸(2.29cm)。对比表 7 和表 5 可以看出,这会导致更显著的温度分布(实施例 7 中入口到出口的温度变化为 15℃ 相比于实施例 8 中是 50℃)。

[0353]

催化剂	0.7%K ₂ O-15%MoO ₃ /SiO ₂ -TiO ₂												
氧源	空气												
装置(型号)	石英管		微槽试验反应器#2										
条件(#)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mcat (mg)	400	400	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3
WHSV (h ⁻¹)	13	13	16	14	18	13	13	14	11	11	11	10	6
CT (ms)	100	100	1620	1852	1440	1994	1787	1650	2112	2112	2112	2324	2450
GHSV(I _{feed} (hr/channel)	36000	36000	2222	1944	2500	1805	2014	2159	1704	1704	1704	1549	1489
T(°C)	450	495	395	454	415	423	423	416	415	425	426	426	426
EB:O ₂ (mol/mol)	2	2	2.1	2.1	2.1	2.1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1
稀相(N ₂ :反应物)	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	转化率												
EB (%)	37.6	43.1	30.9	32.1	39.1	52.7	73.2	43.1	42.9	40.4	37.0	37.0	53.7
O ₂ (%)	91.3	98.8	59.2	95.7	82.6	95.1	97.4	79.9	84.9	88.1	92.1	91.4	89
	选择性												
苯乙烯(mol%)	91.8	92.5	95.7	89.2	94.2	96.0	97.4	93.9	93.2	91.7	87.4	90.3	85.1
CO	2.7	2.5	0.0	2.5	1.0	0.6	0.4	1.5	2.1	2.5	3.4	2.7	4.1
CO ₂	5.5	4.9	4.3	7.9	4.7	3.4	2.1	4.3	4.8	5.7	9.2	7.0	10.9
	产率												
苯乙烯产率 mol (%)	4.5	39.9	29.6	28.6	36.6	50.6	71.3	40.5	40.0	37.0	32.3	34.0	45.7

[0354] 表6:微槽反应器#1的试验条件和反应器性能。接触时间基于包括微槽承载板体积在内的反应器体积。

[0355]

数据点	1	2	4	6	7
反应器型式	石英管	石英管	MG 试验 反应器 #1	MG 试验 反应器 #1	MG 试验 反应器 #1
WHSV(h ⁻¹)	13	13	14	13	13
T(°C)	450	495	454	423	423

EB : O ₂ (mol/mol)	2	2	2.1	2.1	1.8
接触时间 (h:m)	1:40	3:40	3:30	25:10	26:30
压降 (psid)	3.95	6.71	2.06	1.25	0.99
催化剂床层顶部温度 (°C)	450	495	N/A	N/A	N/A
催化剂床层顶部 3/4" 处温度 (°C)	385	399	N/A	N/A	N/A
始于取样管 0.3 英寸处温度 (°C)	N/A	N/A	454	423	423
始于取样管 0.8 英寸处温度 (°C)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
始于取样管 1.3 英寸处温度 (°C)	N/A	N/A	437	405	406
始于取样管 1.8 英寸处温度 (°C)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
始于取样管 2.3 英寸处温度 (°C)	N/A	N/A	404	374	375

[0356] 表 7 :微槽试验反应器 #1 的温度分布

[0357]

条件 (#)	3MG 试验 反应器 #1	5MG 试验 反应器 #1	8MG 试验 反应器 #1	9MG 试验反 应器 #1	10MG 试验 反应器 #1	11MG 试验 反应器 #1	12MG 试 验 反应器 #1	13MG 试验 反应器 #1
接触时间 (h:m)	1:30	6:20	18:20	20:35	22:15	41:20	65:35	73:00

[0358] 表 8 :微槽试验反应器 #1 在反应条件下的接触时间

[0359] 实施例 8 中,当相同催化剂在填充床的石英管(4mm 内径)和微槽反应器中运转时,微槽负载结构的优点是显而易见的。在本实施例中,对比表 VI 中条件 2 和条件 7,在相似的重时空速(WHSV)和较低温度下,允许微槽反应器提高转化率和选择性。这里用的术语“WHSV”是指单元时间内接触给定量催化剂的反应物(如乙苯)的量。微槽试验反应器 #1 在较高 WHSV 时具有较高的转化率,此时微槽试验反应器 #1 与微槽试验反应器 #2 相比提高了生产量,这是由于微槽试验反应器 #1 承受了更大的压降,由此可能的结果是部分总体流动被通道从流体中分流进入了微槽结构。

[0360] 将两个微槽试验反应器结果(实施例 7 和 8)与实施例 1 至实施例 5 所述的催化剂的采集结果对比,其对比结果见图 55 所示。该结果表明在选择性逐步下降的石英管中转化率在约 40% 以上,而微槽反应器具有强化取走热量的性能使转化率可以提高到 40% 以上的同时维持较高的选择性。

[0361] 实施例 9

[0362] 对乙苯氧化脱氢生成苯乙烯的热处理进行了计算流体动力学(CFD)研究。并入结构壁去增大用以涂覆高活性和选择性乙苯氧化脱氢(ODH)催化剂的表面积,尤其有利于微槽反应器内苯乙烯的生产。在位于热交换通道和微通道之间的传热壁中并入热阻层进一步有利于反应器产生一个控制温度梯度,使得对于较高温度的氧化反应,可采用较低温度的热交换流体如一种油取走热量。典型热油被测量到 400°C 的最高温度。对于乙苯氧化脱氢生产苯乙烯过程,所需操作温度范围为约 300°C 至约 500°C,和在一个实施方式中为约 400°C 至约 450°C。在一个实施方式中,将氧化剂分段加入到工艺微通道中以减小氧气的局部分压并提高所发生反应对苯乙烯的选择性。

[0363] 将热阻层安装在工艺微通道和热交换器之间,工艺通道内流体温度为 420°C 时,可以设计微通道以维持热交换流体的温度为 380°C。可使热阻层不对热交换流体或工艺反应物的流动开放。采用与制造结构壁类似的技术和构造制造热阻层。热阻层所选择的模式可以与工艺微通道内用于承载催化剂的结构壁相同或不同。

[0364] 改变热阻层的热阻可以控制催化剂的升温。沿着工艺微通道热阻是变化的。期盼在工艺微通道的一端具有较高的热滞后或在工艺微通道长度方向存在数学或类似方式的 可变函数。

[0365] 承载催化剂的结构壁沿着工艺微通道长度方向变化以减少或提高散热,从而得到等温或轴向变化的温度分布。

[0366] 瞬时模拟表明热阻层对于流体变量的变化可以不产生不可预计的热响应或热滞后。在高温位置不会出现温度超调。为了避免热点、烧结、失活或其它多余的热偏移,可以重点考虑控制催化剂温度。

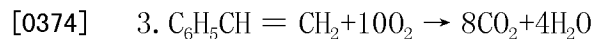
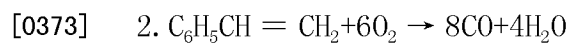
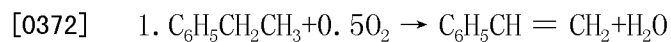
[0367] 图 61 所示微通道装置 600 用于在氧化脱氢(ODH)催化剂存在下将乙苯(EB)转化为苯乙烯。该装置包括工艺微通道 602 和热交换通道 604。传热壁 605 位于工艺微通道 602 和热交换通道 604 之间。工艺微通道 602 包括总体流动区 603 和用于承载 ODH 催化剂的结构壁 606。热阻层 608 位于工艺微通道 602 和热交换通道 604 之间。图 61 中仅显示了工艺微通道 602 的一半。工艺微通道的另一半在结构壁 606 的对面,含有承载 ODH 催化剂的第二个结构壁和第二个热阻层 608。多个图 59 和图 60 所示的多个微槽片一个堆叠在另一个之上构成结构壁 606 和热阻层 608。每一个微槽垫片的厚度为 50 μm 。

[0368] 垫片具有交替的模式,使得当 30 个垫片堆叠在一起形成结构壁 606 时产生了厚度为 1.5mm 的有孔结构。交错排列的垫片中的开口,沿着穿过堆层完全开口的大孔会产生穿过 30 个片堆层的固态金属的连结,以便于快速扩散。底横梁从固态金属连结处延伸的横线穿过一些开口的有孔部分会进一步增加内表面积。大量的反应物扩散到并在某种程度上在开口的有孔结构中轻微地流动。

[0369] 工艺微通道 602 的总体流动区 603 高度为 0.75mm。总体流动区 603 可以减少对流动阻力的阻碍并允许反应物扩散到结构壁 606 的开口以接近催化剂。工艺微通道 602 的长度为 56 英寸 (142.2cm)。通道宽为 0.25 英寸 (0.64cm)。

[0370] 热阻层 608 与结构壁 606 (除非没有催化剂) 具有相同的构造。热阻层 608 的厚度为 0.5mm,通过壁 609 与结构壁 606 分开,通过壁 610 与热交换通道 604 分开。

[0371] 发生下列化学反应:



[0375] 反应 1 是主要反应。

[0376] 催化剂动力学如下所示:

[0377] 1.
$$r_{EB} = k_{o1} \exp\left[-\frac{E_{a1}}{RT}\right] C_{EB} C_{O_2}^{0.5}$$

[0378] 2.
$$r_{ST} = k_{o2} \exp\left[-\frac{E_{a2}}{RT}\right] C_{ST} C_{O_2}$$

[0379] 3.
$$r_{st} = k_{o3} \exp\left[-\frac{E_{a3}}{RT}\right] C_{ST} C_{O_2}$$

[0380] 下表给出了参数:

[0381]

反应	参数	数值	单位
1	k_{o1}	8.66E-02	$(m^{9/2} a^{-1} kmol^{-1/2} mg^{-1})$
	E_{a1}	71063	(J/mol)
2	k_{o2}	2.38E+05	$(m^6 kgmol^{-1} s^{-1} mg^{-1})$
	E_{a2}	165542	(J/mol)
3	k_{o3}	2.48E+03	$(m^6 kgmol^{-1} s^{-1} mg^{-1})$
	E_{a3}	130195	(J/mol)

[0382] 反应速率是在 $kmol/mg\text{-cat}$ 中。实验证明结构壁中催化剂负载量为 $1.365E+05g\text{-cat}/m^3$ 。

[0383] 模拟评价热阻层 608 的影响基于下列假设:

[0384] 反应接触时间是基于体积, 体积的定义是结构壁 606 和工艺流体的总体流动区 603 的总内部反应器体积。

[0385] 采用沸腾的热油如导热油或道氏热载体, 或流体对流传热维持壁温为 380°C

[0386] 反应标称温度为 420°C

[0387] 乙苯 (EB) 与 O₂ 比 = 1.8 (氧源为空气)

[0388] 出口压力设为 1atm

[0389] 下表给出了进料浓度:

[0390]

	摩尔分率	质量分率
EB	0.2743	0.5819
O ₂	0.1524	0.0974
N ₂	0.5733	0.3207

[0391] 先仅采用工艺微通道的二维模型估算取热速率。结构壁催化剂具有 4W/m-K 的有效热导率。壁温维持在恒温 420°C, 进料入口温度也是 420°C。图 62 所示是通道几何构型。下表所示是当催化剂活性处于所述水平 (1X) 时的反应器性能。催化剂活性提高和下降的影响也列于下表。

[0392] 反应器性能总结

[0393] 接触时间 :200ms

[0394]

		0.5X 反应动力学	1X 反应动力学	2X 反应动力学
转化率	EB	33.7%	47.4%	51.2%
转化率	O ₂	30.9%	93.5%	92.9%
选择性	苯乙烯	99.2%	94.5%	91.7%
选择性	CO	0.1%	5.4%	4.8%
选择性	CO ₂	0.7%	3.9%	3.6%
T, 最大	°C	437	444	761

[0395] 图 63 是热量流过传热壁的热通量分布, 其中催化剂是具有 1X 反应动力学的催化剂和 200ms 的接触时间。负号是表示热量穿过壁从区域中取走。在进入反应器长度 (反应器总长度为 56 英寸 (142.2cm)) 大约 13 英寸 (33.0cm) 处, 热分布达到峰值, 该峰值约为 14W/cm²。

[0396] 图 64 所示是在 1X 反应动力学的催化剂和接触时间为 200ms 时, 在结构的 0.01 英寸 (0.254mm) 深度处催化剂结构中的温度分布。在距催化剂结构前沿 15 英寸 (38.1cm) 处,

温度达到峰值,并与最大热通量有大致相同的轴向位置。在本例中最高温度为 444℃,高于目标操作温度 24℃。

[0397] 在设计的下一步骤中,耐热层或阻热层 608 被添加在工艺微通道 602 和热交换通道 604 之间。如图 65 和图 66 所示。热阻层模拟为具有可调节性能的孔介质。冷却介质壁维持在 380℃,反应进料温度维持在 420℃,如图 66 所示。

[0398] 采用一维热传导算法估算热阻层所需的特性。假设热阻层 608 的有效热导率是常数 k 。如果已知层结构,就可以计算实际值。热阻层的厚度可设定为 H 。用图 66 中方程从温差确定热通量。

[0399] 如果已知所需的热通量 Q ,给定热阻层 608 的厚度,可以确定热阻层 608 的有效热导率。热通量在约 $1.0E5$ 至约 $1.0E6W/m^2$ 范围内。热阻层厚度在约 0.02 英寸至约 0.08 英寸(约 0.508mm 至约 2.032mm)范围内。下表列出了热阻层的有效热导率。这个表表明如果希望取走的热量在较高水平,热阻层或者有较好的传导性,或者由具有更高热导率的材料制造。在用于形成热阻层 608 的板或垫片上产生更小的空洞,可以实现上述目的。如果要求取热速率为 $1.0E5W/m^2$,对于厚度约 0.02 英寸至约 0.08 英寸(约 0.508mm 至约 2.032mm)热阻层来说,热导率应为 $1.27W/m-K$ 至 $5.08W/m-K$ 。如果垫片的开放度是 0.5(即 50%金属和 50%空洞),热阻层的有效热导率是基料的约 1/4,在本实施例中基料是钢,有效热导率约为 $4W/m-K$ 。

[0400]

		有效热导率, W/m-K			
热通量, Q	k/H	0.02	0.04	0.06	0.08
W/m^2	W/m^2-K	英寸	英寸	英寸	英寸
1.00E+05	2.50E+03	1.27	2.54	3.81	5.08
4.00E+05	1.00E+04	5.08	10.16	15.24	20.32
8.00E+05	2.00E+04	10.16	20.32	30.48	40.64
1.00 E+06	2.50E+04	12.70	25.40	38.10	50.80
1.50E+06	3.75E+04	19.05	38.10	57.15	76.20

[0401] 下表所示是四次接触时间的反应器性能。在这些模型中催化剂活性是所述水平的 50% (或 0.5X)。热阻层厚度为 0.02 英寸 (0.508mm),热导率为 $2.23W/m-K$ 。

[0402] 反应器性能

[0403] 所报道动力学的 0.5X

[0404] 热阻层厚度的热导率为 $2.23W/m-K$,厚度为 0.02 英寸

[0405]

接触时间	ms	1000	500	2000	200
转化率	EB	33.7%	28.8%	34.7%	15.3%

转化率	O ₂	30.9%	30.1%	31.5%	22.3%
选择性	苯乙烯	99.2%	98.8%	99.2%	98.1%
选择性	CO	0.1%	0.2%	0.1%	0.4%
选择性	CO ₂	0.7%	1.0%	0.7%	1.5%
T,最大	°C	437	434	420	444

[0406] 从这些结果可以确定的趋势包括：

[0407] 反应器性能稳定的反应器内存在流体流率范围；

[0408] 接触时间缩短时，最高温度提高；

[0409] 接触时间缩短时，最高温度的位置移至下游；

[0410] 短接触时间时乙苯转化率低，但最高温度仍维持较高，该趋势表明进一步提高用于承载催化剂的结构壁 606 的有效热导率的重要性。

[0411] 图 67 所示是 200ms 接触时间时三个位置的温度分布。标记为“A”的曲线是在催化剂结构内从与总体流动区 603 的界面起 0.01 英寸 (0.254mm) 深处的温度分布。标记为“B”的曲线是热阻层 608 中部的温度分布，标记为“C”的曲线是沿着总体流动区 603 的中心开放流体区域的温度分布。流体温度几乎在一个恒定水平。热阻层温度曲线相对是平的。沿着反应器长度，仅有的显著温度变化是在承载催化剂的结构壁内。这个温度在目标水平以上。最大温升为 24°C。这意味着热阻层的热阻应该更低以降低最高温度。

[0412] 图 68 绘制的是 2000ms 接触时间时的温度预测。所示是三个位置的温度。标记为“A”的曲线是如上所述在承载催化剂的结构壁内的。标记为“B”的曲线是在热阻层的。标记为“C”的是在总体流动区 603 中心处的。对于本实施例，尽管靠近反应器入口处的温度被控制在目标温度以下，但在其它轴向位置的温度也低于目标温度。这表明热阻层对于反应器来说是过传导或者热导率高于它的应有值。低平均催化剂温度会导致相对低的乙苯转化率。

[0413] 图 69 所示是接触时间 2000ms 时通过传热壁的热通量。图 70 所示是接触时间 200ms 时通过传热壁的热通量。

[0414] 即使是在乙苯转化率的中等水平，催化剂结构内温度变化也是显著的。活性催化剂增加，温度升高。如此以来，将有利在沿着反应器长度方向修正催化剂负载密度以减少温升。在不同轴向位置使用不同模式的结构壁可以实现上述目的，使得表面积与体积比在反应器前面较低而在接近反应器末端时较高。提高乙苯转化率、控制温升的另一个工艺是沿着反应器长度修正热阻层的热导率。根据接触时间 1000ms 的温度分布，大多数反应器中反应温度低于目标水平。如此以来，为了提高反应温度到接近所需水平的温度，可降低在第二半段反应器内的热阻。

[0415] 实施例 10

[0416] 本实施例表明沿着工艺微通道长度方向通过改变热阻可提高反应器性能。沿着工艺微通道催化剂结构被分为几个部分，热阻也被分为相同数目的部分。下表给出了每部分催化剂的活性和热阻的详细数据。

[0417] 部分催化剂活性和热阻

[0418] 热导率基线 :2.23W/m-k (1y)

[0419] 热阻层厚度 :0.02 英寸 (0.508mm)

[0420]

部分	位置 (英寸)	反应动力学比例系数 (报告的是 1x)	热导率比例系数
1	0-18	0.8x	1y
2	18-22	从 0.8x 到 1.2x 的线性	1y
3	22-40	1.2x	1y
4	40-44	从 1.2x 到 1.5x 的线性	从 1y 到 0.5y 的线性
5	44-56	1.5x	0.5y

[0421] 反应器性能

[0422]

接触时间	ms	200
转化率	EB	49.0%
转化率	O ₂	64.4%
选择性	苯乙烯	97.2%
选择性	CO	1.0%
选择性	CO ₂	1.7%
T, 最高	°C	451

[0423] 结果表明,通过将催化剂分级以降低靠近反应器上部的催化剂的活性和增加靠近反应器末端的热阻层中热阻值(如降低热阻层的热导率),可以提高反应器性能。转化率增加,仅选择性稍有下降,最高温度略有上升。图 71 所示是温度分布。标记“A”的曲线是承载催化剂的结构壁内的温度分布。标记为“B”的曲线是在热阻层的温度分布。标记为“C”的是工艺微通道的开放总体流动区中心处的温度分布。图 72 所示是在 200ms 时通过传热壁的热通量。

[0424] 实施例 11

[0425] 沿着工艺微通道长度将催化剂结构分成几个部分,热阻也被分为相同数目的部分。下表给出了每部分催化剂的活性和热阻的详细数据。

[0426] 部分催化剂活性和热阻

[0427] 热导率基线 :2.23W/m-K (1y)

[0428] 热阻层厚度 :0.02 英寸 (0.508mm)

[0429]

部分	位置 (英寸)	反应动力学比例系数 (如前所叙述 1x)	热导率比例系数
1	0-18	0.5x	1y
2	18-22	从 0.5x 到 1.2x 的线性	1y
3	22-40	1.2x	1y
4	40-44	从 1.2x 到 1.5x 的线性	从 1y 到 0.5y 的线性
5	44-56	1.5x	0.5y

[0430] 反应器性能

[0431]

接触时间	ms	200
转化率	EB	50.6%
转化率	O ₂	64.4%
选择性	ST	97.5%
选择性	CO	0.5%
选择性	CO ₂	2.0%
T, 最高	°C	462

[0432] 在第一部分催化剂负载量适当的变化下游移动了下游最高热点。接触时间 200ms 时温度分布如图 73 所示。标记“A”的曲线是如上所述承载催化剂的结构壁内的温度分布。标记为“B”的曲线是在热阻层的温度分布。标记为“C”的是工艺微通道开放的总体流动区中心处的温度分布。图 74 所示是在 200ms 时通过传热壁的热通量。

[0433] 实施例 12

[0434] 进行 CFD 模拟,检测反应器温度是如何响应操作参数的变化。本研究中论述的操作参数是进料温度。时间为零时,反应器处于稳态,加工原料流温度为 410°C。然后,将进料温度升至 420°C。这个温度变化导致反应器性能、反应和其它变量的一系列变化直至如要达到的新的稳态。为了获得反应器如何响应这种变化的详细信息,控制如下图 75 所示的五个位置的催化剂温度。这五位置沿着工艺微通道长度分布,较多点分布在工艺微通道的前半段中。P1 距入口 5 英寸 (12.7cm),P2 距入口 8 英寸 (20.3cm),P3 距入口 10 英寸 (25.4cm),P4 距入口 15 英寸 (38.1cm),P5 距入口 40 英寸 (101.6cm)。所有位置距面向总体流动区的结构表面为 0.01 英寸 (0.254mm)。

[0435] 其它条件包括:

[0436] 催化剂活性是初始活性的 50%

[0437] 接触时间 :1000ms

[0438] 热阻层厚度 :0.02 英寸 (50.8mm)

[0439] 热阻层的有效热导率 :1W/m-K

[0440] 沿着反应器长度具有均一的催化剂活性和耐热导的热阻

[0441] 图 76 绘制了催化剂上五个位置的温度。总体趋势是在高于进料温度 10°C 的条件下,较高乙苯转化率致使温度升高。仅在 P-5 和 P-4 位置观察到很小幅度温度超调。由于 P5 和 P4 位置的温度处于较低水平,这种远离热点、小的瞬时效应不会给反应器操作带来问题。图 76 也显示出在达到稳定温度前所耗用的时间取决于位置。在进料温度变化 95s 后,所有受控位置的温度达到稳态。在 50s 时, P1 位置的温度达到稳态,但是 P2 和 P3 位置的温度仍然在走高。

[0442] 下表对比了三种 CFD 方案的性能。第一种方案是进料温度为 410°C 时的稳态模式,第二种方案是进料温度为 420°C 时的稳态模式,第三种方案是在工艺原料流温度变化 95s 后,在 0 时间时,进料温度从 410°C 变化到 420°C 时的瞬时模拟。95s 后反应器几乎达到稳态。最高温度超调 1 度,氧气转化率有少许提高。热阻层的使用使反应器操作对微扰具有鲁棒性,以产生较低的冷却液温度(报道的模拟过程是 380°C)和较平缓的、稳定的反应操作温度。

[0443] 反应器性能的比较

[0444]

CFD 方案		稳态	稳态	稳态
T, °C 原料		410	420	420
转化率	EB	30.8%	33.3%	33.5%
转化率	O ₂	33.0%	37.6%	40.5%
选择性	苯乙烯	98.5%	98.3%	98.1%
选择性	CO	0.3%	0.3%	0.4%
选择性	CO ₂	1.2%	1.4%	1.5%
T, 最高	°C	453	479	480

[0445] 在根据各种不同实施方式已对本发明进行了说明的同时,应当理解为,其中的各种变型对于参读过本说明书的本领域的技术人员来说是显而易见。因此,应当这样理解,在此公开的本发明意在覆盖属于所附权利要求范围的各种变型。

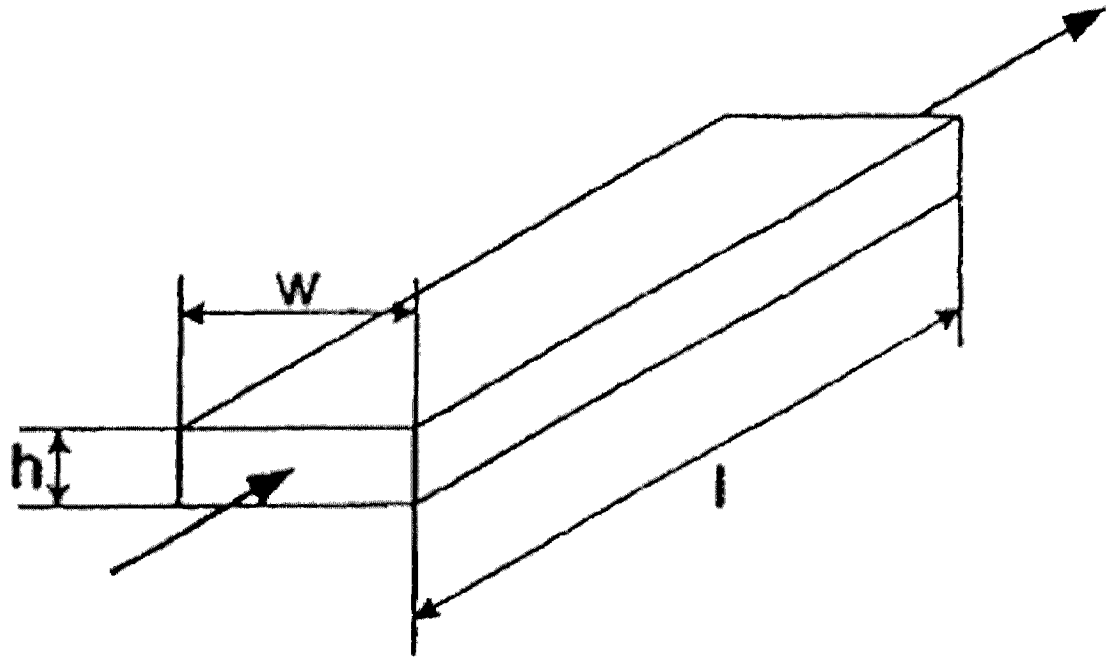


图 1

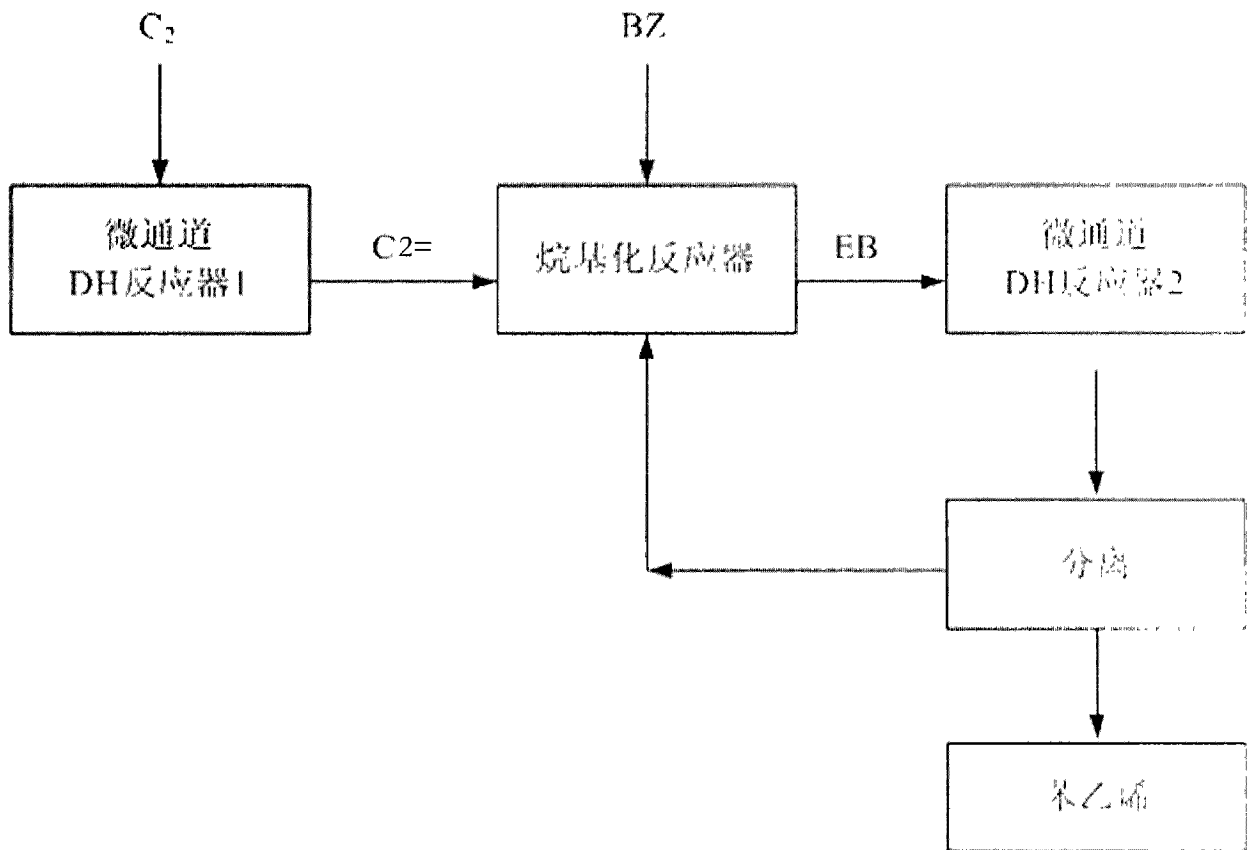


图 2

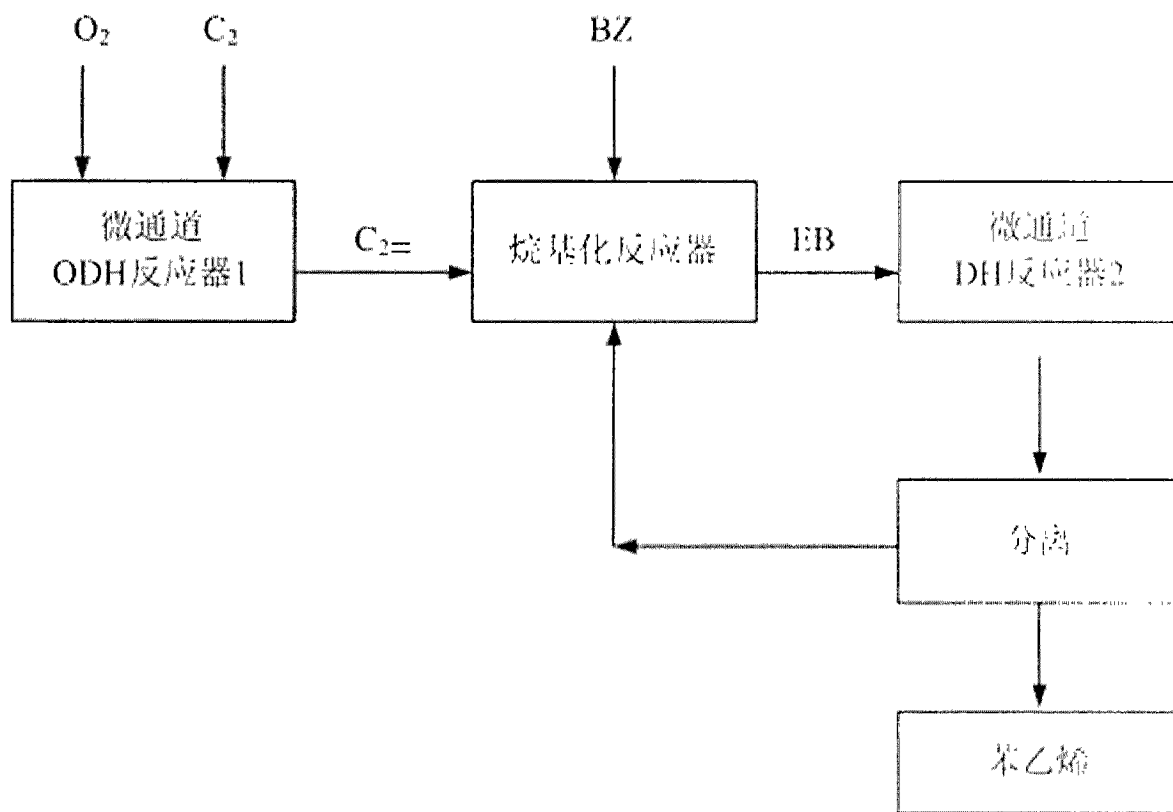


图 3

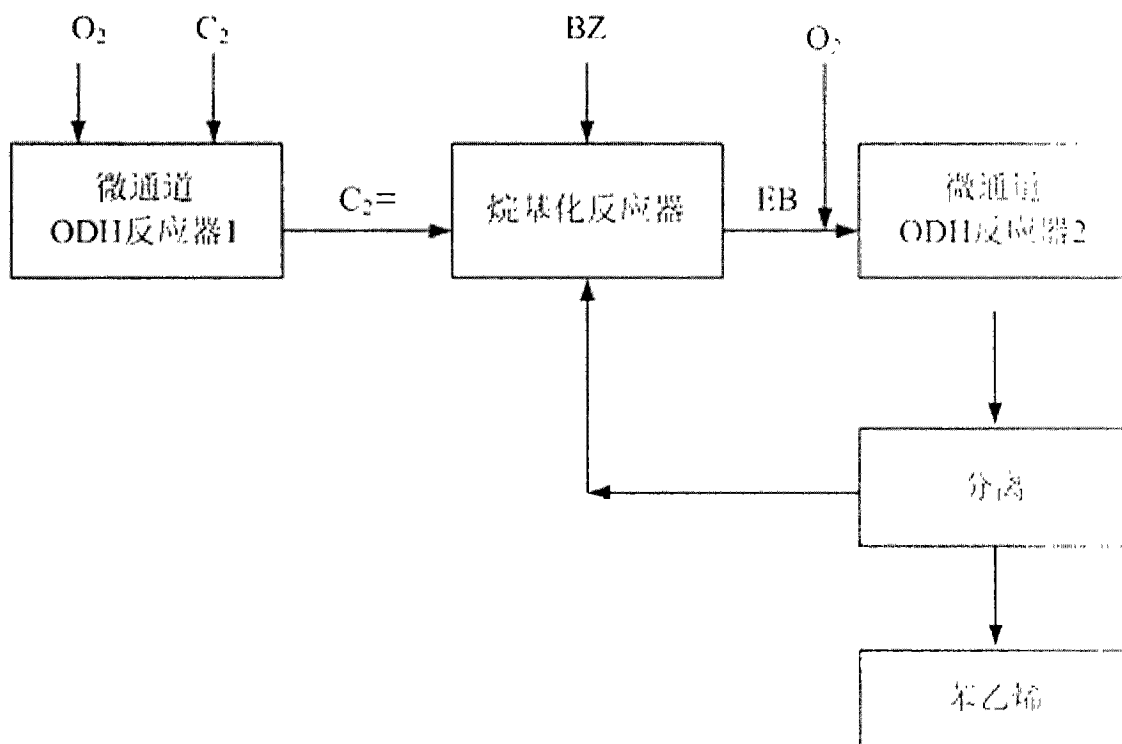


图 4

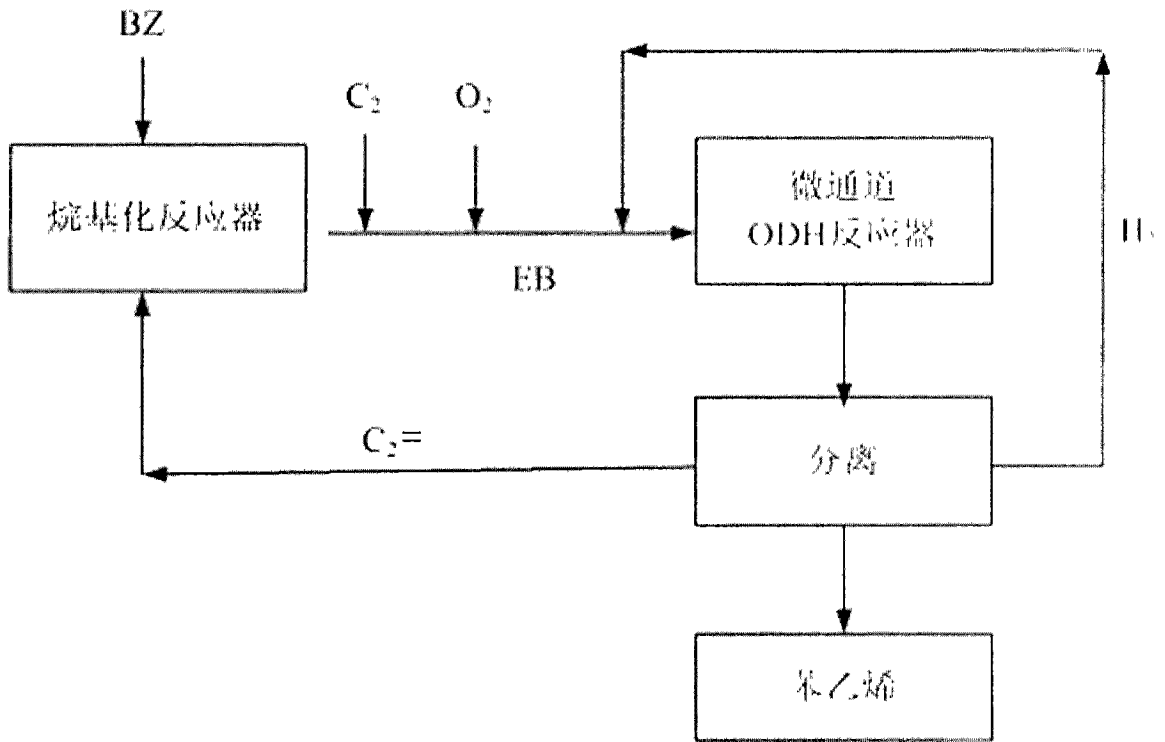


图 5

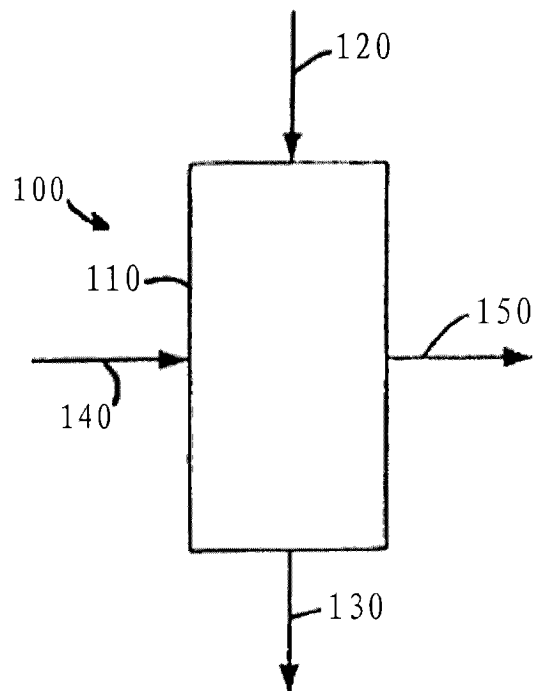


图 6

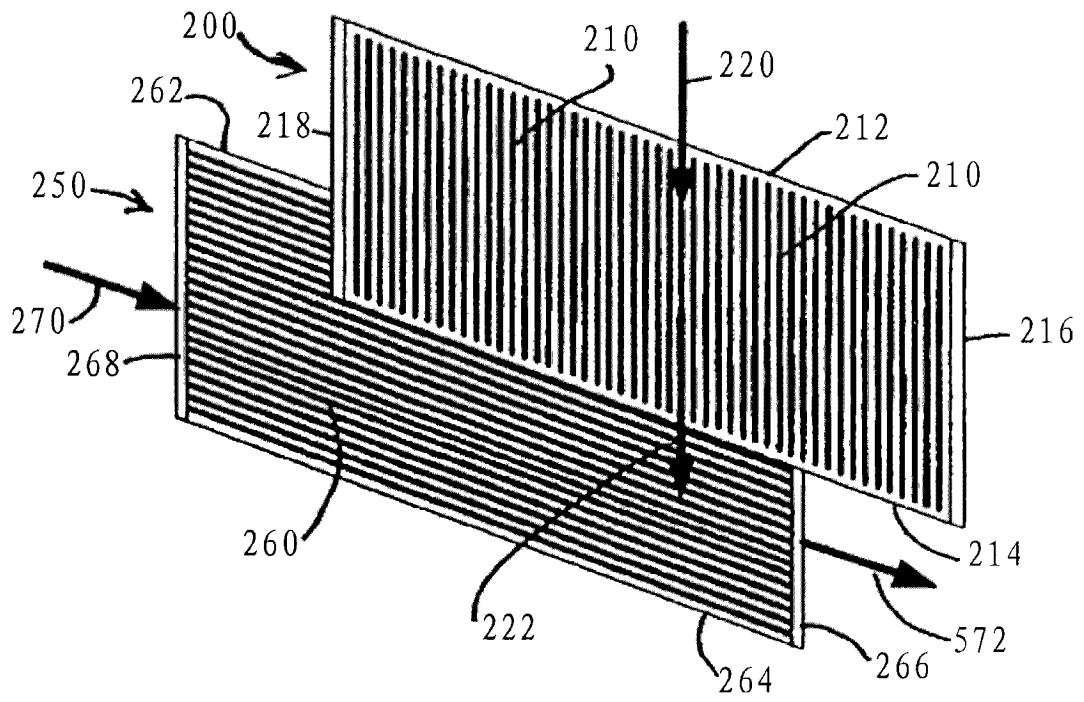


图 7

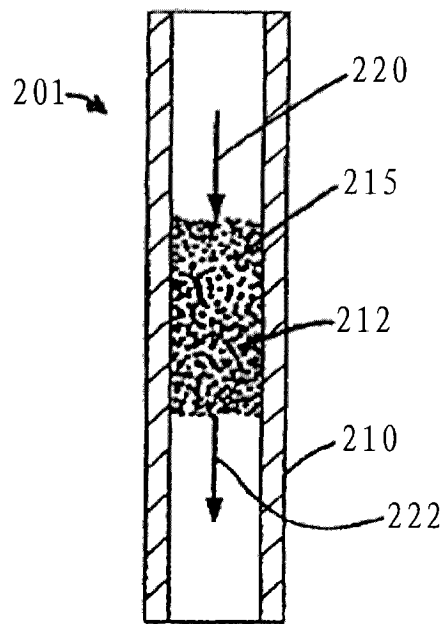


图 8

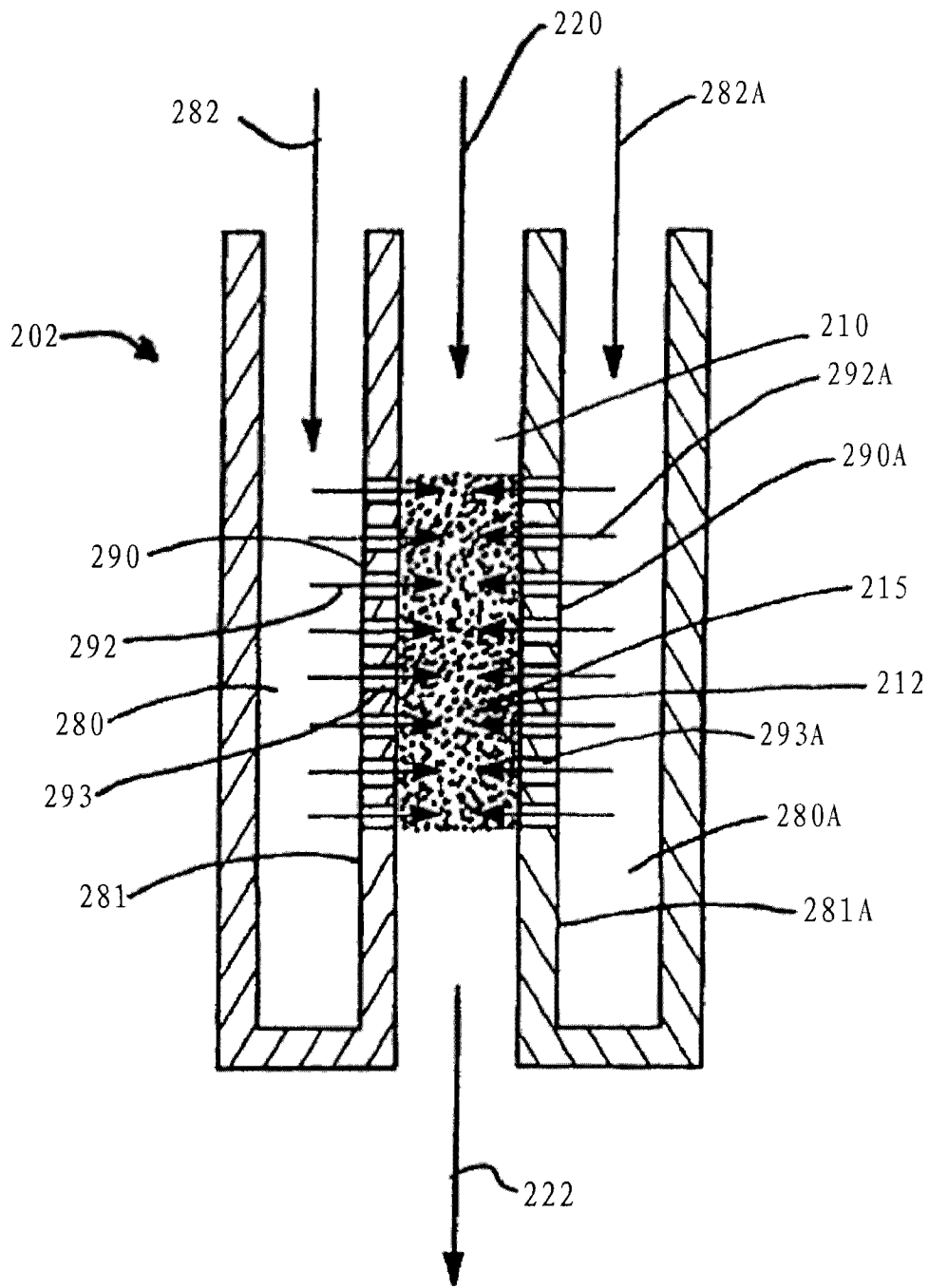


图 9

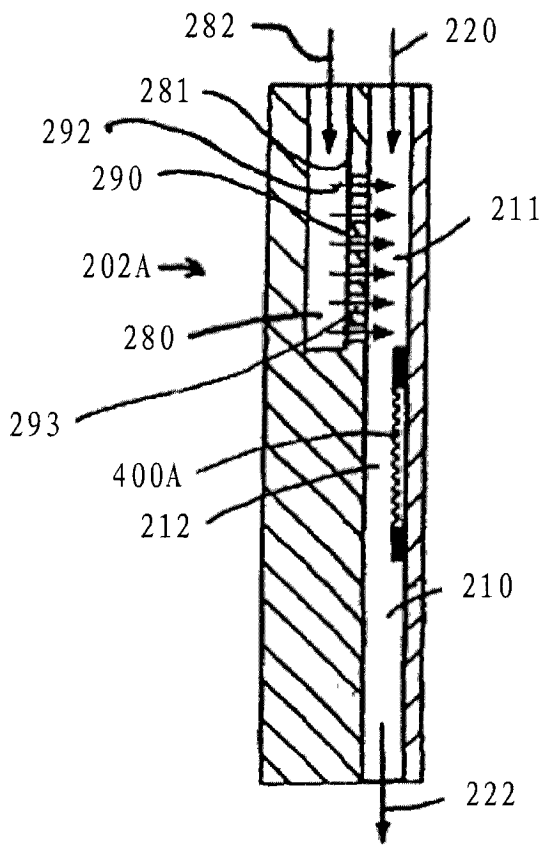


图 10

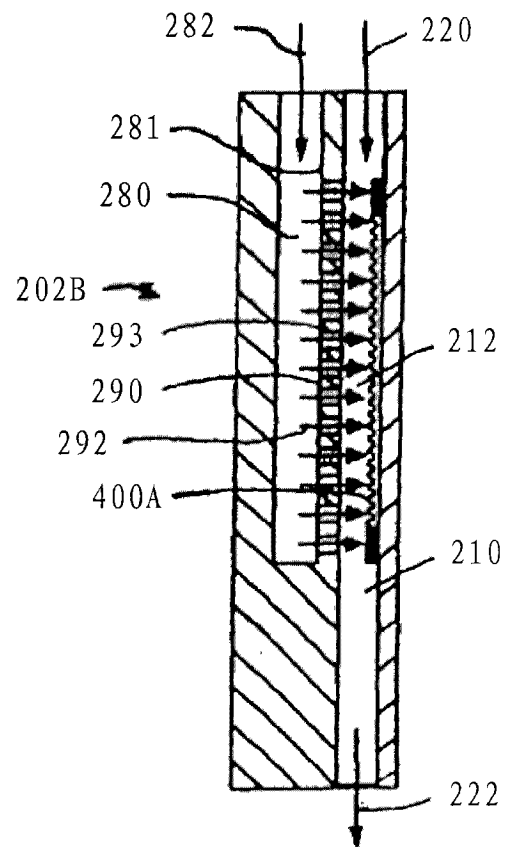


图 11

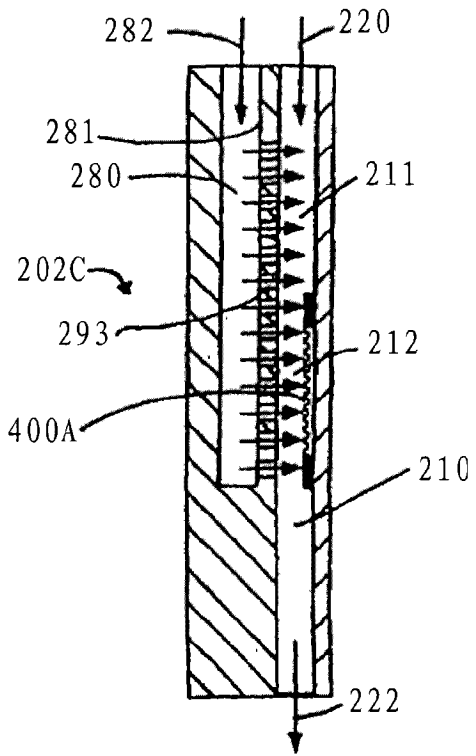


图 12

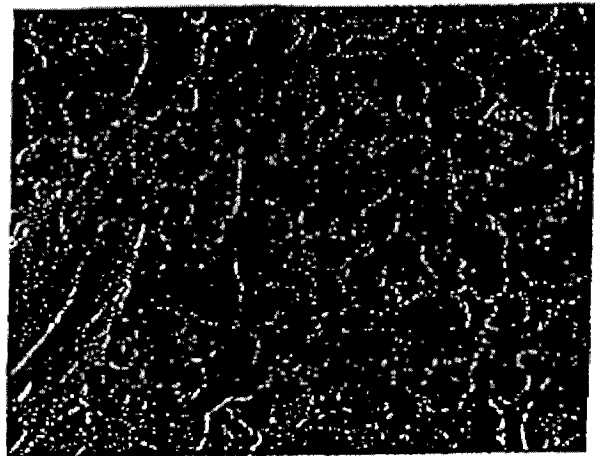


图 13

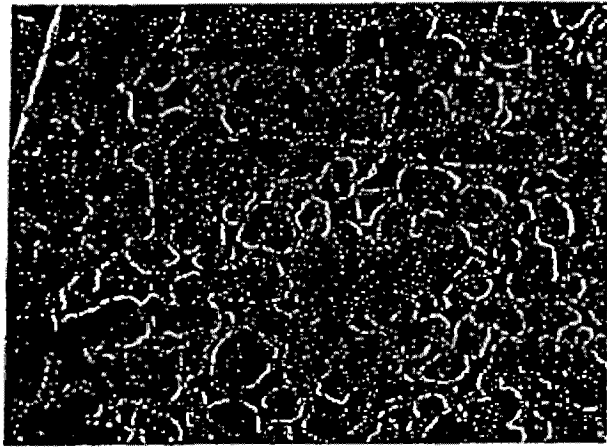


图 14

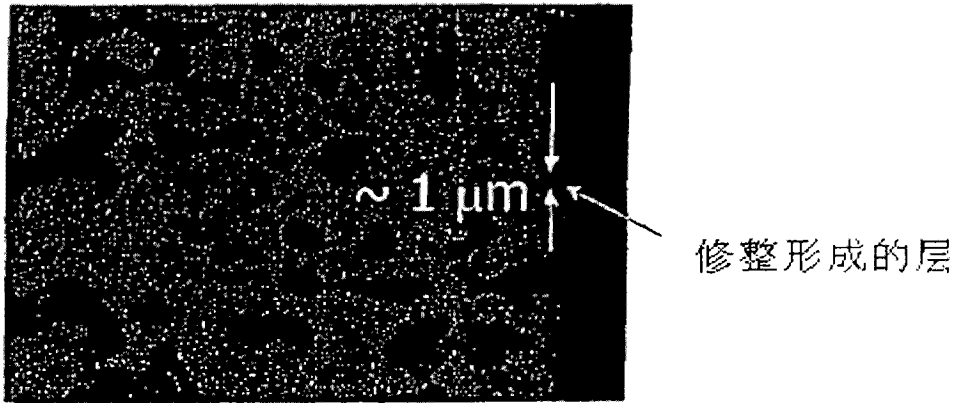


图 15

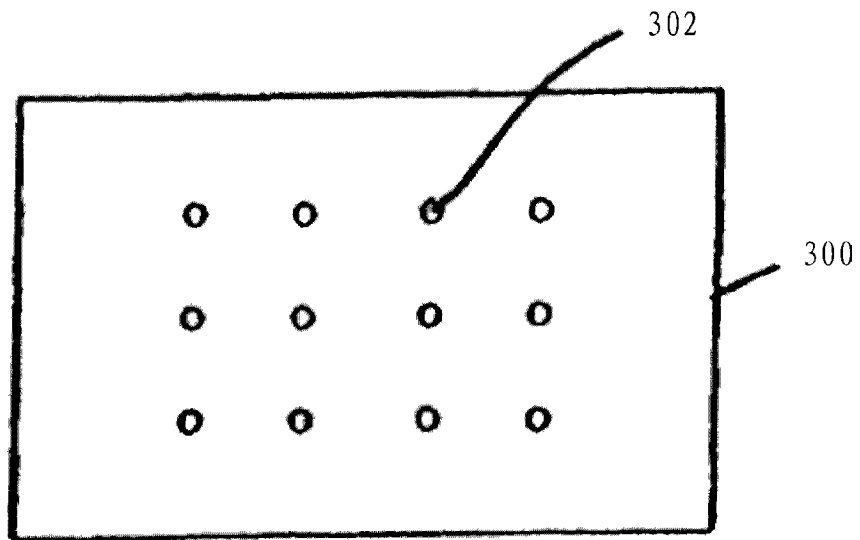


图 16

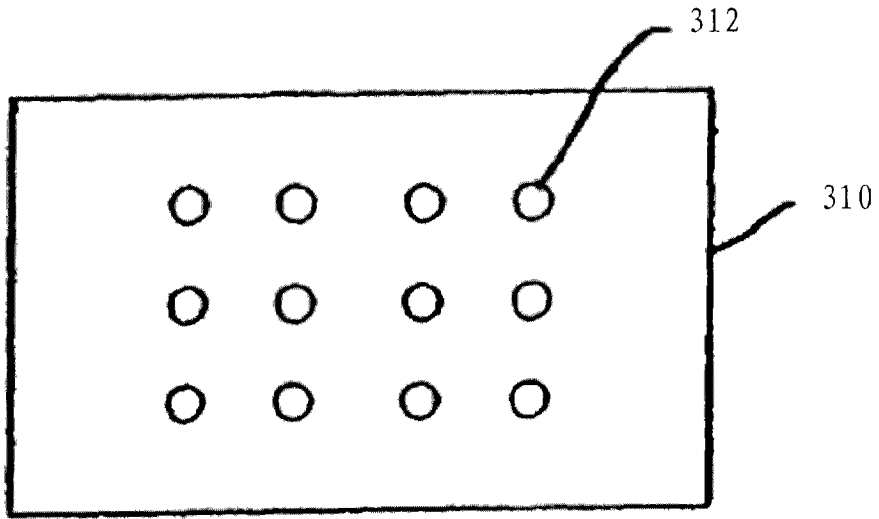


图 17

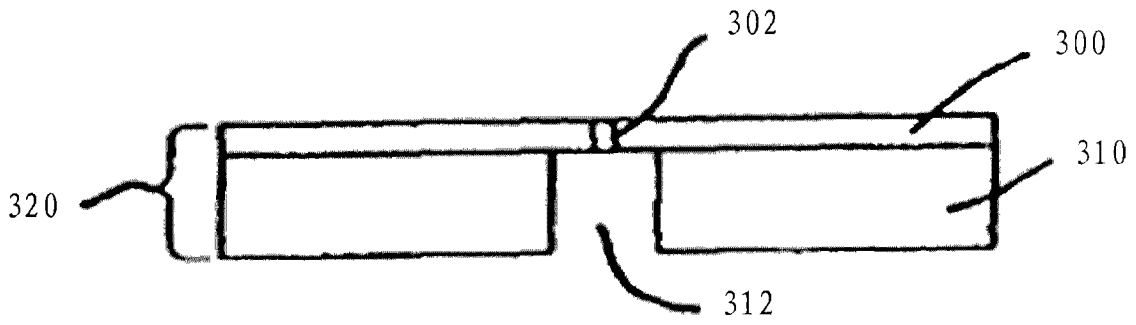


图 18

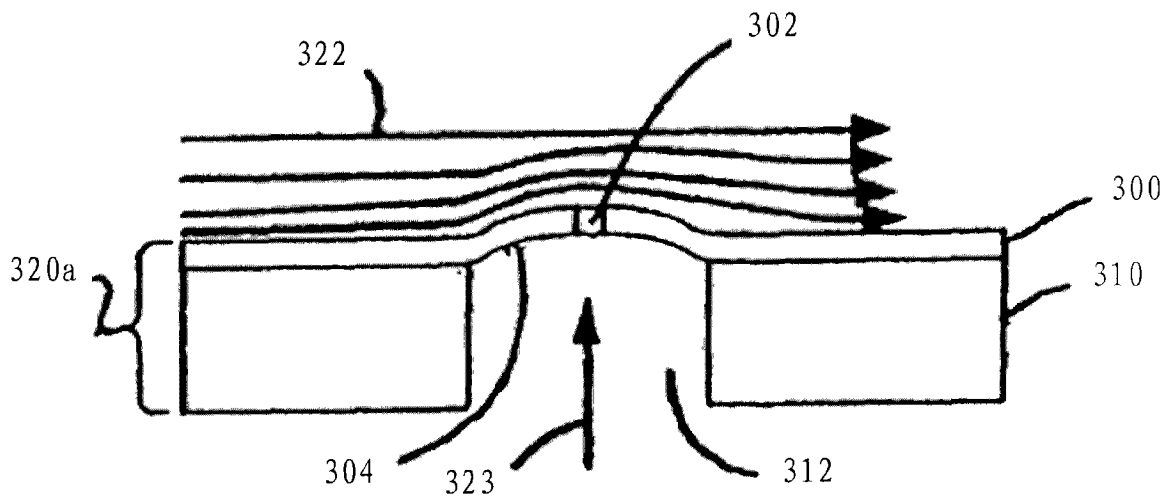


图 19

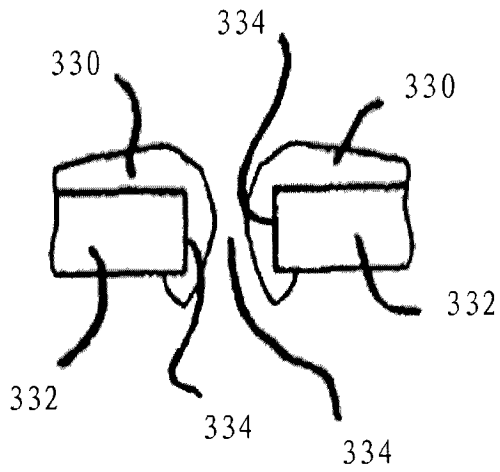


图 20

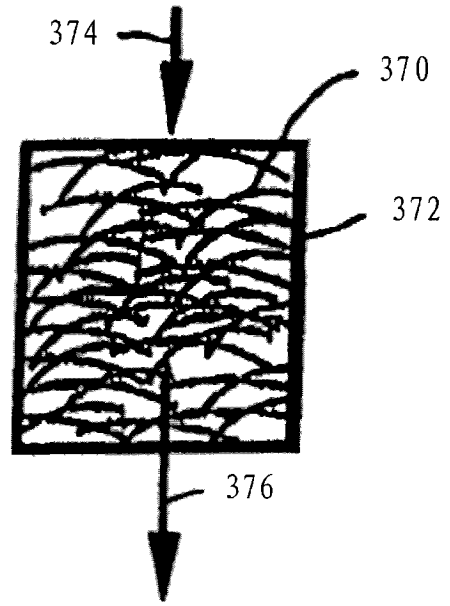


图 23

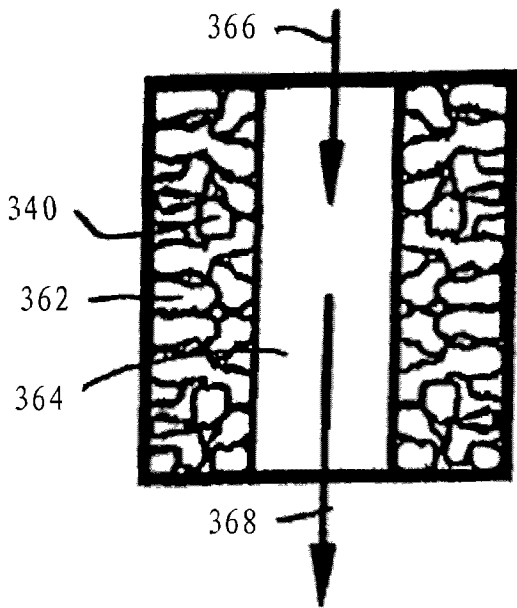


图 22

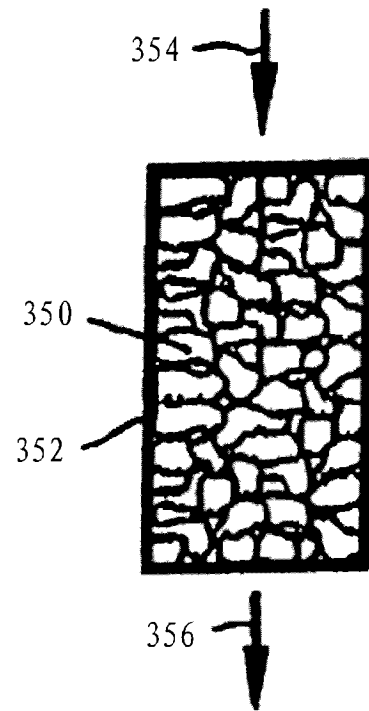


图 21

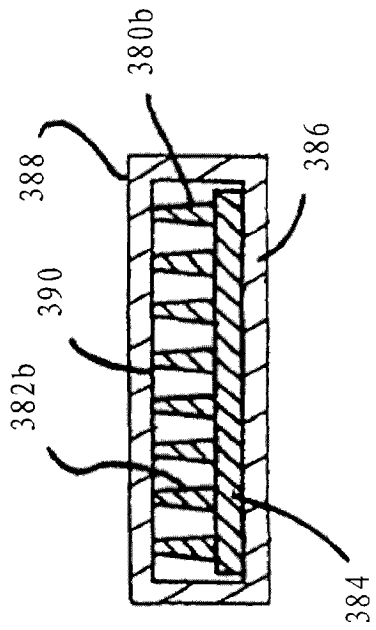
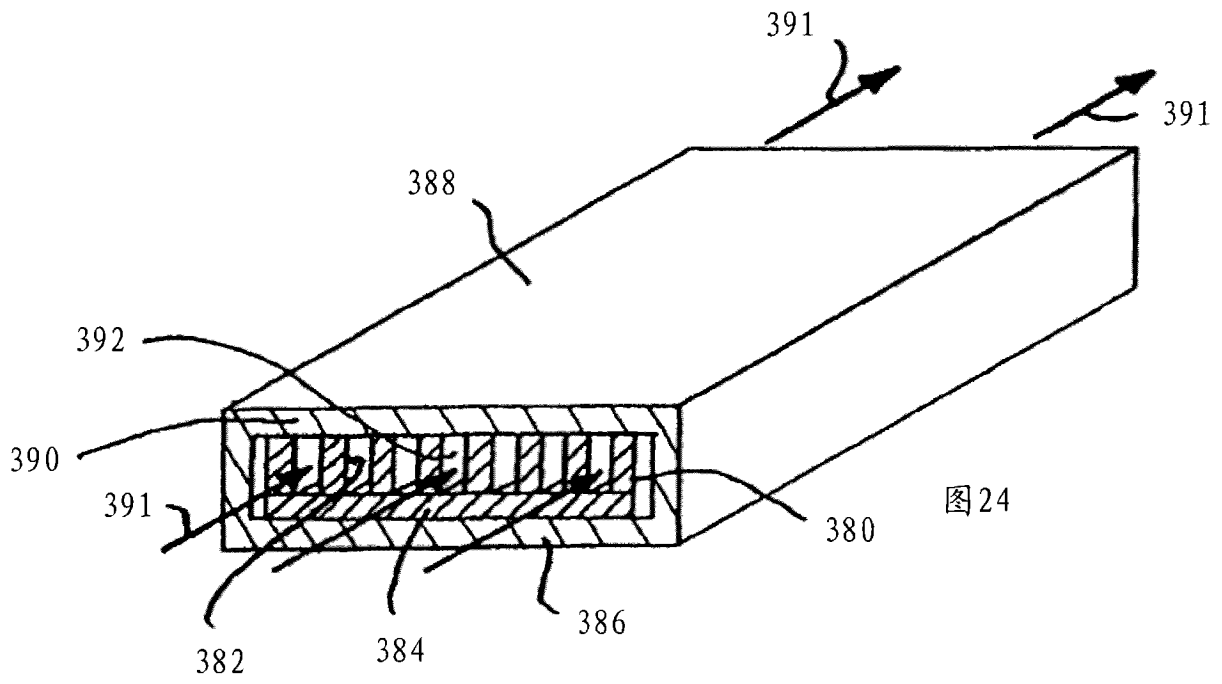


图 26

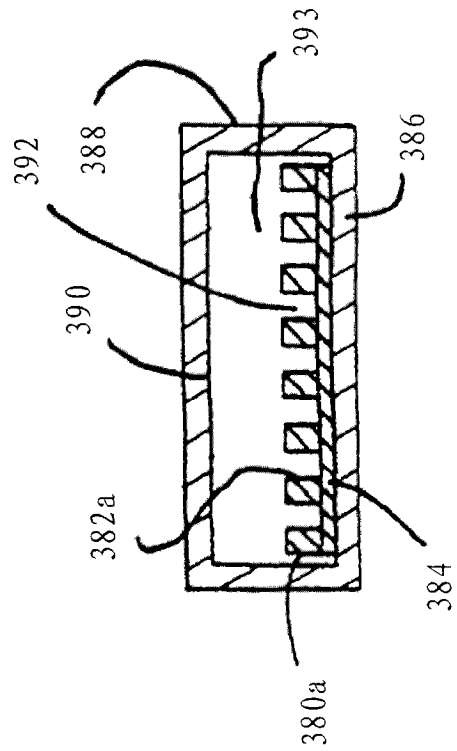


图 25

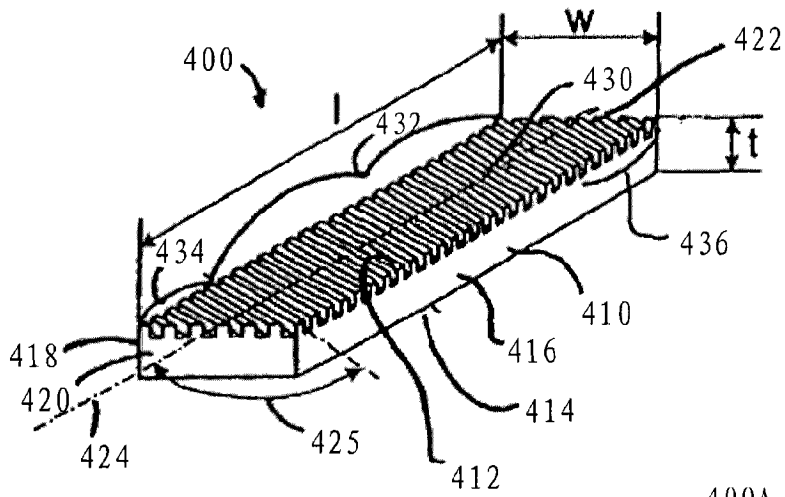


图 27

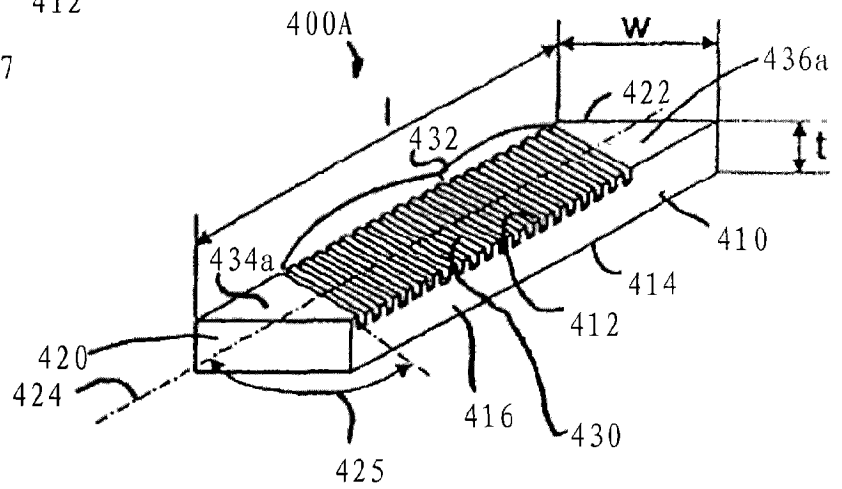


图 28

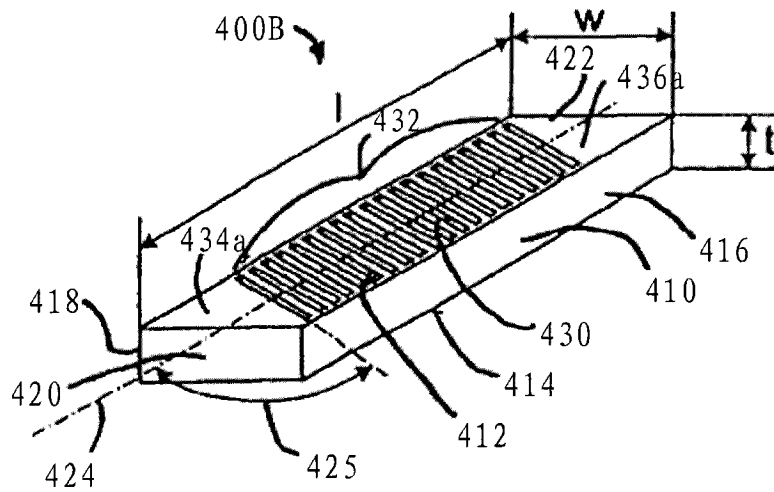


图 29

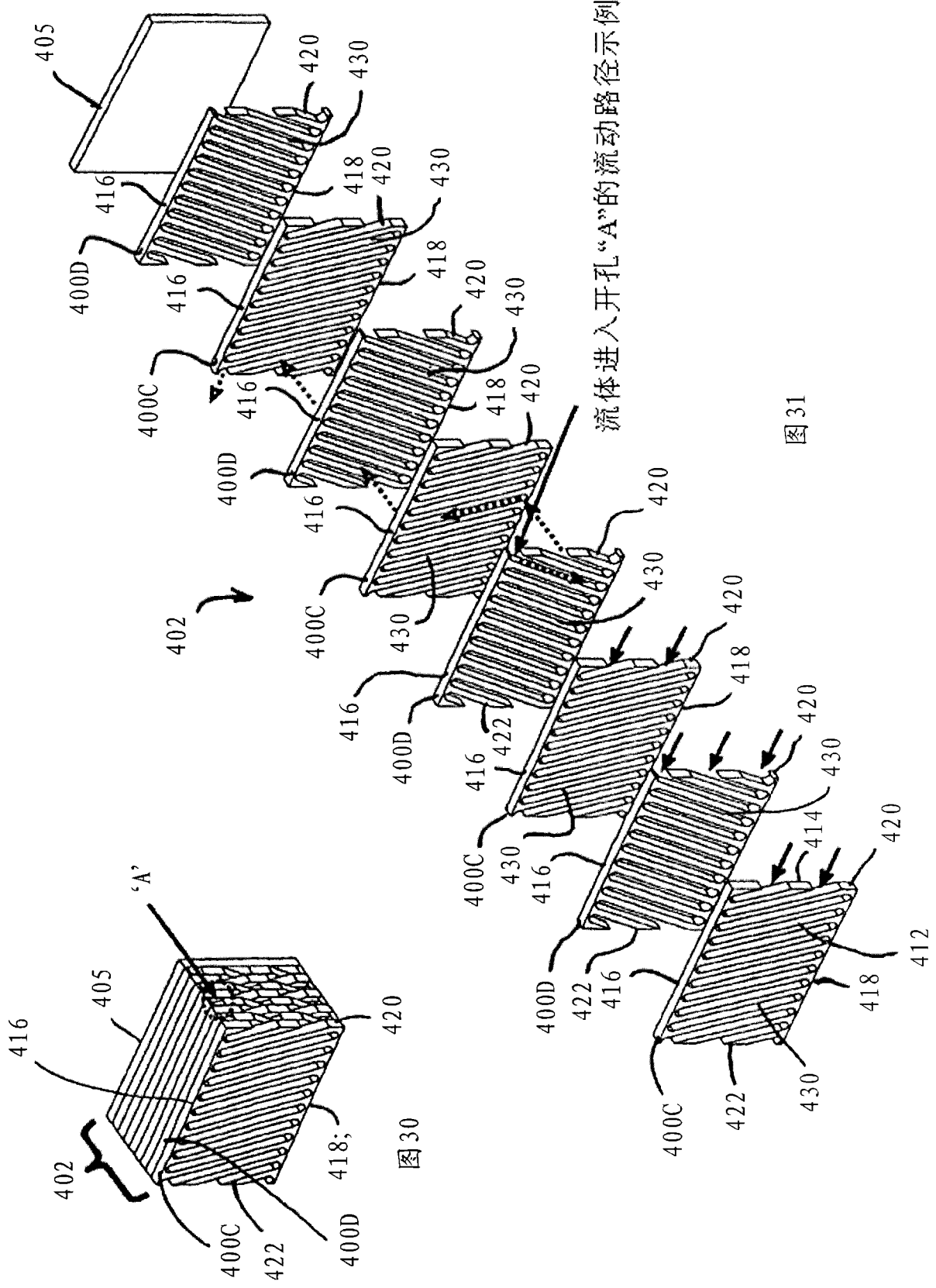


图 30

图 31

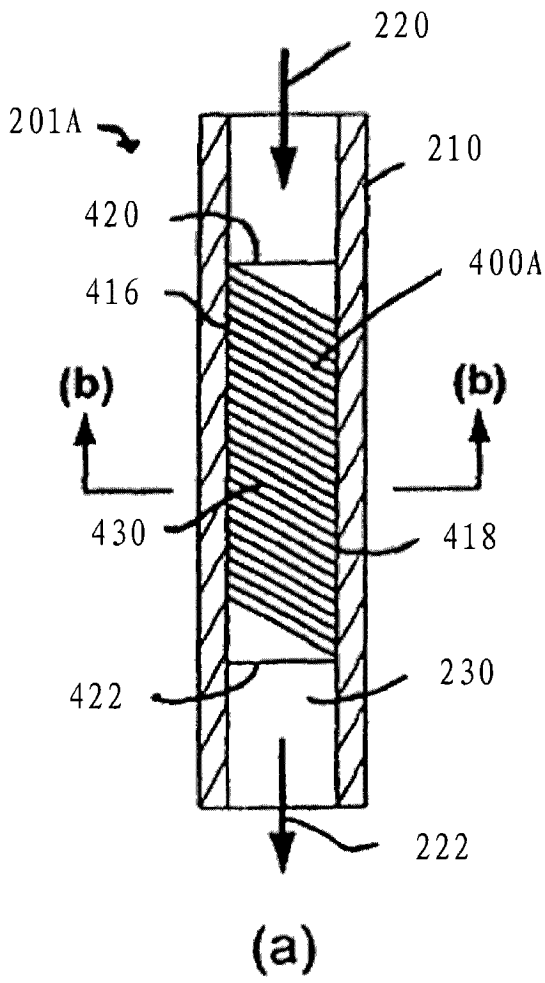


图 32

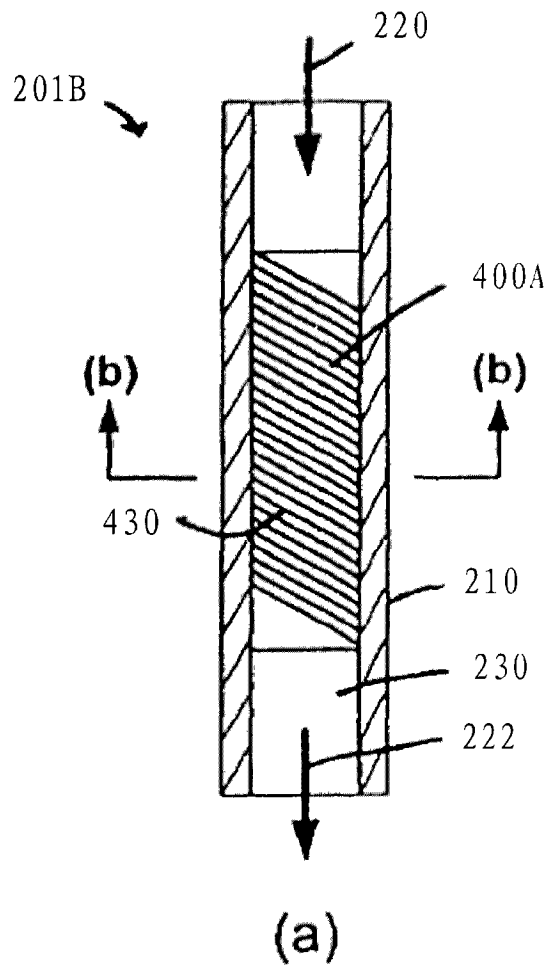
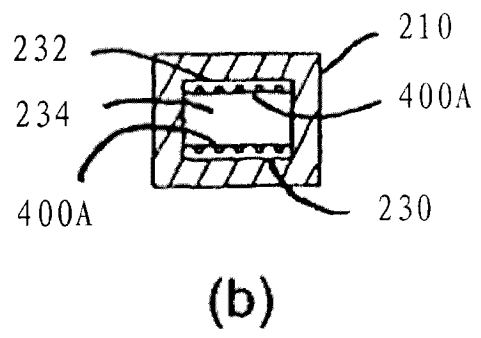
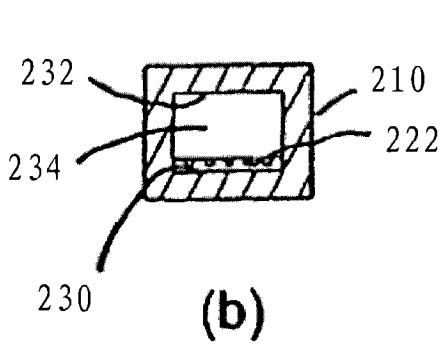
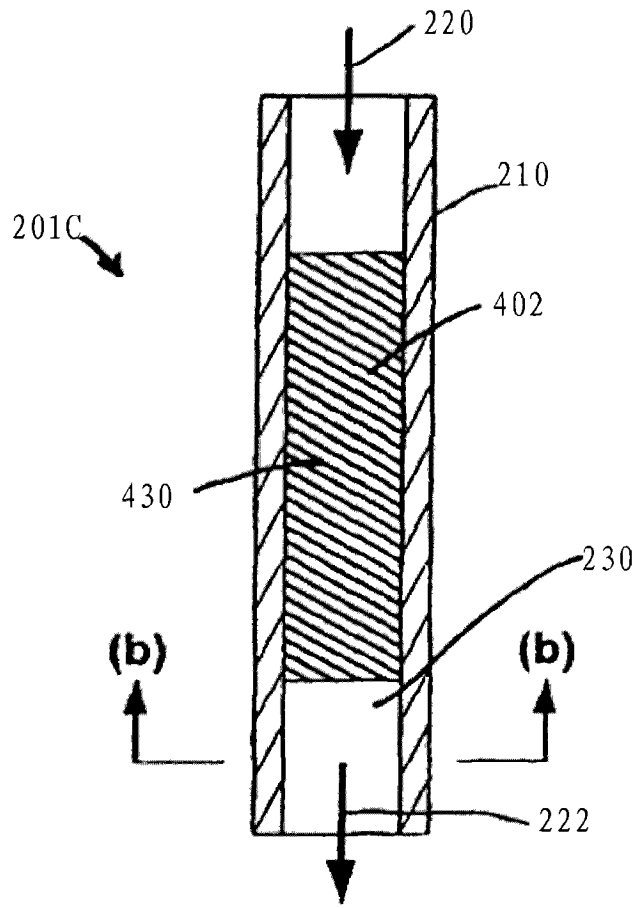
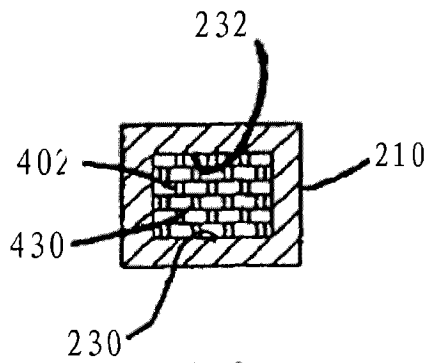


图 33





(a)



(b)

图 34

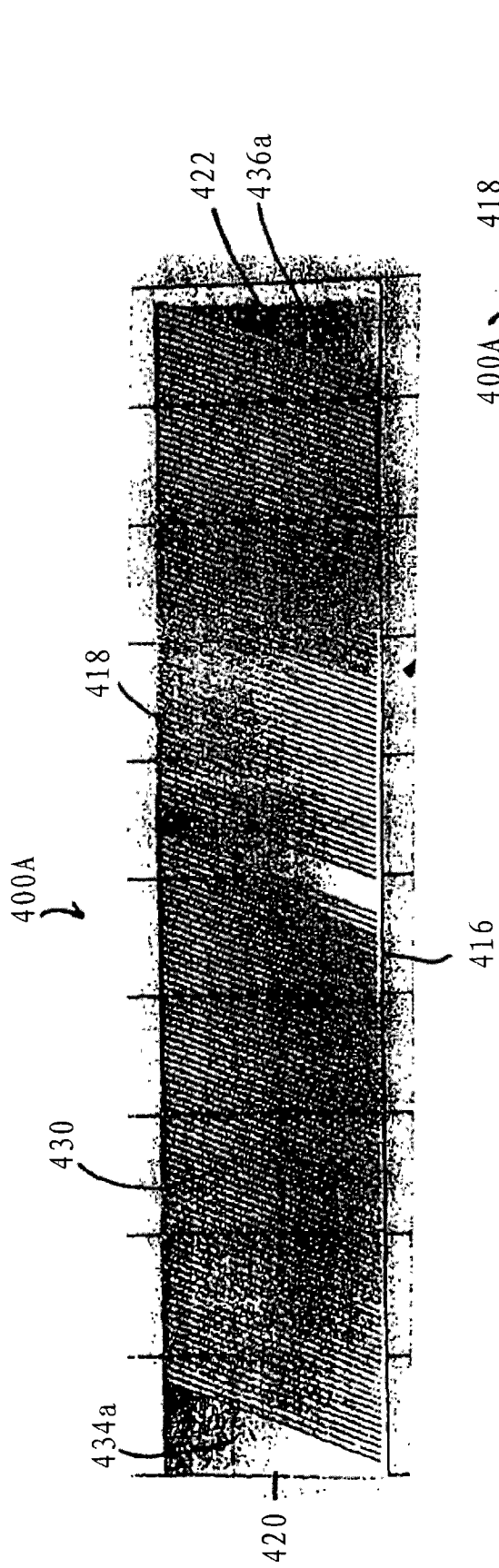


图 35

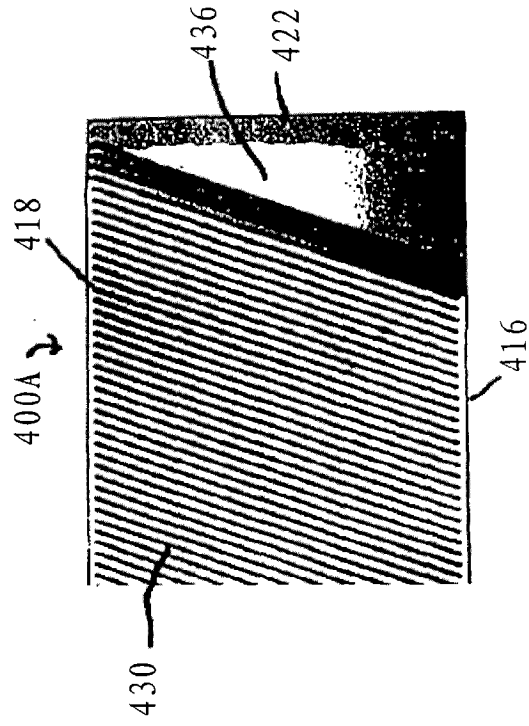


图 36

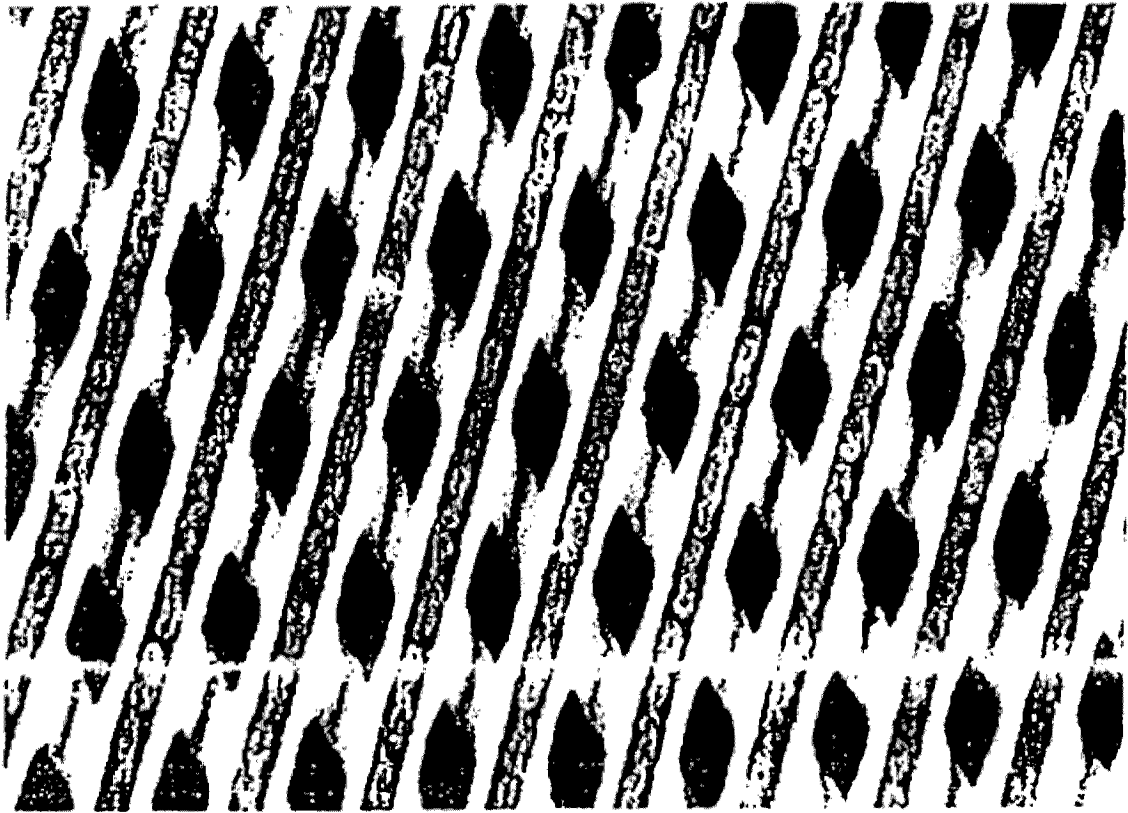


图 37

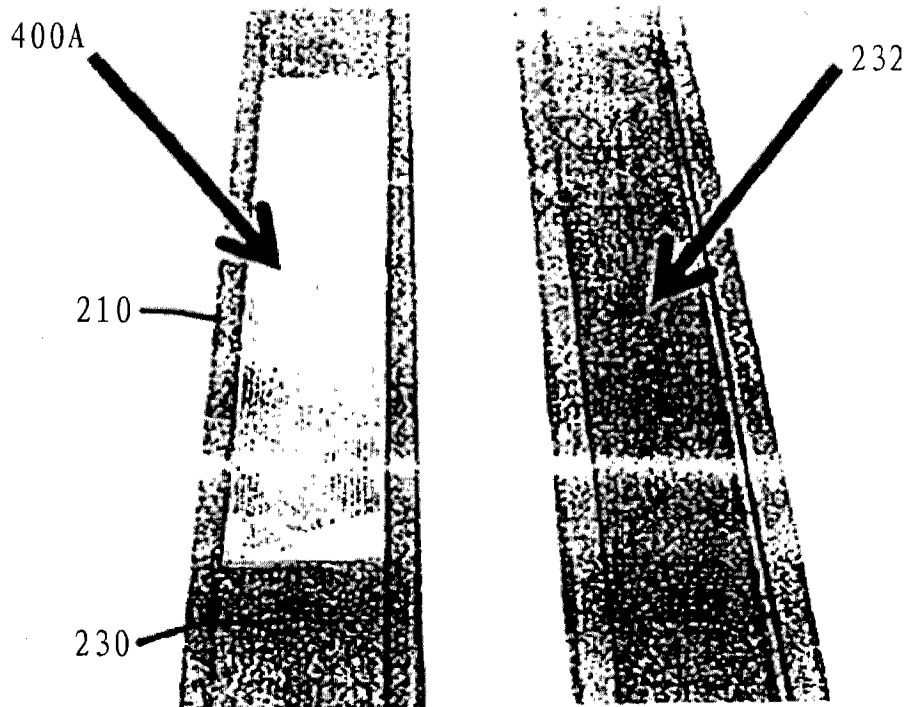


图 38

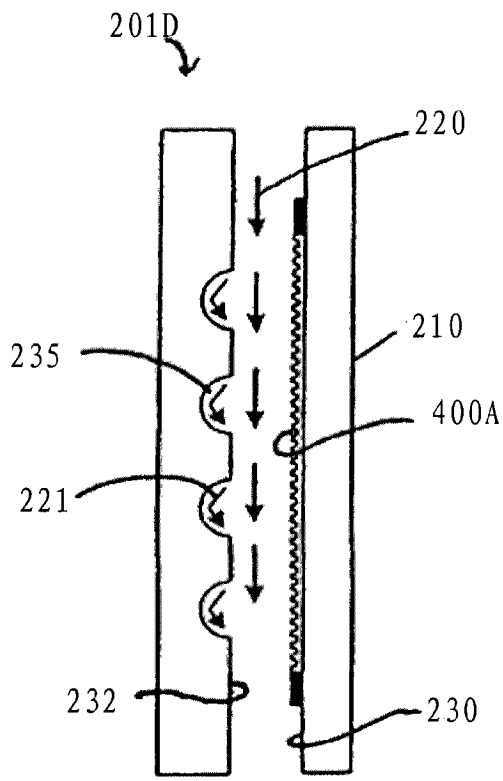


图 39

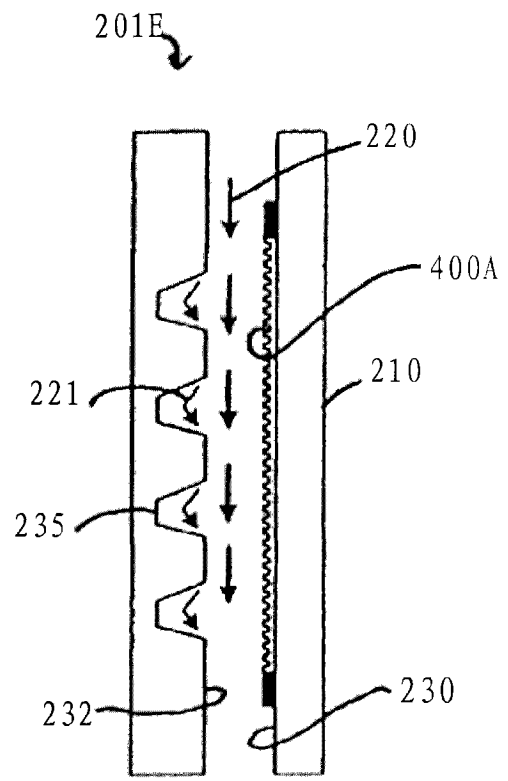


图 40

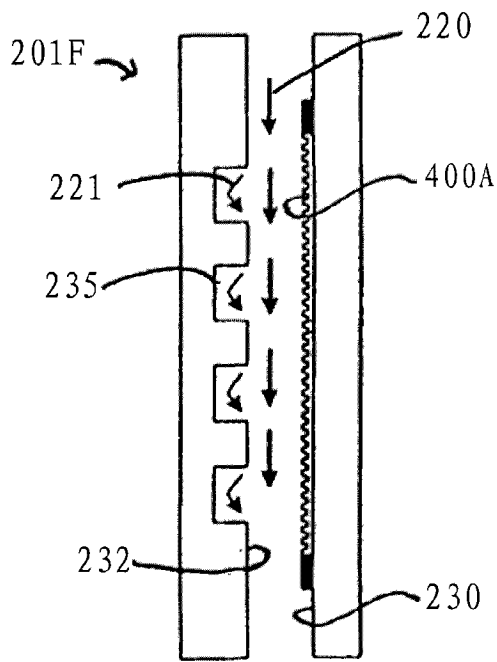


图 41

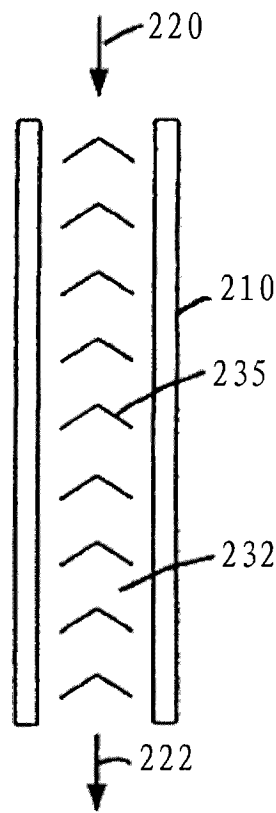


图 42

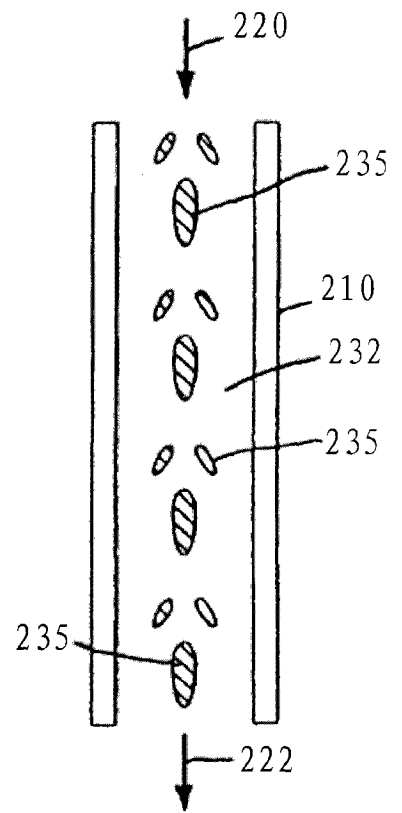


图 43

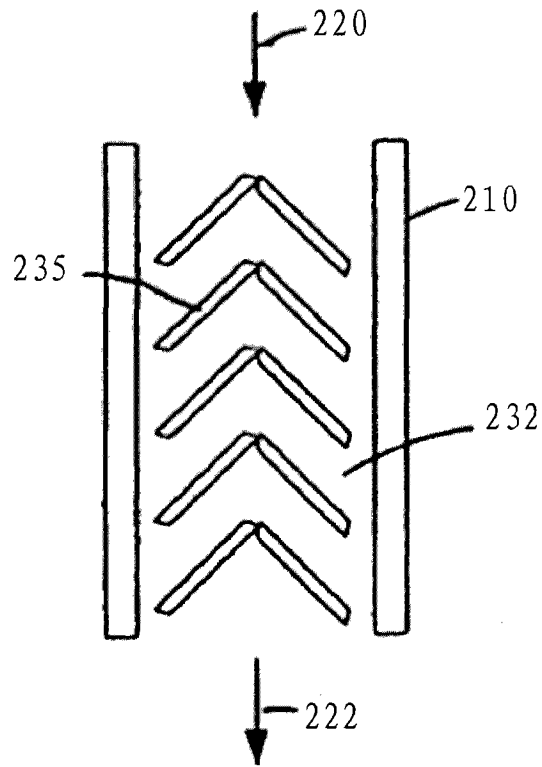


图 44

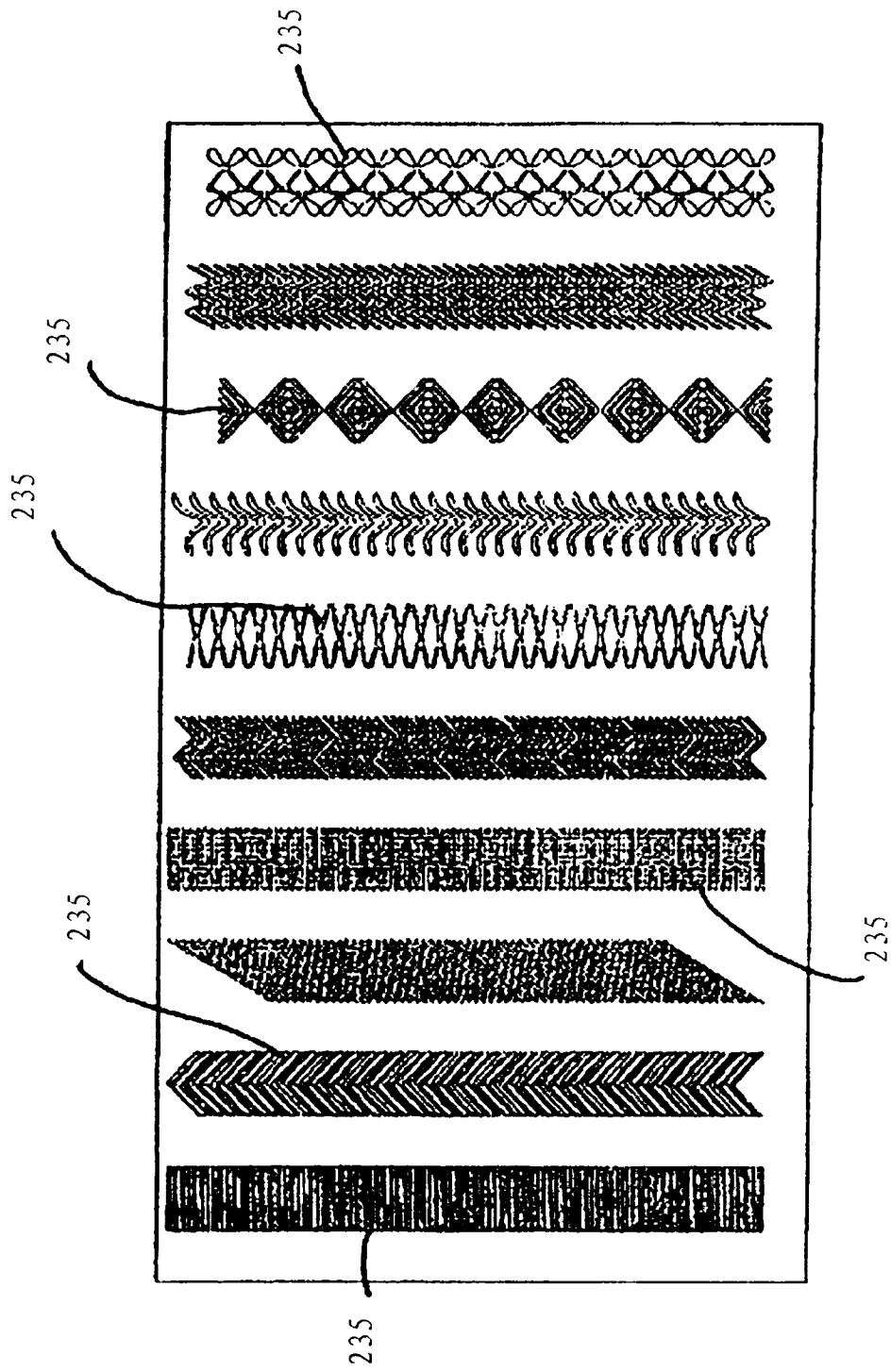


图 45

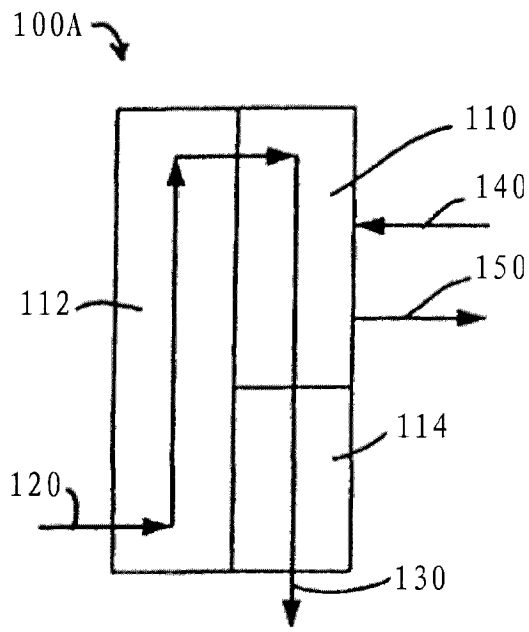


图 46

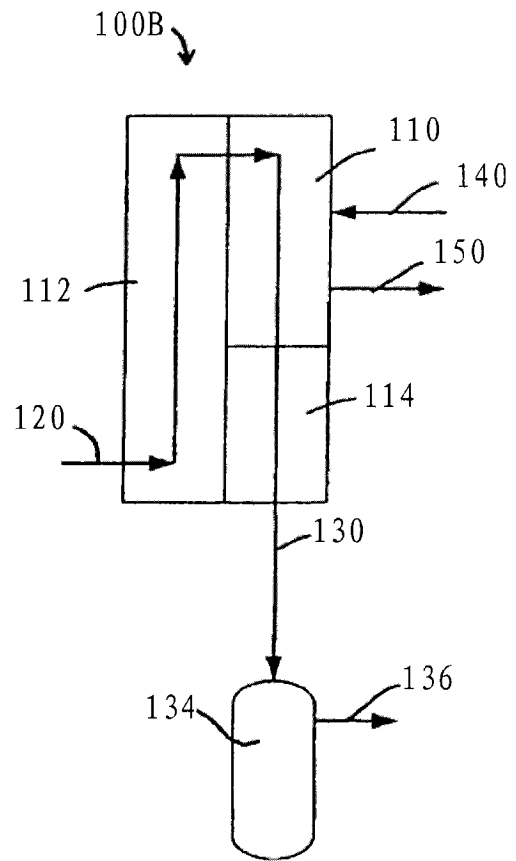


图 47

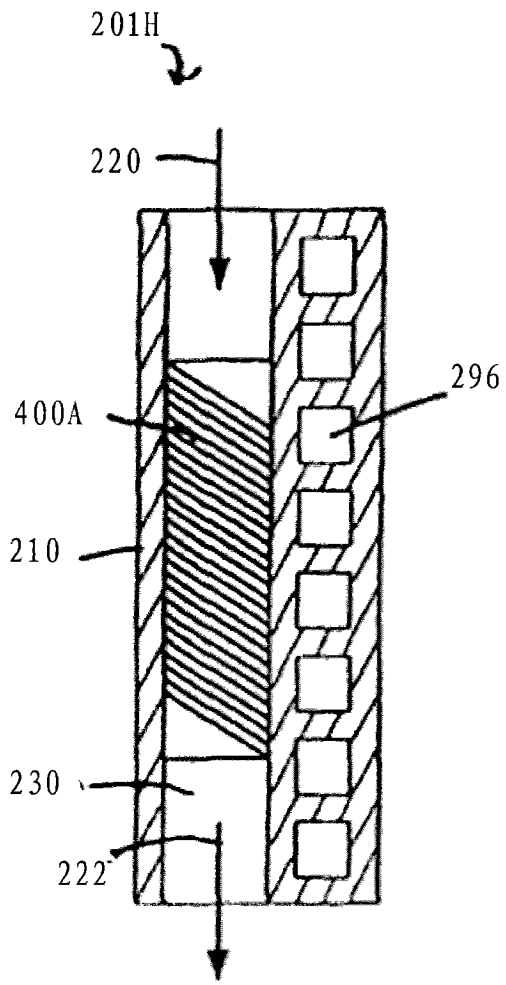


图 49

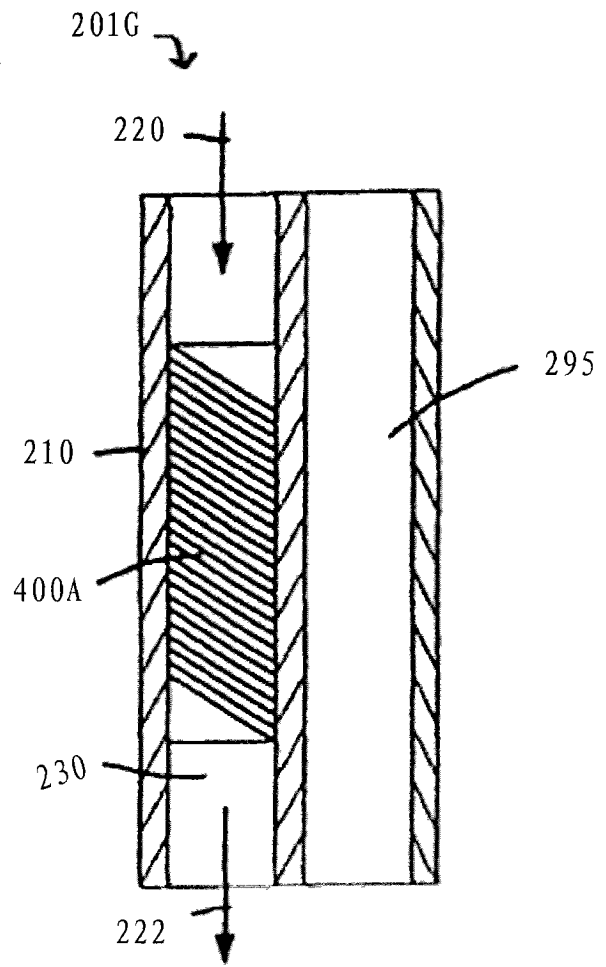


图 48

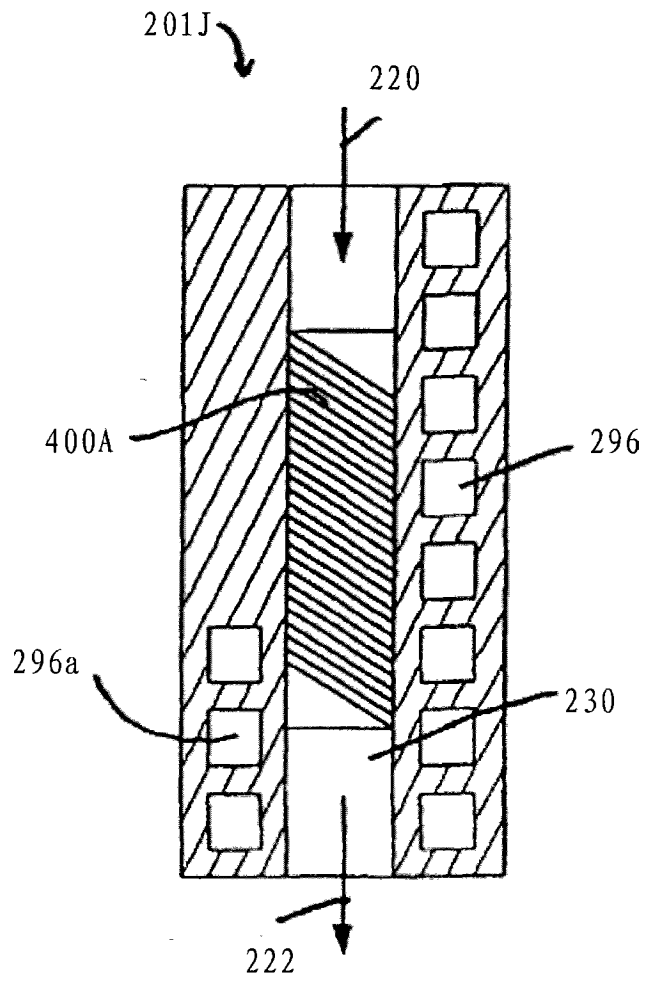


图 51

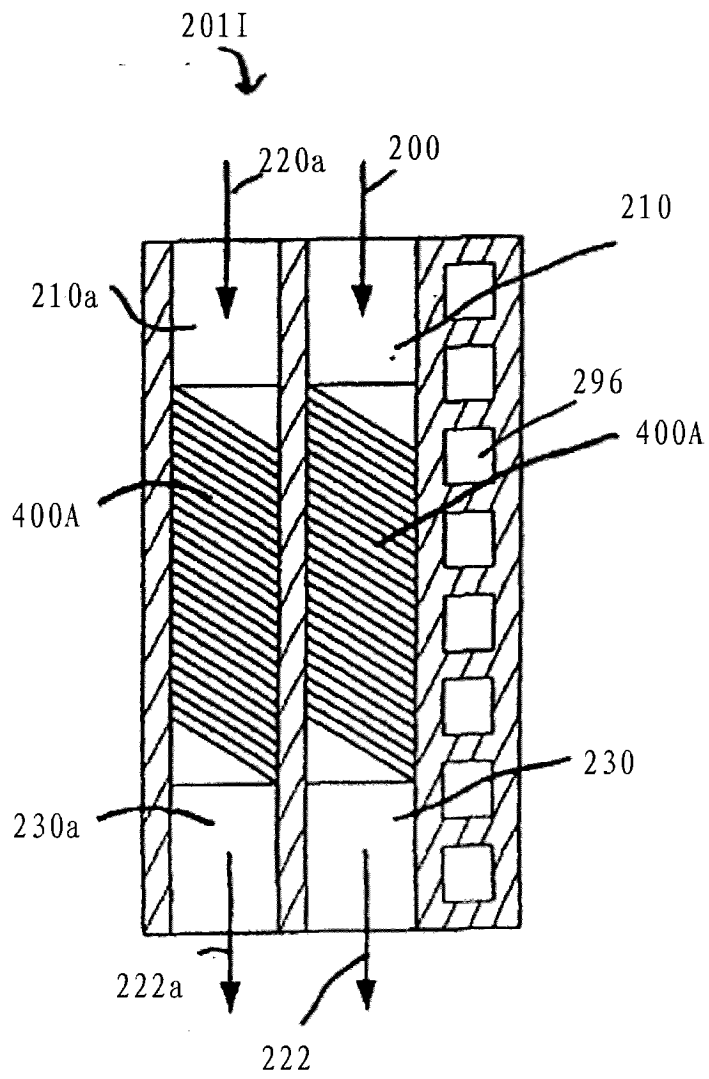


图 50

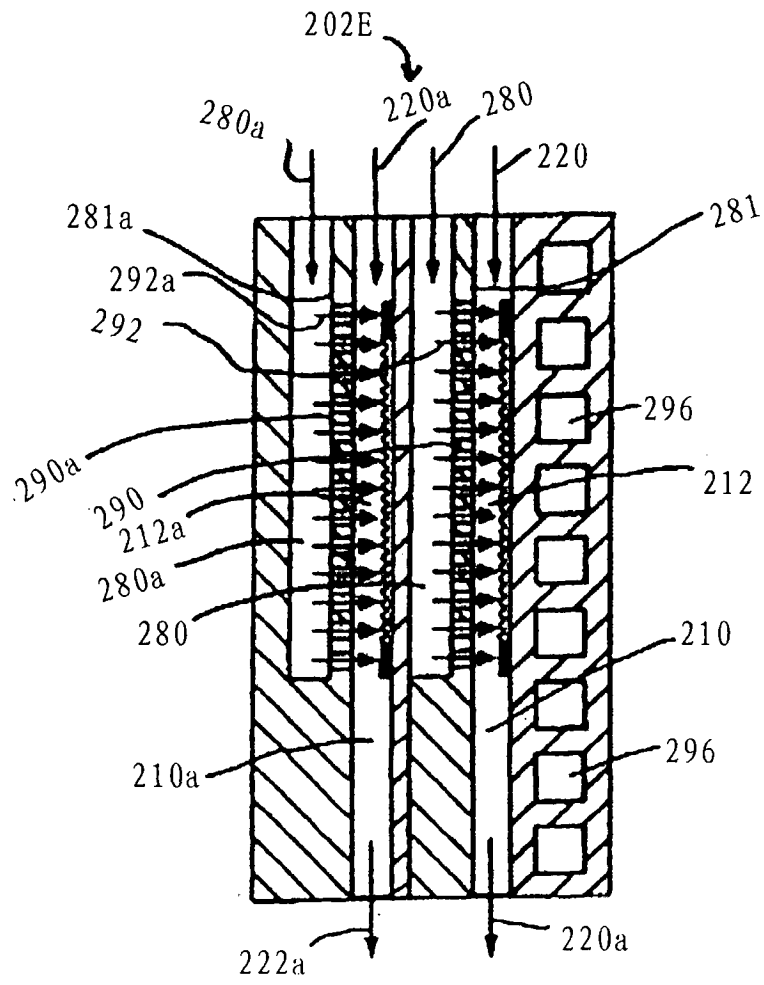


图 53

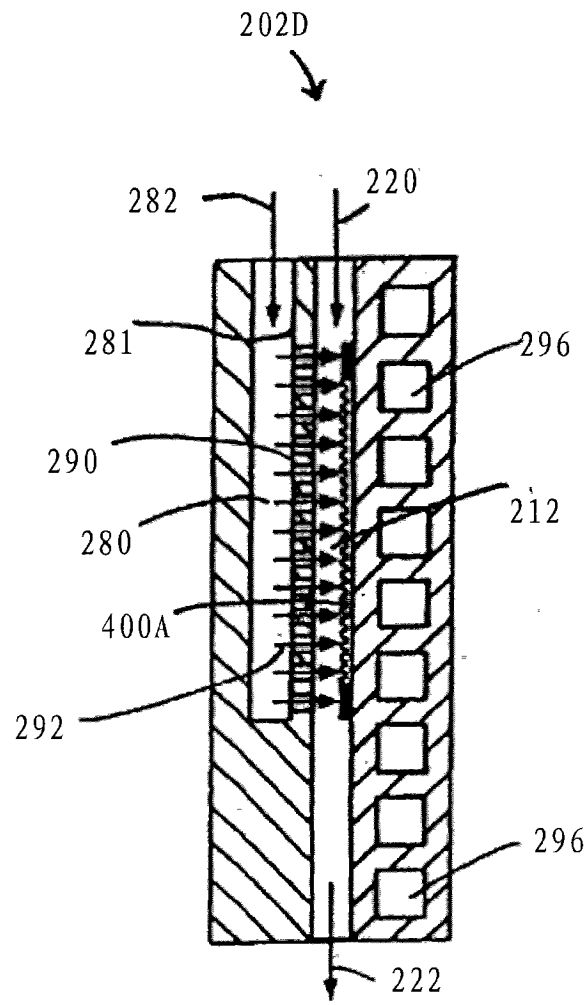


图 52

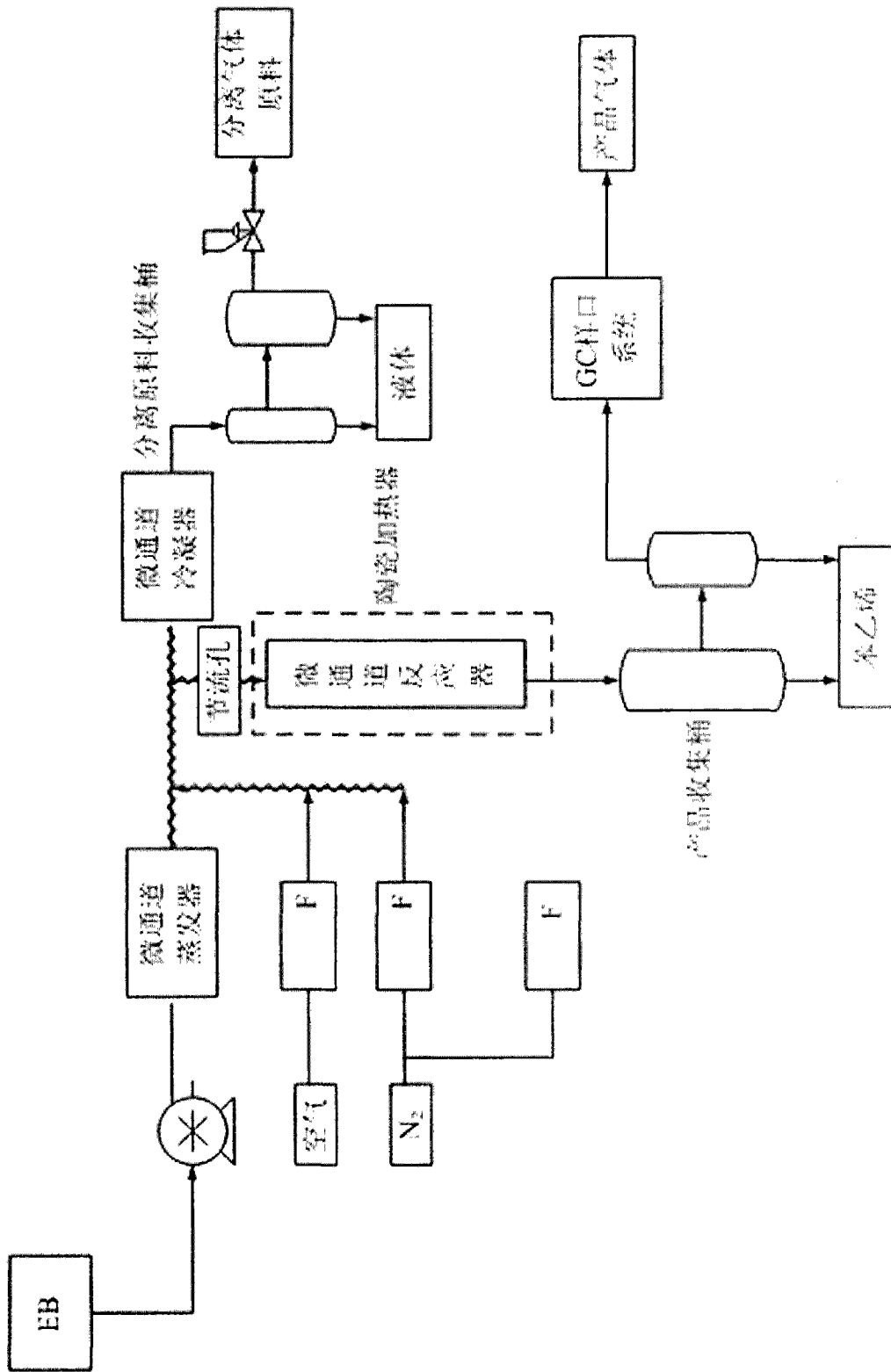
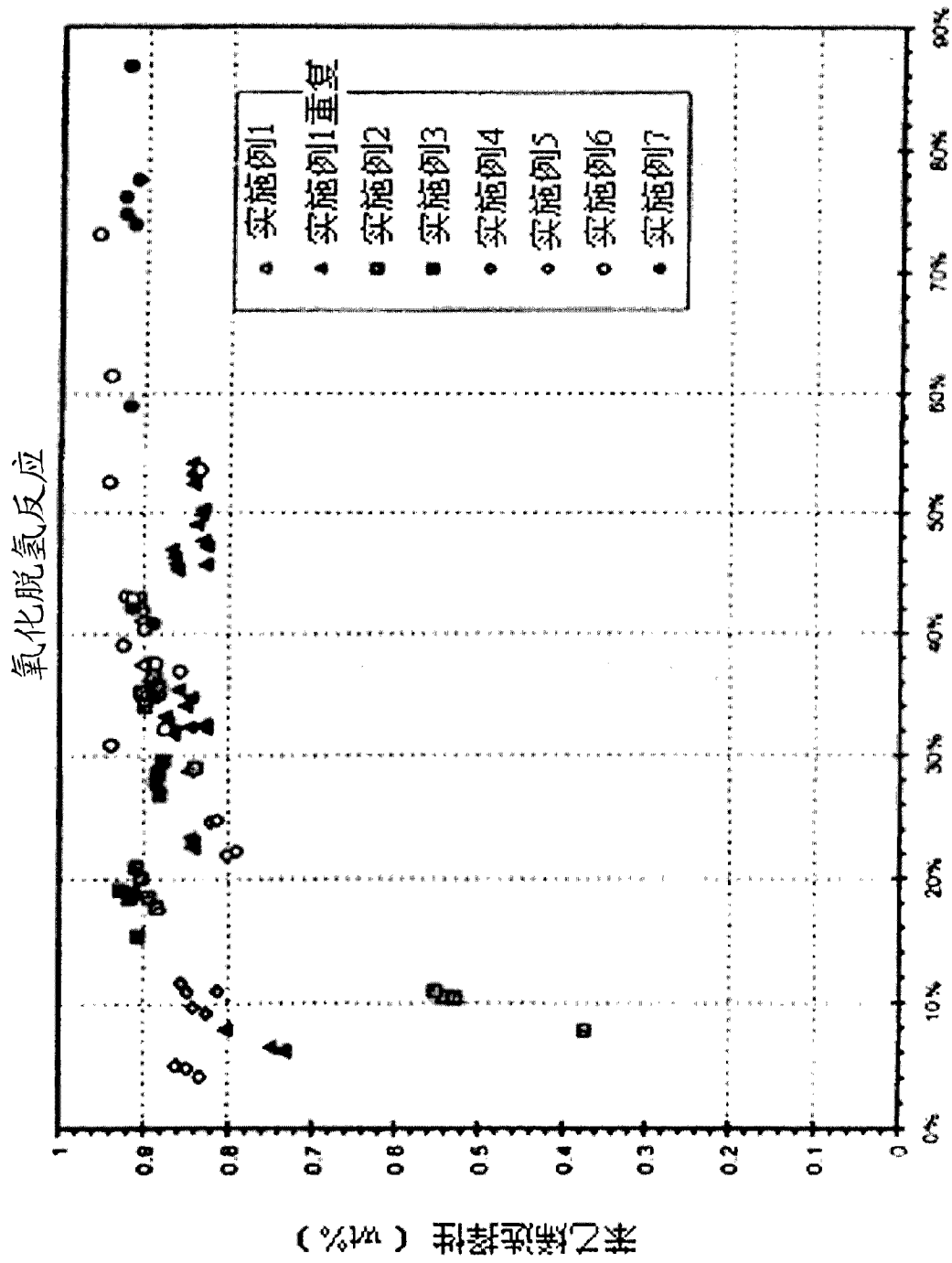


图54

乙苯对苯的重量选择性对其转化率



乙苯转化率 (%)

图 55

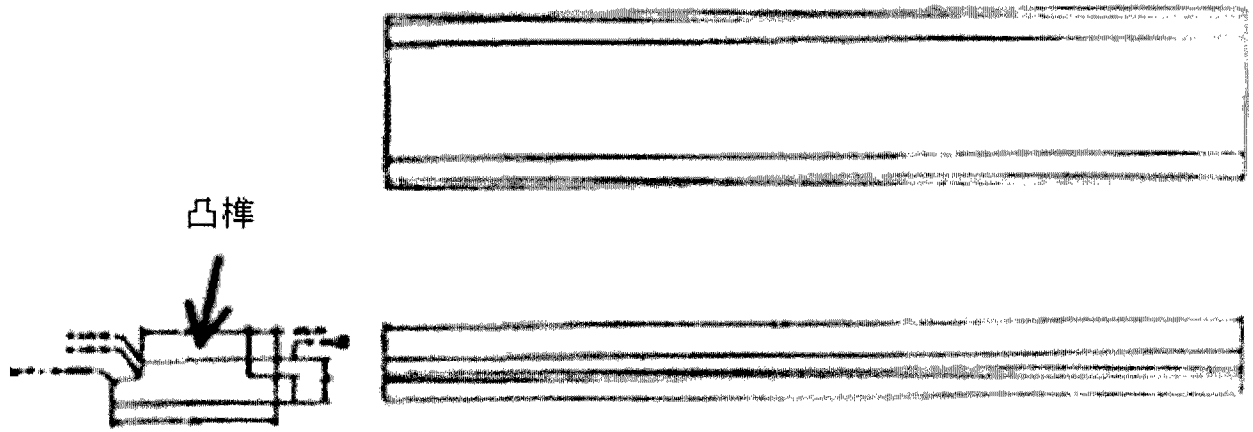


图 56

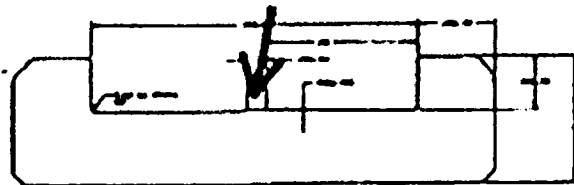
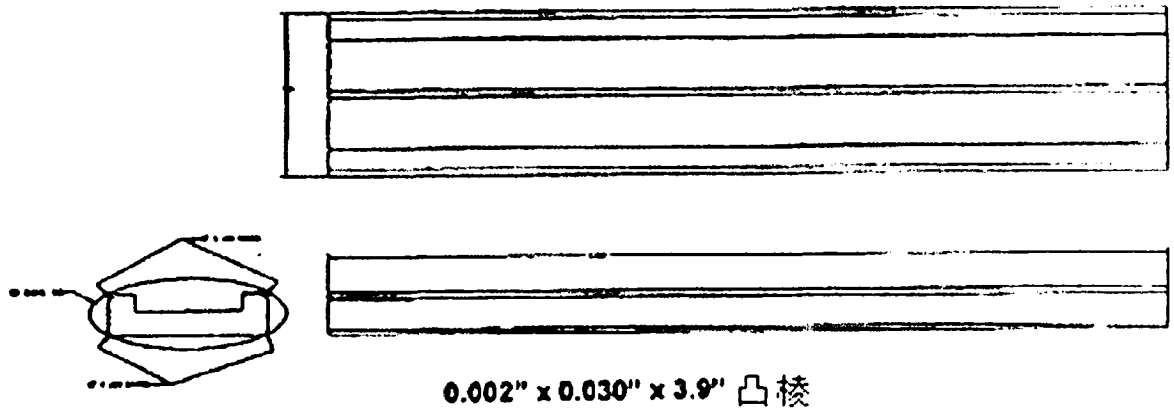


图 57

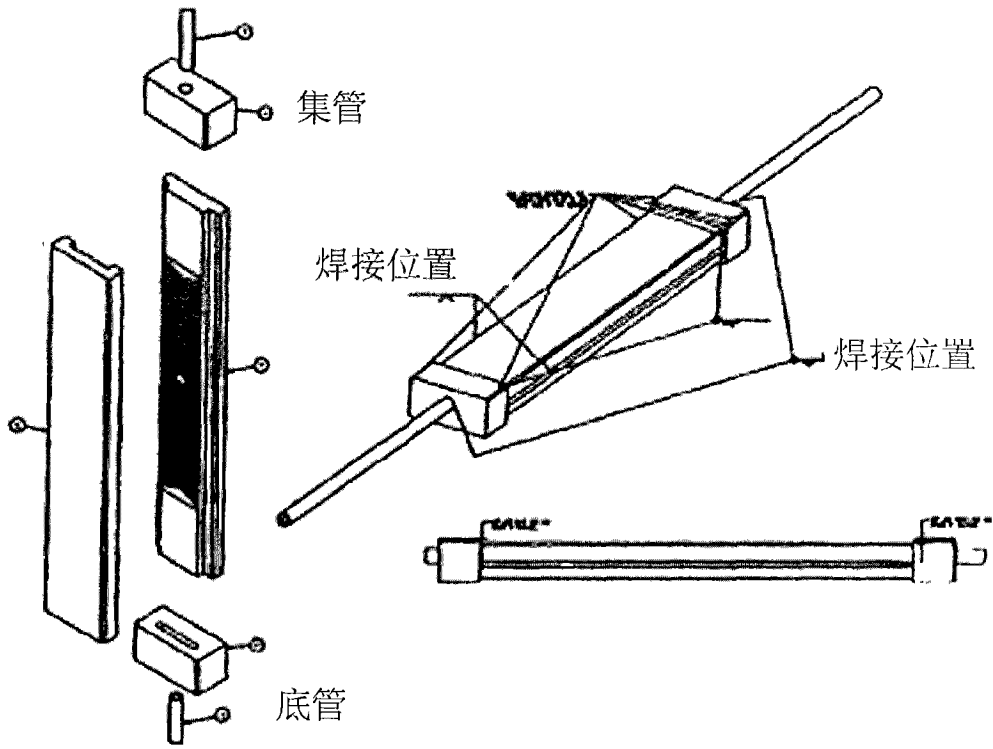


图 58

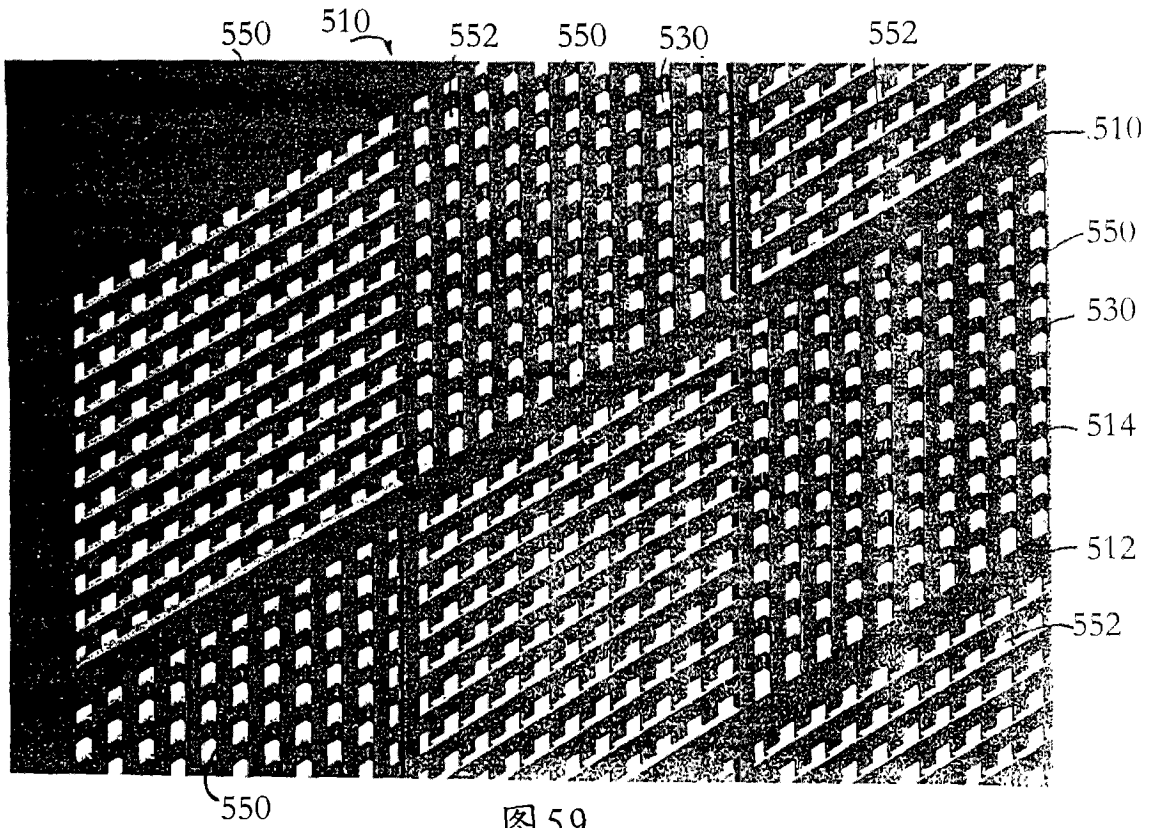


图 59

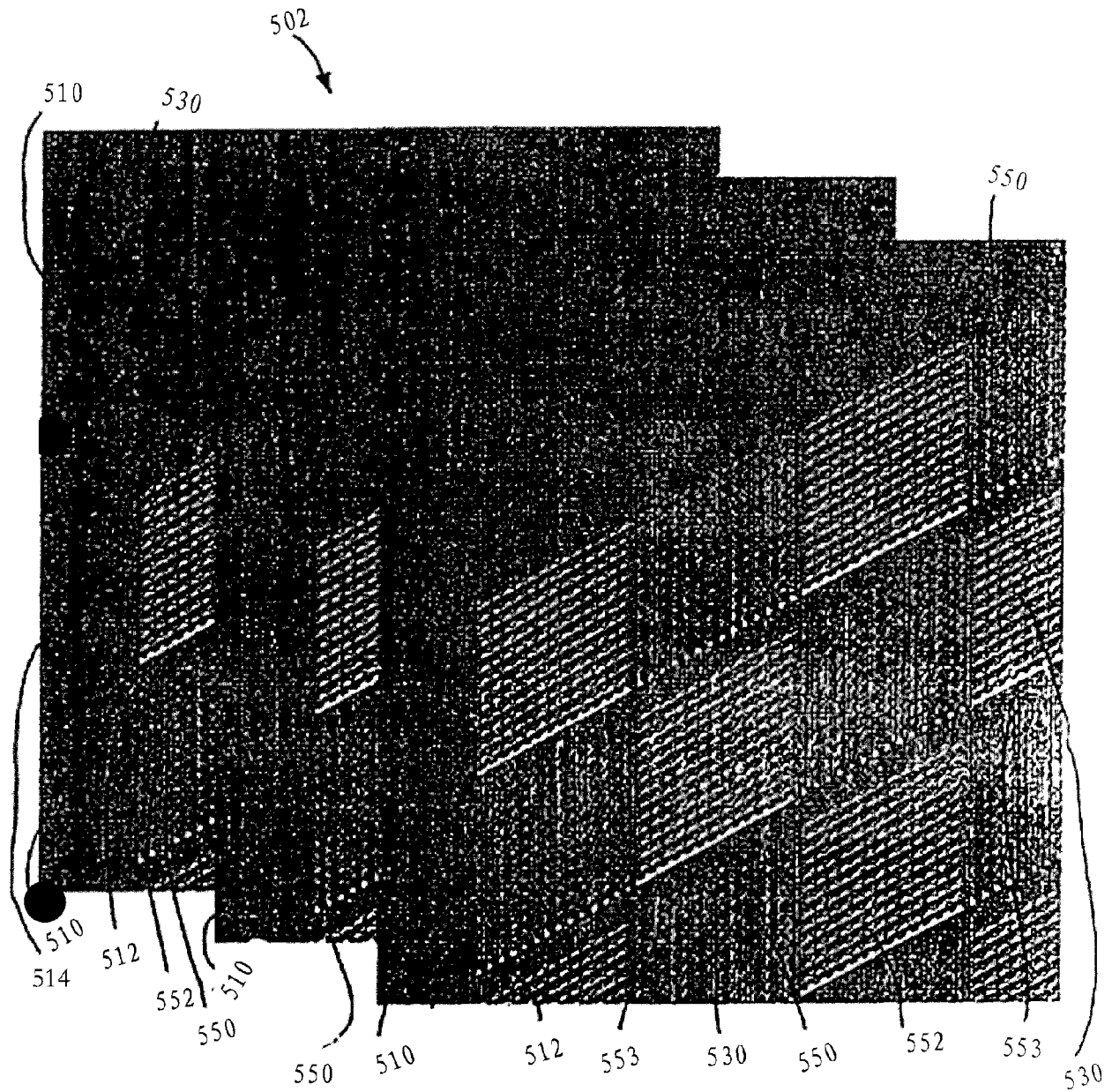


图 60

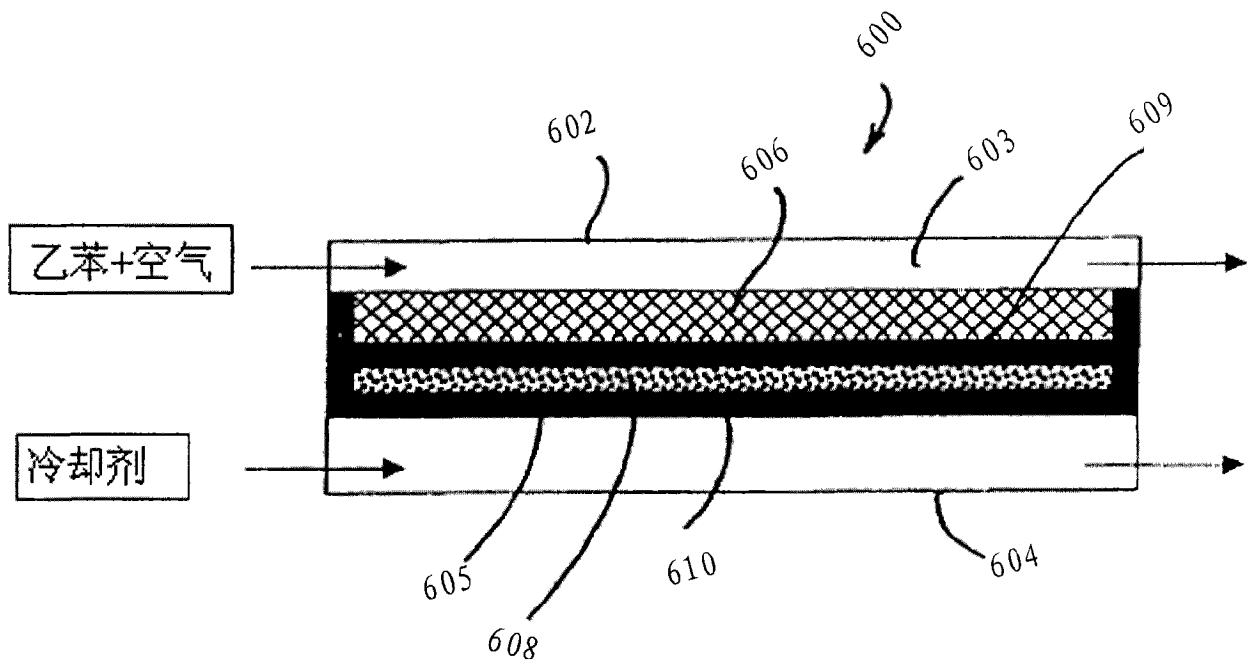


图 61

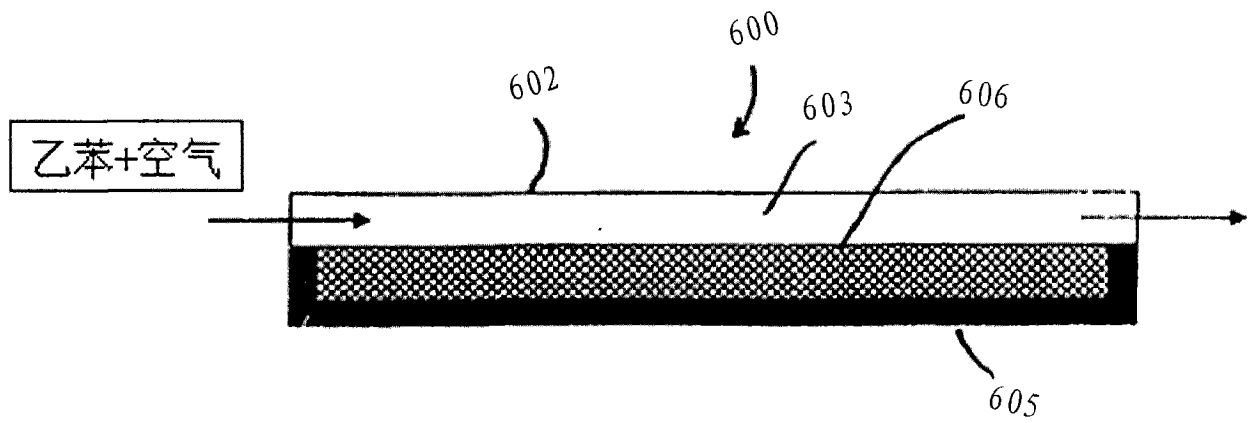


图 62

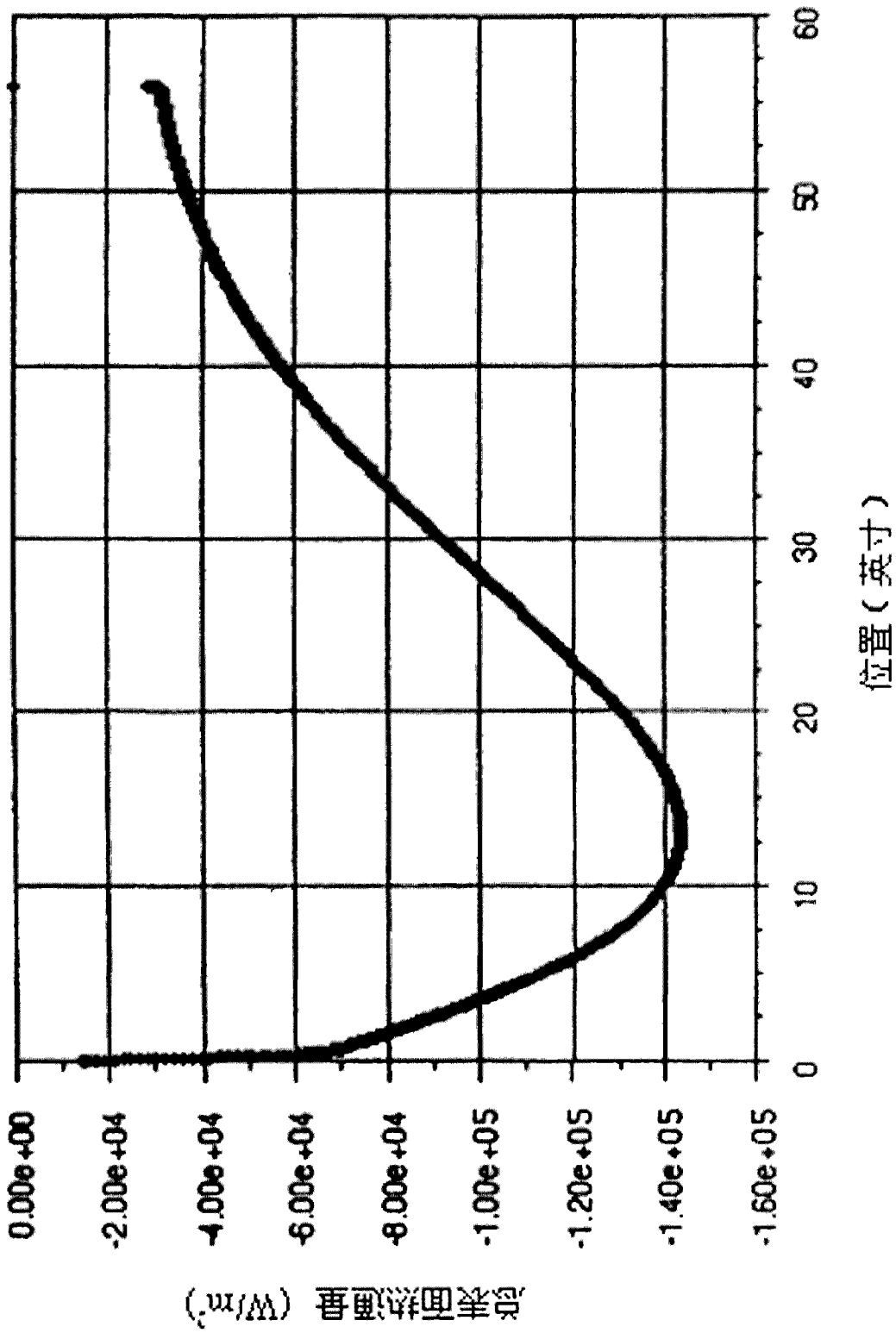


图 63

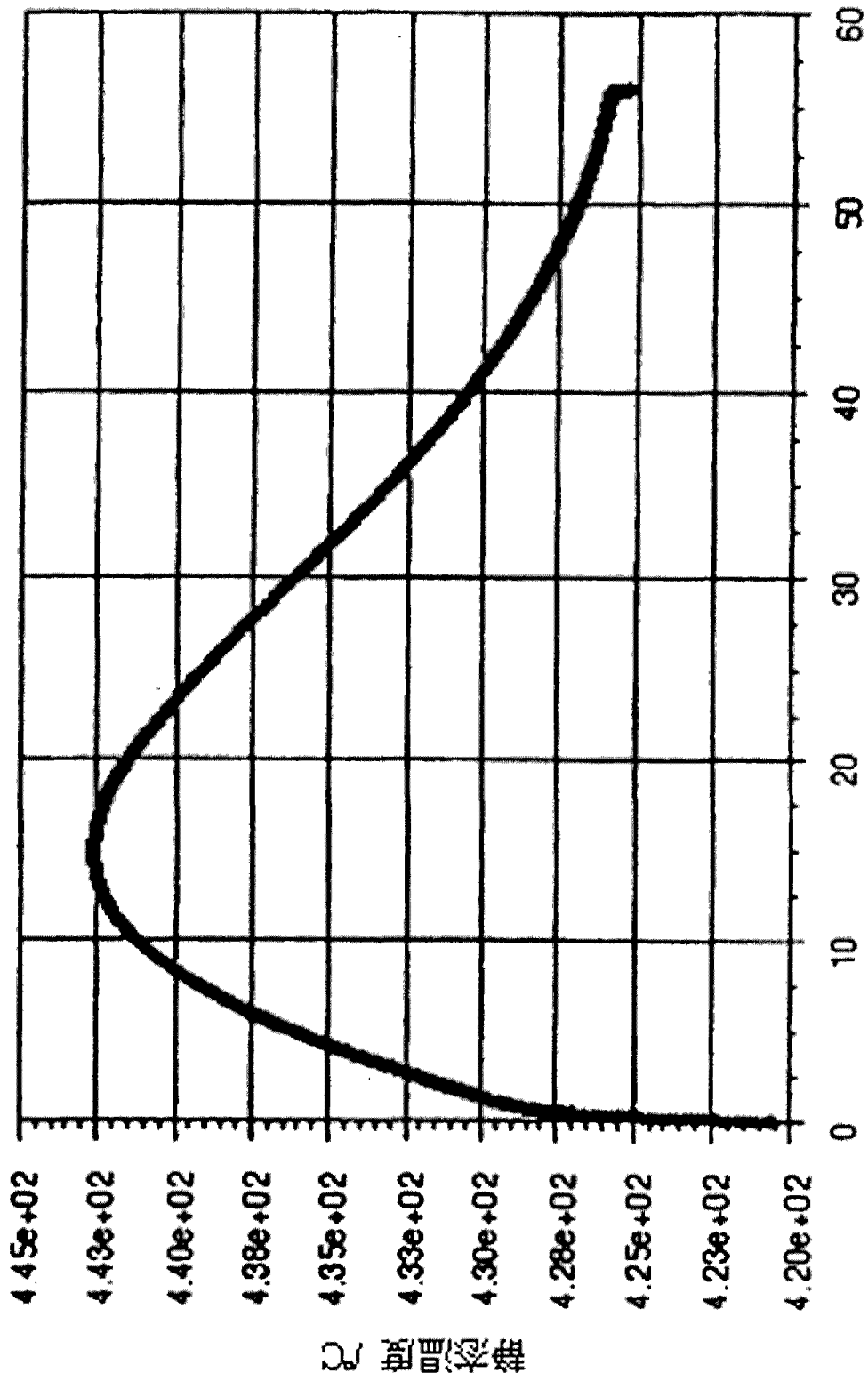


图64

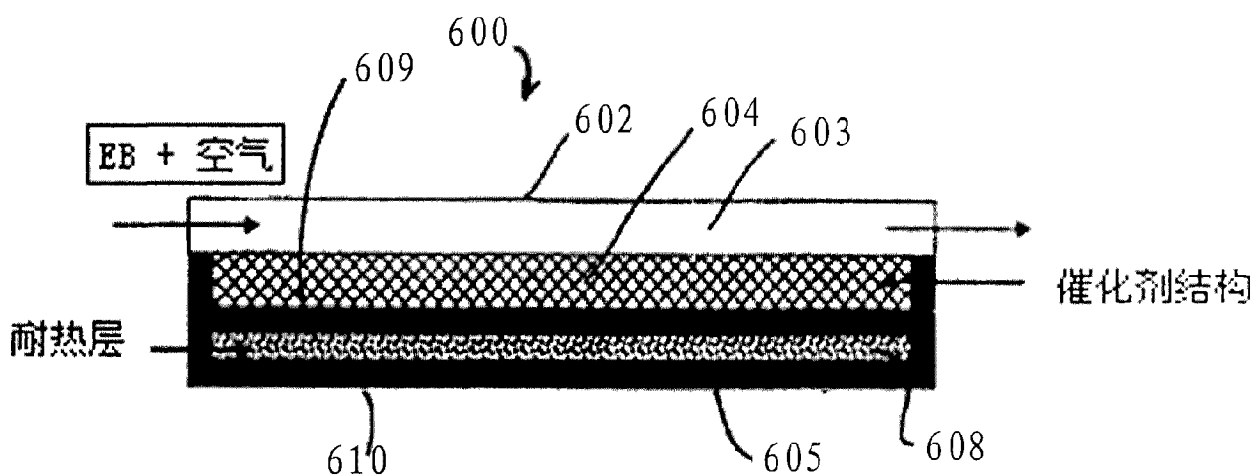
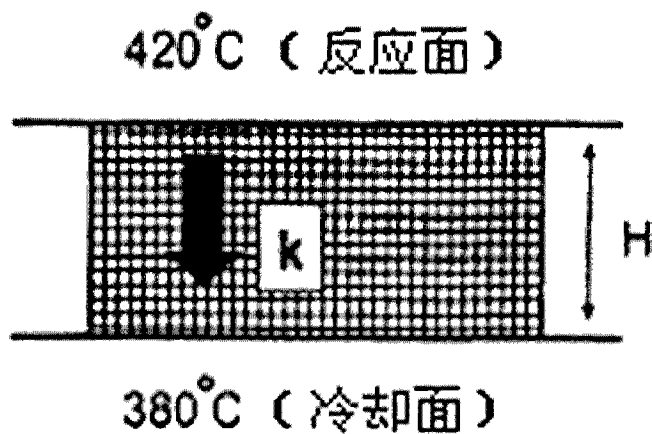


图 65



$$Q = \frac{k}{H} \Delta T$$

图 66

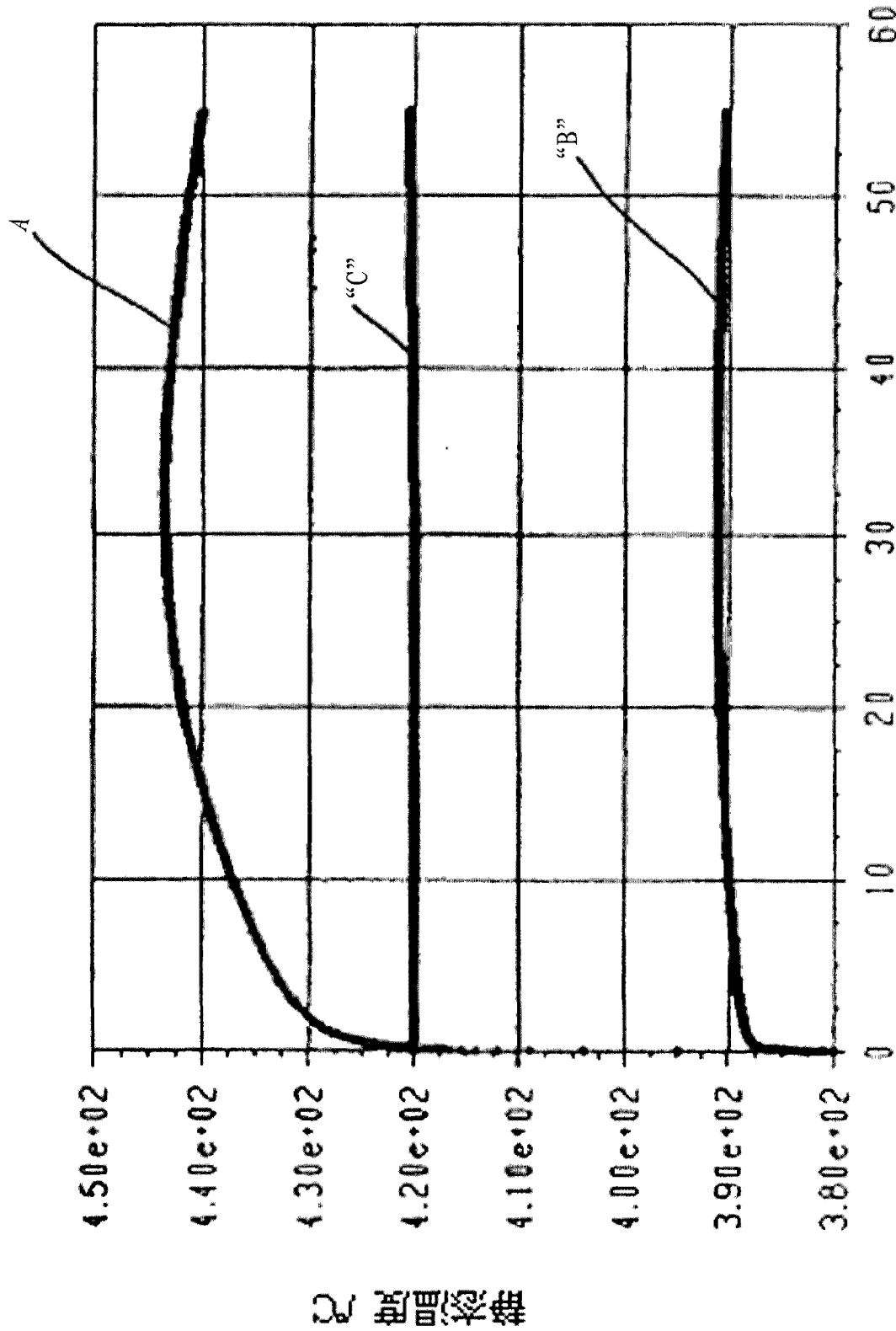
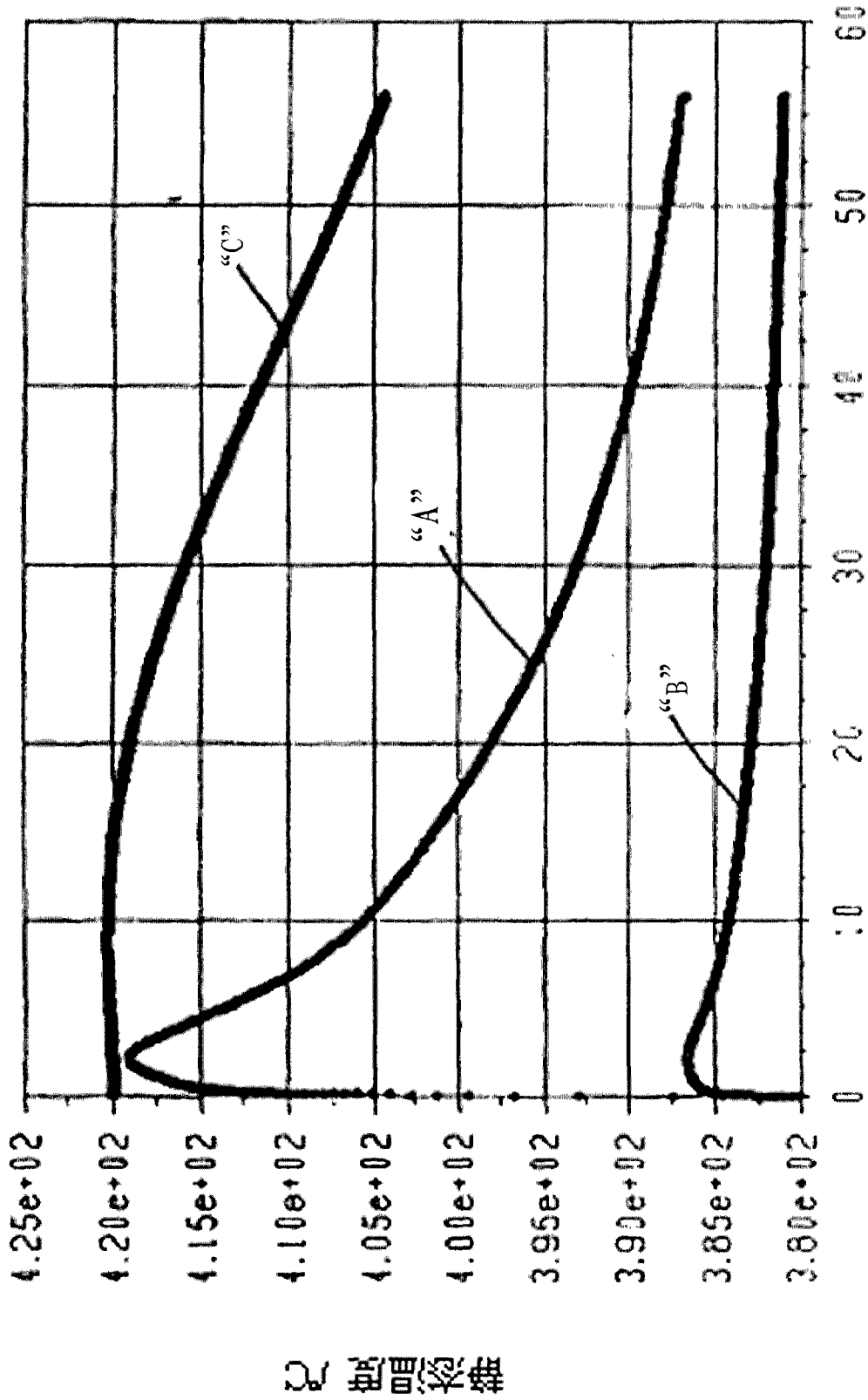


图67



位置 (英寸)
图68

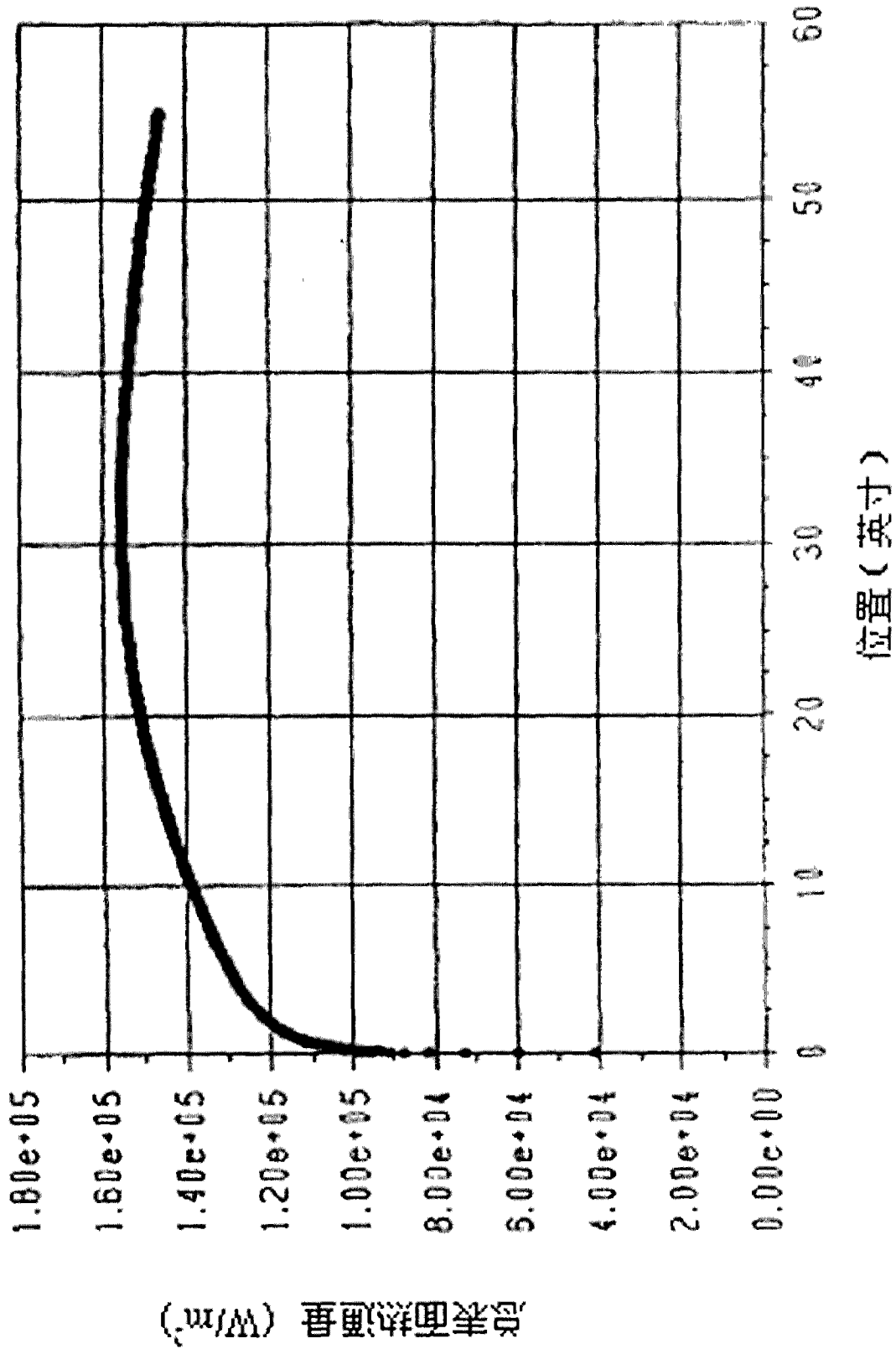


图69



图70

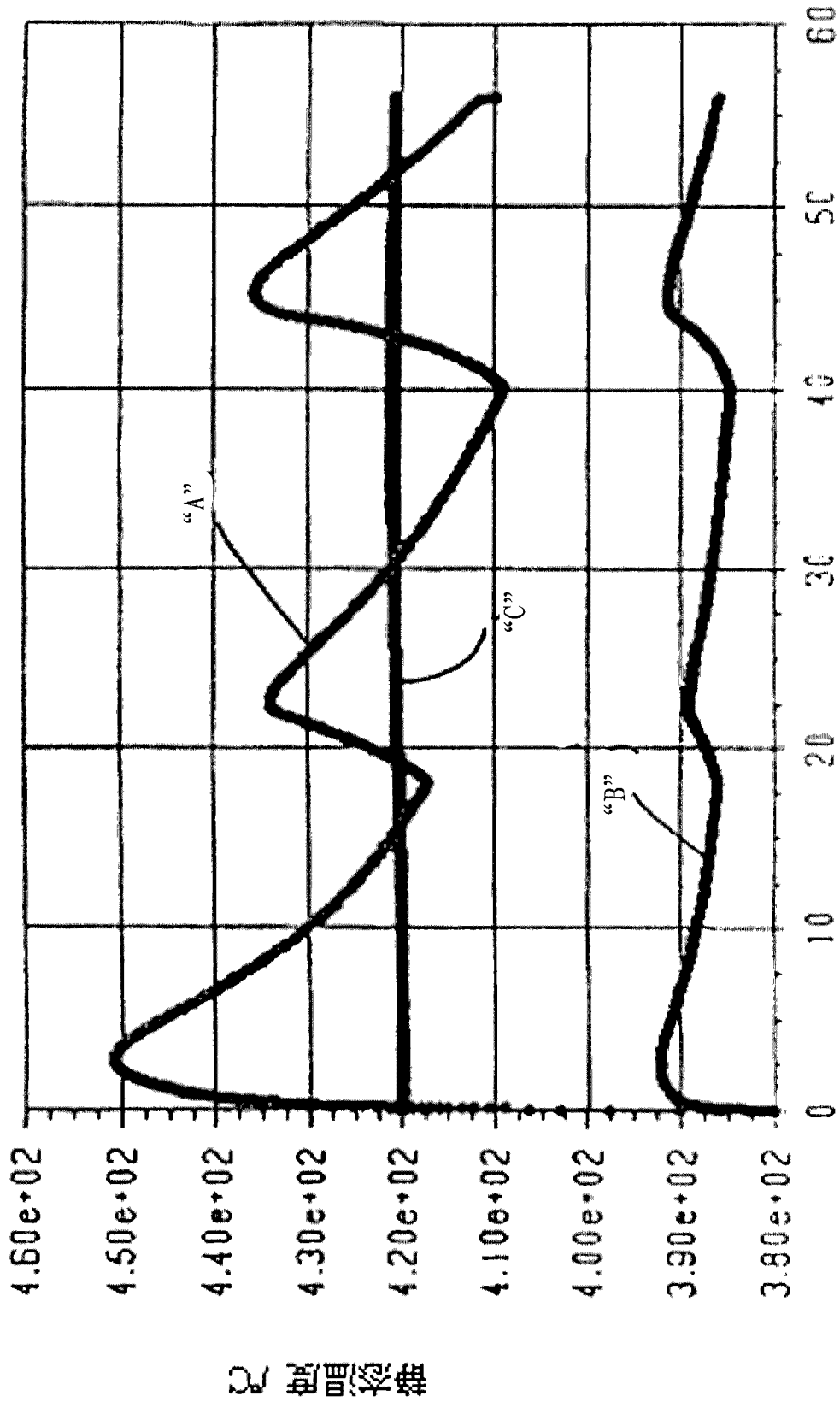


图71

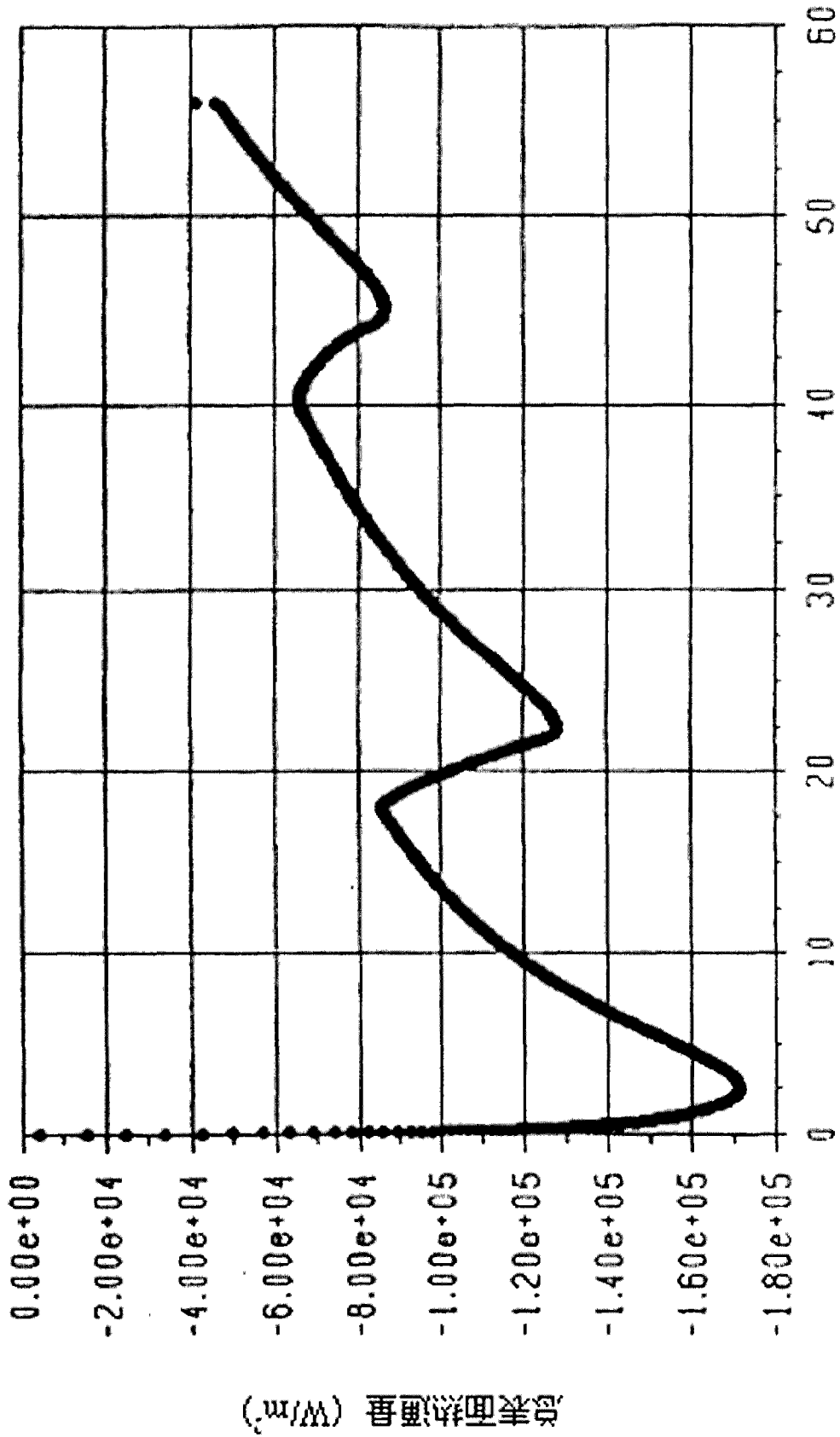


图72

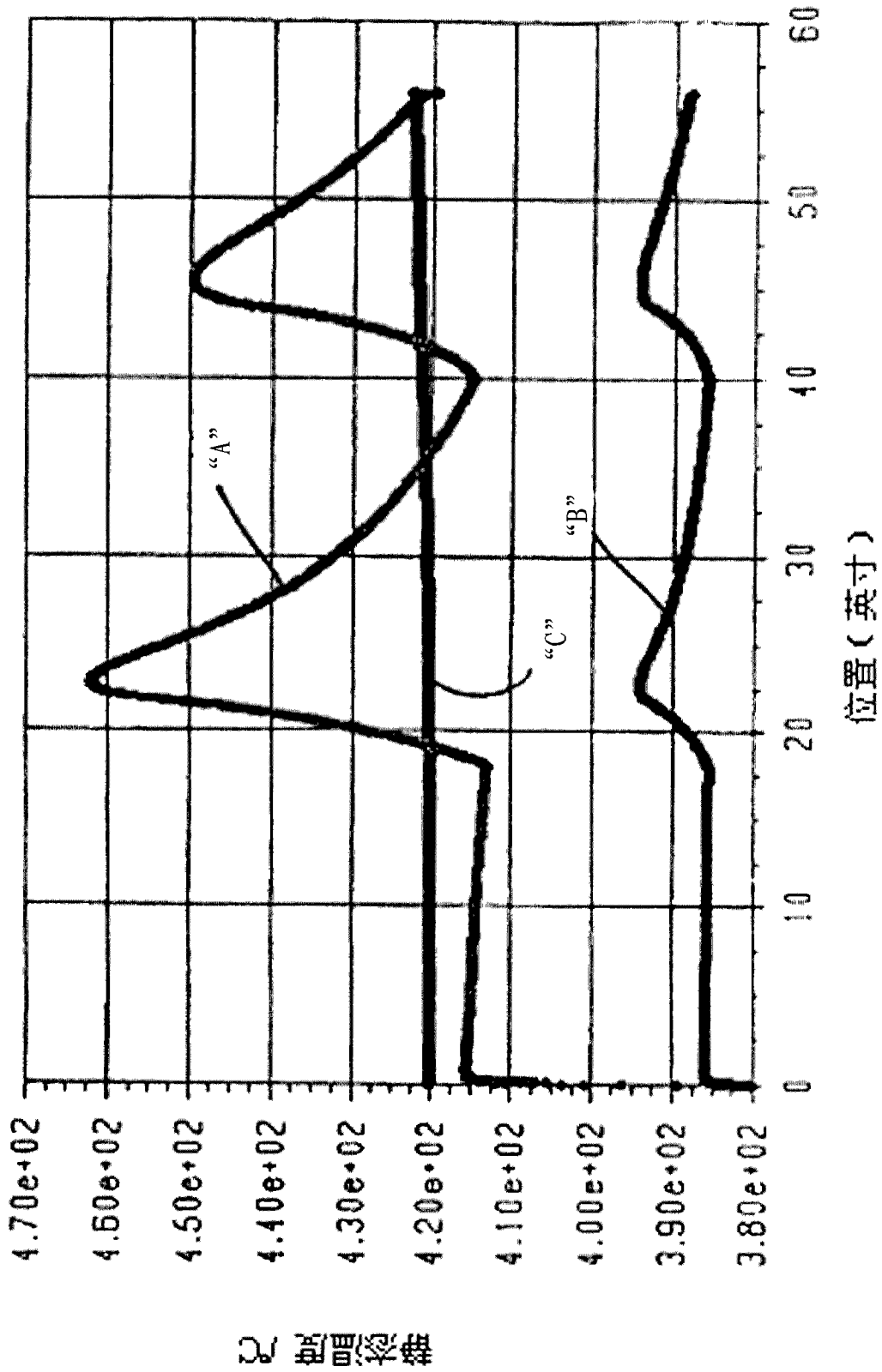


图73

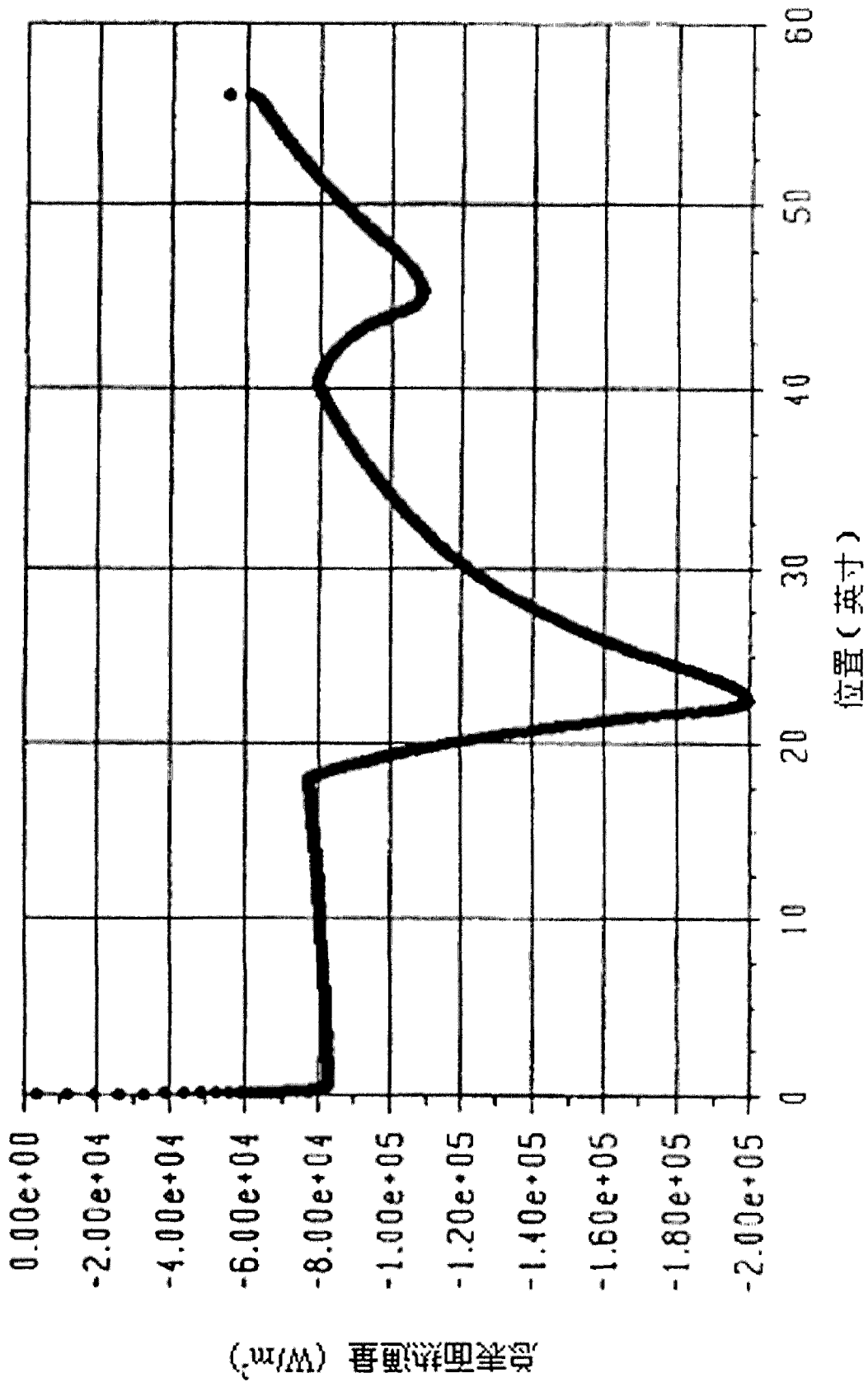


图 74

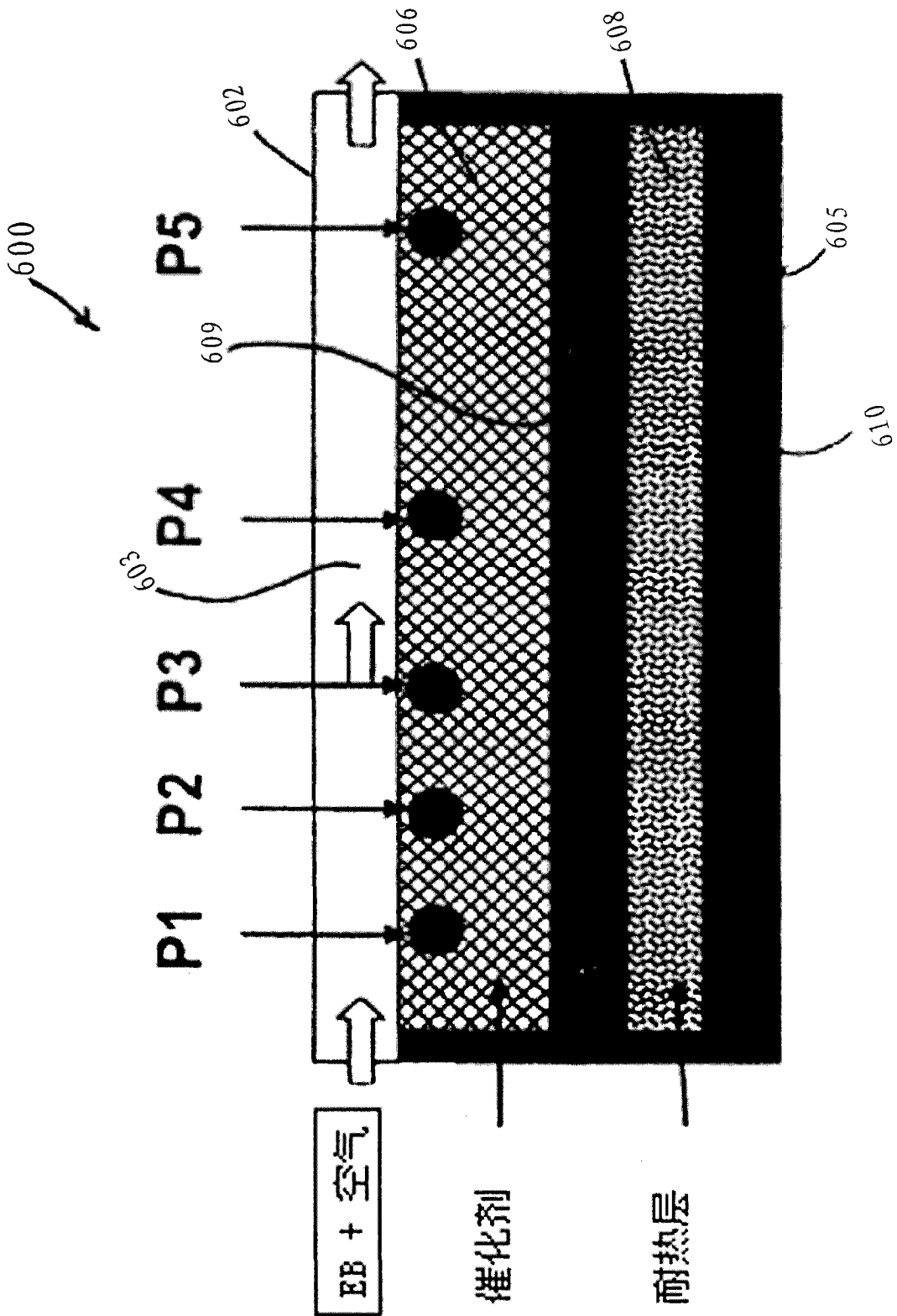
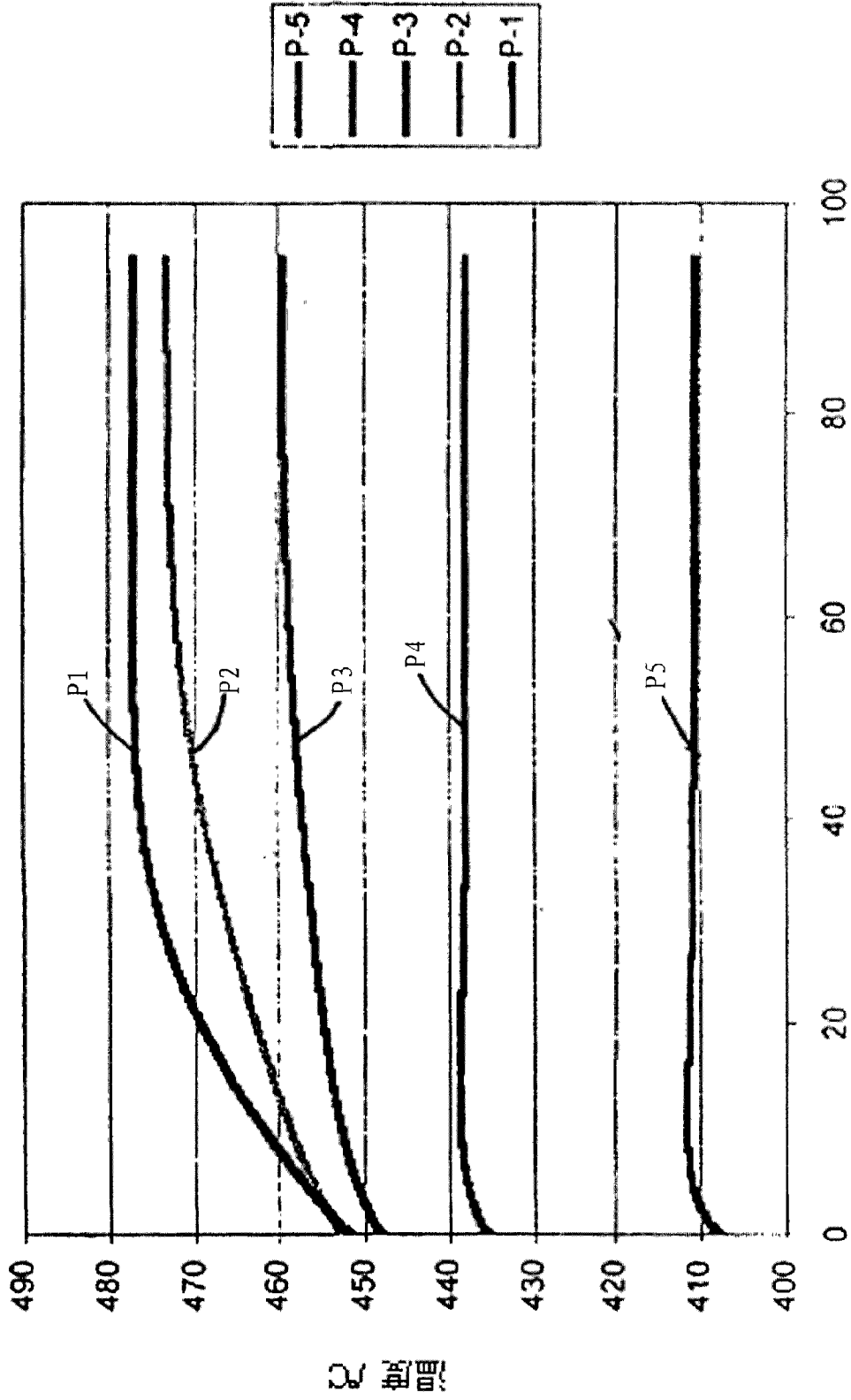


图75



位置 (英寸)
图76

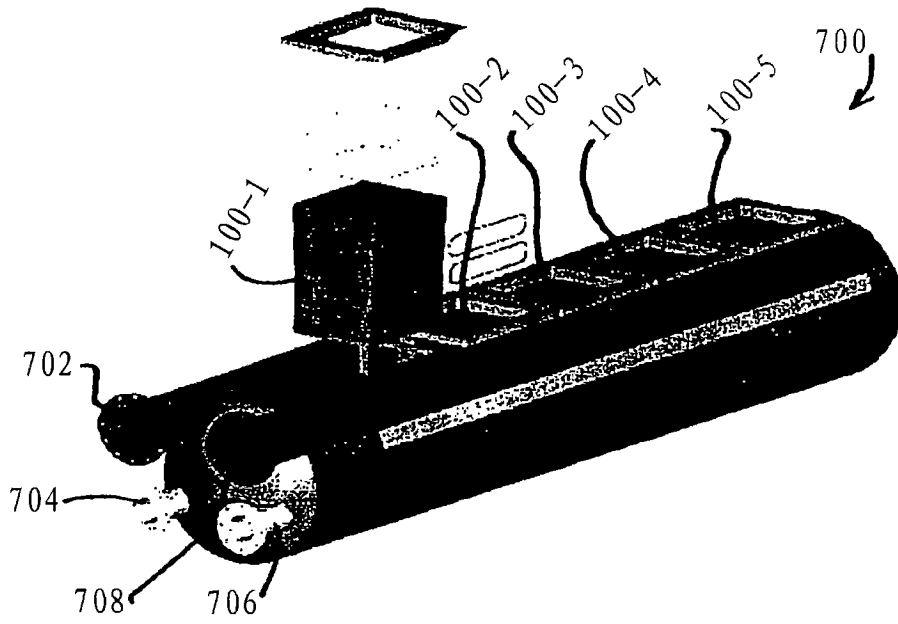


图 77

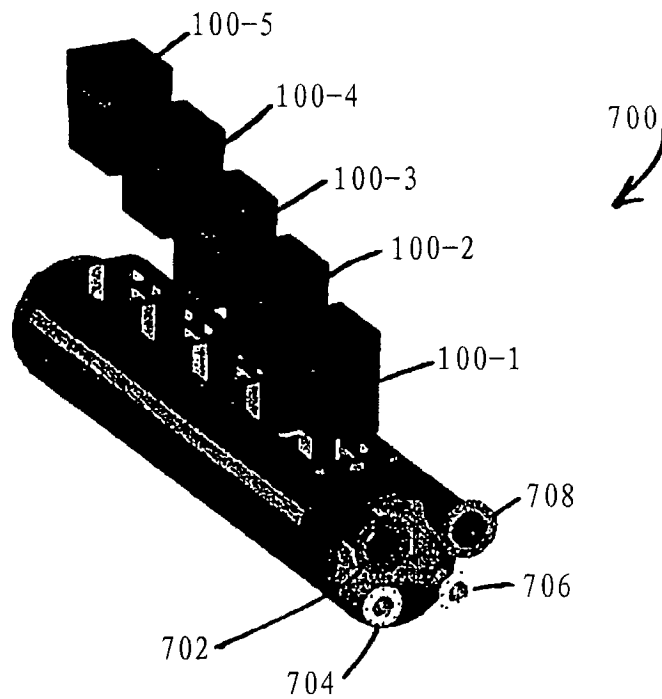


图 78