

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 9 日 (09.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/007792 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 8/02 (2006.01) *F28F 1/12* (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01) *F28F 1/42* (2006.01)
F28F 1/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/101844
- (22) 国际申请日: 2024 年 6 月 27 日 (27.06.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310810224.8 2023年7月3日 (03.07.2023) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中石化 (上海) 石油化工研究院有限公司 (SINOPEC (SHANGHAI) RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1600 号, Shanghai 201208 (CN)。

- (72) 发明人: 周继鹏 (ZHOU, Jipeng); 中国上海市浦东新区浦东北路 1600 号, Shanghai 201208 (CN)。何文军 (HE, Wenjun); 中国上海市浦东新区浦东北路 1600 号, Shanghai 201208 (CN)。俞峰萍 (YU, Fengping); 中国上海市浦东新区浦东北路 1600 号, Shanghai 201208 (CN)。戈军伟 (GE, Junwei); 中国上海市浦东新区浦东北路 1600 号, Shanghai 201208 (CN)。王嘉华 (WANG, Jiahua); 中国上海市浦东新区浦东北路 1600 号, Shanghai 201208 (CN)。
- (74) 代理人: 中国专利代理 (香港) 有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国中华人民共和国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 字楼, Hong Kong 999077 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: FIXED BED REACTOR COMPRISING LIQUID DISTRIBUTION APPARATUS AND METHOD FOR PERFORMING MULTI-PHASE CATALYTIC REACTION BY USING REACTOR

(54) 发明名称: 包含液体分布装置的固定床反应器和使用这种反应器进行多相催化反应的方法

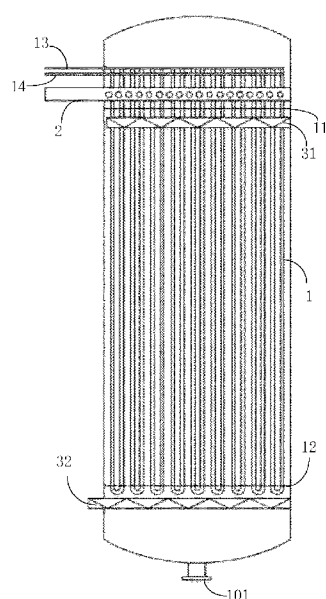


图 1

(57) Abstract: A reactor comprising a liquid distribution apparatus and a method for performing multi-phase catalytic reaction by using said reactor. The reactor comprises: a heat exchange tube unit, comprising a plurality of vertically arranged heat exchange tubes (1). Outer walls of at least part of the heat exchange tubes (1) are provided with left-handed or right-handed spiral fins (10), and the spiral directions of outer-wall spiral fins (10) of at least part of the heat exchange tubes (1) are the reverse of the spiral directions of outer-wall spiral fins (10) of heat exchange tubes (1) arranged adjacent thereto. A heat exchange medium flows within the heat exchange tubes (1), and a liquid reaction material flows outside of the heat exchange tubes (1) in a direction almost parallel to the axial direction of the heat exchange tubes (1).

(57) 摘要: 一种包括液体分布装置的反应器以及使用该反应器进行多相催化反应的方法, 反应器包括: 换热管单元, 其包括多个竖直布置的换热管 (1), 至少一部分换热管 (1) 的外壁上设有左旋或右旋的螺旋翅片 (10), 并且其中至少一部分换热管 (1) 的外壁螺旋翅片 (10) 与其相邻排列的换热管 (1) 的外壁螺旋翅片 (10) 的旋转方向相反; 并且换热介质在换热管 (1) 内流动, 而液体反应物料在换热管 (1) 外以几乎平行于换热管 (1) 轴向方向流动。

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

包含液体分布装置的固定床反应器和使用这种反应器进行多相催化反应的方法

技术领域

- 5 本发明涉及多相催化反应技术领域,特别涉及一种包含液体分布装置的反应器和使用这种反应器进行多相催化反应的方法。

背景技术

- 10 多相催化反应是指一种或多种反应物在界面上(如固体催化剂表面上)进行的化学反应。多相催化反应通常在固定床反应器、流动床反应器、移动床反应器、进料床反应器和旋转床反应器中进行。

- 固定床反应器在化学工业领域有广泛的应用,其具有体积小、反应速率高、易于控制等优点。其中,列管式固定床反应器多用于强放热反应体系,反应器结构与固定管板热交换器相似,管程为反应区,催化剂
15 装填于列管内,物料在通过列管内的催化剂时发生反应,壳程空间充满换热介质,形成反应换热系统。列管式固定床反应器常见的应用包括甲醇合成塔、环氧乙烷反应器、丙烯酸反应器及煤制乙醇反应器等。

- Sasol 公司及 Shell 公司相继开发出工业上应用于费托合成的固定床反应器,反应器内部的列管内填充催化剂,列管之间有水以产生蒸汽
20 将热量带出反应器。费托反应是强放热反应,固定床反应器的列管中的径向与轴向均存在温度不均匀的现象。目前用于控制床层温度均匀的办法是减小反应管管径,但在较小的管径中合成气容易在催化剂表面发生积碳反应,出现局部过热的现象,造成催化剂破裂和失活。

- 在本领域中对列管式固定床反应器的改进是多方面的,包括从传统的固定列管式结构发展到刺刀管式、自冷式、分管束式、板片式、缠绕
25 管式等结构,以在保证换热效果的前提下,提高反应器空间利用率,降低装置能耗和反应器制造难度,提高单台反应器的产能水平。

- 然而,应用在强放热反应体系中的固定床反应器的传热问题是一个技术难题。研究人员通过改变填料形状、优化流体动力学等手段以提高
30 固定床反应器的热传递效率。

CN101480595B 提出采用针型翅片换热列管来同时兼顾流场调控和传热强化两方面效果,一方面针型翅片能降低液速,降低轴向返混,

另一方面翅片能增加换热面积，同时产生的二次扰流能增加换热系数，能抵消因液速降低引起的对流换热系数降低的不良效果。但是，上述措施虽然解决了换热和返混的问题，但针型翅片与催化剂颗粒的碰撞作用将造成催化剂磨损的问题，这将降低催化剂反应性能、削弱催化剂颗粒和液体的分离效率、增加催化剂更换频次等。

固定床反应器主要应用在气-固反应体系中，很少应用于液-固反应体系中。液-固反应体系与气-固反应体系相比，液时空速小，由于液体在密度和黏度方面与气体相差较大，液-固体系的流体运动分布规律与气-固体系的流体运动分布规律相比存在较大的差异。尤其对于强放热的液-固反应体系，由于通常的固定床反应器很难高效地将热量移出反应器，因此通常只能以较低速率进行该反应。

带有螺旋翅片的换热管一般用于具有高流动速度的流体，例如气固反应体系，因为带有螺旋翅片或螺纹的换热管对高速流动的流体产生扰动，使流体边界层不断的被破坏，可有效的提高传热膜系数，产生良好的强化传热效果。例如，中国专利申请 CN 209222077 公开了一种用于费托合成反应器的传热系统，该传热系统包括换热元件、汽包，换热元件设置在反应器内；其中换热管可以采取三种结构形式，最常用的是光滑的金属管，也可以采用带针翅的金属管或/和带外螺纹槽的金属管；该费托合成反应器为三相浆态床费托合成反应器或流化床费托合成反应器。

乙二醇是一种在化工领域中具有重要用途的脂肪族二元醇。乙二醇通常在固定床反应器中采用多相催化水合工艺进行制备。例如中国专利申请 CN101306984A 公开了一种用于环氧乙烷催化水合制乙二醇的固定床反应器，其中通过将催化剂装填在 U 形列管的外侧，使得可以在一定程度上解决催化剂装填后的膨胀问题和优化传热，但是所使用的 U 形列管容易使管外的反应液体在流动过程中沿着管壁产生沟流效应，会使得液体在固定床径向方向上产生不均匀分布现象，而盘状再分布器对解决沟流现象作用有限。反应液体的沟流现象将影响原料转化率和选择性。同时，沟流效应导致 U 形管外侧液膜厚度较大，增大了传热阻力，降低了 U 形列管的传热能力。同时，其 U 形列管采用不同的规格且进口端和出口端分别位于反应器两侧，反应器床层会因为 U 形列管这样的分布方式产生温度差，同样将影响反应的转化率和收率。

温度差产生的热应力也会缩短反应器的使用寿命。

为了克服现有技术中的上述问题,亟需一种可有效避免沟流现象发生、且可使催化剂颗粒装填区的反应液体分布更均匀的液体分布装置以及包含该液体分布装置的固定床反应器。

5

发明内容

本发明人经过研究惊奇地发现,通过使用包含特定的液体分布装置的反应器可以克服上述问题,其中该液体分布装置包含多个特定排列的具有外壁螺旋翅片的换热管;发明人发现将这种反应器用于进行具有低流动速度的反应液体的液固反应体系中时,这种液体分布装置对该液固反应具有强烈的促进作用,显著提高了反应选择性。不受特定理论束缚,发明人认为,这种特定排列的具有外壁螺旋翅片的换热管用于进行具有低流动速度的反应液体料流的液固反应体系中时,外壁螺旋翅片的主要作用是改变流体的流动方向,促进流体在径向上流动,使具有几乎相等停留时间的流体在径向上进行分流和汇合,防止具有不同停留时间的流体在轴向上返混,使得反应物料的温度在径向上的分布是均匀的,进而精确控制反应进程,从而显著提高反应的选择性。发明人进一步地发现,当所述换热管的外壁螺旋翅片为多头螺纹形式时,能在保证甚至强化上述优点的同时,还能显著降低反应器压降,这种发现在现有技术中迄今没有被公开。事实上,基于已公开的文献,本领域技术人员一般认为,由于传热管的外壁螺旋翅片对低速流动的液体的流动状态具有很小的扰动作用,不会破坏流体边界层,对液固反应体系的传质和传热没有明显的影响,尤其对使用非常低的液时空速的固定床反应器的反应性能具有很小的影响,因此不会在使用非常低的液时空速的固定床反应器中选择使用具有外壁螺旋翅片的传热管。

因此,本发明的一个目的在于提供一种包含液体分布装置的反应器,该液体分布装置不仅可以有效避免由在换热管的外壁上发生的沟流现象导致的在固体颗粒装填区中流体分布不均的问题,还可有效减小液固界面的层流层的液膜厚度,以加强反应动力学,另外还可以提升在换热管的外壁与内壁上的强化传热的均匀性,降低传热阻力、热应力及反应器压降。

为实现上述目的,本发明提供一种包含液体分布装置的反应器,特

别地固定床反应器，其允许反应液体在反应器的径向上均匀分布、始终保持活塞流形式，减少反应液体轴向返混，减少反应器压降，同时又能有效移除由反应体系放出的大量热量、降低反应热点温度，使得反应器内温度分布均匀，从而提高反应器的本质安全性。

5 包含这种液体分布装置的反应器，特别地固定床反应器，尤其适用于使环氧乙烷(液体)与水(液体)在固体树脂催化剂作用下发生反应以生成乙二醇、使环氧乙烷(液体)与乙二醇(液体)在固体树脂催化剂作用下发生反应以生成二乙二醇、使环氧乙烷(液体)与二乙二醇(液体)在固体树脂催化剂作用下发生反应以生成三乙二醇、使环氧丙烷(液体)与水
10 (液体)在固体树脂催化剂作用下发生反应以生成丙二醇、使环氧丁烷(液体)与水(液体)在固体树脂催化剂作用下发生反应以生成丁二醇等过程，在保证反应液体均匀分布的同时还能快速移除反应产生的热量，从而保证反应区的温度分布均匀，能极大程度保证化工过程的本质安全性。

15 因此，根据本发明的第一方面，本发明提供了一种包括液体分布装置的反应器，特别地固定床反应器，其中所述液体分布装置包括：

 换热管单元，其包括多个竖直布置的换热管，其中至少一部分，优选所有的换热管的外壁上设有左旋或右旋的螺旋翅片，其中至少一部分换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋
20 转方向相反(即，至少一部分相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向为左旋和右旋的交替)，更优选地所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反(即，所有相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片为左旋与右旋的交替)；换热介质在换热管内流动，而液体反应物料在换热管外以几乎平行于换热管轴向方向流动；

25 任选的固体颗粒装填单元，其包括填充在换热管之间的空间中的固体颗粒，优选地所述固体颗粒装填单元为填料床或催化剂床，更优选地为催化剂床。

 根据本发明的第二方面，本发明还提供了使用上述反应器进行多相催化反应，尤其液固催化反应的方法。

30 发明人在经过深入研究后还令人惊奇地发现，换热管的外壁局部温度的均匀分布能对反应流体均匀分布起到促进作用；将根据本发明的包含液体分布装置的反应器用于进行液固反应时，由于相邻排列的换

热管的外壁螺旋翅片为左旋与右旋的交替，液体反应物料在相邻排列的换热管的左旋与右旋的外壁螺旋翅片的组合导流作用下不断分流和汇和，限制不同停留时间的反应物料在反应器轴向上返混，使得液体反应物料在径向上的组成分布的均匀性得到显著提高，由此显著提高了该反应的转化率、动力学和选择性；另外，换热管的外壁螺旋翅片还同时提供了反应热量通过换热管的传递速度。

更特别地，液体反应物料在装填在换热管之间的催化剂颗粒的表面上发生反应，并且在相邻排列的换热管的左旋与右旋的外壁螺旋翅片和催化剂颗粒的共同作用下，使液体反应物料在径向上得到进一步均匀混合，使得温度在径向上更均匀分布，进而使得反应物料的组成在径向上更均匀分布，从而显著提高反应动力学和改善反应选择性。

更特别地，当换热管的螺旋翅片为具有螺纹头数 n 的多头螺纹(n 为大于 1 的正整数)时，如果该多头螺纹的螺距与单头螺纹的螺距相同，在能实现上述技术效果同时，由于多头螺纹翅片的螺旋升角 ϕ 约为单头螺纹的螺旋升角 ϕ 的 n 倍，因此多头螺纹翅片能更好地对流体在换热管轴向上起导流作用，能显著降低反应器压降。

发明人经过深入研究发现，并不受某种理论限制，对于根据本发明的反应器，当满足以下条件时：所述液体分布装置包含固体颗粒装填单元，所述每根换热管的规格尺寸是相同的且均匀布置，相邻两根 U 形换热管的进口端和出口端或者两两相邻的四根直管换热管的进口端呈正方形排列，所述正方形的边长为 W 、所述换热管的直径为 D (参看附图 5)，所述换热管的外壁螺旋翅片的横截面为三角形，所述三角形的底边长度的一半为 h 、顶角的一半为 θ ，所述螺旋翅片的螺距为 H 和所述换热管的直径为 D ，固定床高度为 l ，固体颗粒的数均直径为 d ；那么螺旋翅片的结构参数、换热管排列结构参数与反应器传热系数和反应器压降分别满足以下关系式(1)和(2)：

$$\alpha D_e = 1.58 M \theta^{-0.09} \left(\frac{D}{W} \right)^{0.83} \left(\frac{D}{H} \right)^{0.25} \left(\frac{h}{D} \right)^{0.13} Re^{0.68} Pr^N \lambda \quad (1)$$

$$\Delta P D_e = 5.2 \times 10^7 n^{-0.39} \left(\frac{D}{d} \right)^{2.3} \left(\frac{D}{H} \right)^{1.1} \left(\frac{h \cot \theta}{D} \right)^{0.36} Re^{-0.91} \frac{\rho u^2}{2} l \quad (2)$$

在上述式中，特征尺寸 D_e (m) 定义为： $D_e = \frac{4 \left(W^2 - \frac{\pi}{4} D^2 \right)}{(\pi D + 4(W - D))}$ ； Re

表示雷诺系数 $Re = \frac{\rho D_c u}{\mu}$; Pr (普朗特数)表示物性常数, $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$, α 表示反应器的传热系数($W/(m^2 \cdot K)$); ρ 表示反应液体的密度(kg/m^3), μ 表示反应液体的黏度($Pa \cdot s$); u 表示反应液体流速(m/s), 其计算方法如下: 设定空速, 如 $1.1h^{-1}$, 当反应管装填催化剂体积确定时, 可以确定进料总体积流量, 根据反应器中图 5 催化剂装填区域重复单元数量计算出单个重复单元进料体积流量, 然后用单个重复单元进料体积流量除以单个重复单元截面积($W^2 - \frac{\pi}{4} D^2$), 即为流速 u (由于反应管装填催化剂, 反应管截面积会变小, 真实的速度会变大, 用这种方法计算的速度相当于反应管不装催化剂时, 液体通过反应管的空管速度); W 和 D 如附图 5 示, 分别表示当换热管以正方形方式排列时, W 为该正方形的边长(m)、 D 为所述换热管的直径(m); H 和 h 分别表示三角形螺旋翅片的螺距(m)和三角形螺旋翅片横截面的底边长度的一半(m); θ 是三角形螺旋翅片顶角角度的一半(单位是弧度); c_p 表示液体的定压比热容($J/(kg \cdot ^\circ C)$), λ 表示液体导热系数($W/(m \cdot K)$); M 和 N 为无量纲的常数, 其中 M 与换热管的内壁和外壁的旋转翅片的旋转方向有关, 不同旋转方向, 取值不一样; 当所有换热管的外壁螺旋翅片旋转方向相同时, $N=0.37$; 当换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向相反时, $M=1.18$, 旋转方向相同时, $M=1$; 当所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反时, $N=0.88$ 。

对于在反应器中发生的高放热性反应, 通过足够高的传热系数 α 可以有效地控制反应器的热点温升。根据一种优选的实施方案, 在上述式(1)中, $\alpha > 30 W/(m^2 \cdot K)$, 优选地 $\alpha > 50 W/(m^2 \cdot K)$; 更优选地 $\alpha > 70 W/(m^2 \cdot K)$; 还更优选地 $\alpha > 90 W/(m^2 \cdot K)$ 。

由于本发明反应器更适用于低流空时速的液固反应体系, 因此根据一种实施方案, 在式(1)中, $0.6 < Re < 50$, 优选地 $1 < Re < 35$, 更优选地 $2 < Re < 10$ 。

在上述式(2)中, ΔP 表示反应器压降(Pa), n 为螺纹头数(无量纲), d 是催化剂颗粒数均直径(m), l 表示固定床的高度(m), 其它参数的定

义与上述式(1)相同。

对于本发明的反应器，尤其固定床反应器，低的反应器压降能降低能量消耗。根据一种优选的实施方案，在上述式(2)中， $\Delta P < 2000 \text{ kPa}$ ，优选地 $\Delta P < 1000 \text{ kPa}$ ，更优选地 $\Delta P < 600 \text{ kPa}$ ，更优选地 $\Delta P < 300 \text{ kPa}$ ，还更
5 优选地 $\Delta P < 150 \text{ kPa}$ 。

经过多次试验验证，上述式特别地适用于在本发明的反应器内液体为层流运动状态的情况，其中当 $0.6 < Re < 50$ ，且 $1 < Pr < 3$ 时，计算误差在正负 15% 以内，甚至大部分在正负 10% 以内。由于随着温度的升高， Pr 会降低，因此对于在本发明的反应器中的液体(温度大于 80°C)， Pr
10 均满足此要求。

根据本发明的第三方面，本发明还提供了一种用于改善固定床反应器温度分布的方法，其中在该固定床反应器中使用本发明的液体分布装置。

根据本发明的第四方面，本发明还提供了一种用于降低固定床反应
15 器压降的方法，其中在该固定床反应器中使用本发明的液体分布装置，其中液体分布装置包含具有为多头螺纹形式的外壁螺旋翅片的换热管。

附图说明

图 1 是根据本发明的一种实施方案的反应器的结构示意图。

20 图 2 是根据本发明的一种实施方案的液体分布装置的组装结构示意图(未显示螺旋翅片)。

图 3 是根据本发明的具有外壁螺旋翅片的换热管的示意图和螺旋翅片的局部放大图。

图 4 是根据本发明的具有外壁螺旋翅片的换热管的截面示意图(螺旋翅片截面形状为等腰三角形)。
25

图 5 是根据本发明的换热管的排列位置和催化剂装填区域的示意图。

图 6 是根据本发明的液体反应物料分布器的结构示意图。

图 7 是根据本发明的相邻排列的两个换热管的左旋与右旋的外壁螺旋翅片的局部结构示意图。
30

图 8 是根据本发明的具有外壁与内壁螺旋翅片的换热管的截面示意图(螺旋翅片的截面形状为等腰三角形)。

图 9 是换热管的外壁螺旋翅片与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向相反的示意图, 其中, 外壁螺旋翅片(实线表示)是右旋的, 管内壁螺旋翅片(虚线表示)是左旋的。

图 10 是换热管的外壁螺旋翅片与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向相同的示意图, 其中, 外壁螺旋翅片(实线表示)是右旋的, 管内壁螺旋翅片(虚线表示)是右旋的。

图 11 是全部具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管排列时的反应流体流动效果图。

图 12 是具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管以轴向非对称方式交替排列时的反应流体流动效果图。

图 13 是具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管以轴向对称方式交替排列时的反应流体流动效果图。

图 14 是换热管的外壁螺旋翅片分别为单头螺纹和多头螺纹的结构示意图, 其中右边图显示螺距为 $3H$ 的单头螺纹, 左边图显示螺距为 H 的单头螺纹, 中间图显示螺距为 H 且螺纹头数 $n=3$ 的多头螺纹。

主要附图标记说明:

100: 固定床反应器,

101: 液体出口;

1: U 形换热管,

1A: 换热介质入口,

1B: 换热介质出口,

10: 螺旋翅片,

10A: 左旋螺旋翅片,

10B: 右旋螺旋翅片,

11: 换热管上支撑板,

12: 换热管下支撑板,

13: 换热介质进口总管,

14: 换热介质出口总管;

2: 液体反应物料分布器,

21: 出液孔;

3: 催化剂装填区域,

31: 催化剂顶部筛网,

32: 催化剂底部筛网。

具体实施方案

5 本发明的其它特征和优点将在随后结合附图对本发明的具体实施方案进行详细说明。

应当理解的是,在本说明书中所描述的具体实施方案仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

10 在本说明书中所披露的任何具体数值(包括数值范围的端点)都不限于该数值的精确值,而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值,例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且,对于所披露的数值范围而言,在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间,以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围,这些新的数值范围也应被视为在本说明书中具体公开。

15 除非另有说明,本说明书所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义,如果术语在本说明书中有定义,且其定义与本领域的通常理解不同,则以本说明书的定义为准。

20 在本说明书中,除了明确说明的内容之外,未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且,本说明书描述的任何实施方案均可以与本说明书描述的一种或多种其他实施方案自由结合,由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分,而不应被视为是本说明书未曾披露或预期过的新内容,除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本说明书中提及的所有专利和非专利文献,包括但不限于教科书和期刊文章等,均通过引用方式全文并入本说明书。

25 根据本发明的第一方面,本发明涉及一种包括液体分布装置的反应器,特别是固定床反应器,所述液体分布装置包括:

30 换热管单元,其包括多个竖直布置的换热管,其中至少一部分,优选所有的换热管的外壁上设有左旋或右旋的螺旋翅片,其中至少一部分换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反(换句话说,至少一部分相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向为左旋和右旋的交替),更优选地所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反(换句话说,

所有相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片为左旋与右旋的交替); 换热介质在换热管内流动, 而液体反应物料在换热管外以几乎平行于换热管轴向方向流动;

任选的固体颗粒装填单元, 其包括填充在换热管之间的空间中的固体颗粒。

根据本发明的一种实施方案, 所述反应器优选是用于液-固反应体系的固定床反应器, 所述固体床可以为固体填料床或固体催化剂床, 其包括填充在任何换热管外侧的空间中的为颗粒形式的填料或固体催化剂。

根据本发明的一种实施方案, 所述换热管单元包括多个竖直布置的换热管, 所述换热管选自直管换热管或 U 形换热管, 优选为 U 形换热管; 在每个换热管的外壁上设有左旋或右旋的螺旋翅片, 其中至少一部分换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反(换句话说, 至少一部分相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向为左旋和右旋的交替), 更优选地所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反(换句话说, 所有相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片为左旋与右旋的交替)。

应该理解的是, 当所述换热管为 U 形换热管时, U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片的旋转方向可以是彼此相同或不同的, 这时, 一根具有外壁螺旋翅片的 U 形换热管等同于两根具有相同或相反旋转方向的外壁螺旋翅片的直管换热管。

在本说明书中, 术语“相邻排列的换热管”表示这样排列的两根换热管: 它们的轴心距离比它们与其它换热管的轴心距离更小, 那么这两根换热管为相邻排列; 如果一根换热管的轴心同时与多根换热管的轴心的距离相同并最小时, 则该换热管同时与所述多根换热管相邻排列。

根据一种优选实施方案, 当所述螺旋翅片的螺距为 H 、所述换热管的直径为 D 时, 比率 H/D 为 0.2-1.7, 优选 0.3-1.3, 例如 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1 和 1.2, 其中上述 H 和 D 以相同的长度单位计。

根据一种优选实施方案, 所述每根换热管的规格尺寸相同且在液体分布装置中均匀布置, 优选地相邻两根 U 形换热管或者两两相邻的四根直管换热管的进口端和/或出口端呈正方形排列, 其中所述正方形的边长为 W 、所述换热管的直径为 D , 使得 $W/D=1.2-3$, 优选为 1.5-2.5,

更优选为 1.8-2.4，例如 1.9、2.0、2.1、2.2 和 2.3，其中上述 W 和 D 以相同的长度单位计。

根据一种优选实施方案，所述换热管的直径 D 以及壁厚可以由本领域技术人员根据实际需要和基于其基本知识进行确定，例如直径 D
5 通常可以为 7-35 mm；优选为 10-25 mm，壁厚可以为约 1mm。

根据一种优选实施方案，液体反应物料在换热管外自上向下流动，整体流动方向优选地与换热管轴线基本平行。

发明人经过研究后还惊奇地发现，在本发明的液体分布装置中，固体颗粒，如催化剂颗粒的结构特征(特别地颗粒球形度和数均直径)与所
10 述换热管的外壁螺旋翅片的结构特征的组合对于进一步提高本发明的反应器的性能具有协同作用，使得本发明的固定床反应器非常适合用于进行液固催化反应。根据一种具体的实施方案，所述催化剂床包含近球形的且粒径基本相等的固体催化剂颗粒，具有为大于 0.8，优选地大于 0.85，更优选地大于 0.9 的球形度。球形度根据本领域熟知的表面积
15 法进行测量。优选地，固体催化剂的颗粒的数均直径为 d，使得 d/W 为 0.01-0.2，优选地 0.02-0.1，其中上述 W 和 d 以相同的长度单位计。

根据一种优选实施方案，所述换热管为 U 形换热管，其中每根 U 形换热管的进口端和出口端位于同一侧且间隔设置，优选地，位于反应器的上端一侧。并且所述换热管的上、下两端均设有支撑板，以使换热
20 管保持竖立。

根据一种优选实施方案，在至少一部分，优选全部换热管的内壁上设有螺旋翅片，换热管的外壁螺旋翅片与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向可以是相同的或相反的，优选是相反的。

根据一种优选实施方案，所述螺旋翅片为在换热管的外壁和/或内
25 壁上的凸起结构，其中该凸起结构的截面形状为三角形、半圆形、半椭圆形或矩形，当该凸起结构的截面形状为三角形时，优选为近等腰三角形，更优选地为等腰三角形；术语“近等腰三角形”表示螺旋翅片的横截面从外壁和/或内壁上的凸起的两个边的长度相差小于 10%，优选小于 5%，更优选地为相等的。

30 根据一种优选实施方案，当该凸起结构的截面形状为三角形时，所述三角形的底边长度的一半为 h、且顶角的一半为 θ ，比率 h/D 为 0.03-0.1，优选 0.05-0.09，且 θ 为 10° 至 60° ，优选 20° 至 50° ，例如 25° 、

30°、35°、40°或45°，其中角 θ 的上述度数与弧度可以相互换算。

根据一种优选实施方案，外壁螺旋翅片的旋转方向与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向可以是相同或相反的，优选是相反的。

根据一种优选实施方案，所有换热管的外壁螺旋翅片具有相同的螺距H，相同的截面形状；所有换热管的内壁螺旋翅片具有相同的螺距H，相同的截面形状。

根据一种优选实施方案，外壁螺旋翅片的螺距H与换热管的内壁螺旋翅片的螺距H'可以是相同的或不同的。然而，发明人发现，当换热管的内壁螺旋翅片的螺距H'为外壁螺旋翅片的螺距H的1-5倍，优选2-3倍时是特别有利的，这是因为这使得可以显著简化内壁螺旋翅片制造工艺和节约制造成本，而不会影响，甚至更有利于换热管的传热效率、温度的均匀分布和液体反应物料在换热管外的均匀分布。

根据一种优选实施方案，如果换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向是相同的并且换热管的外壁螺旋翅片的螺距H与换热管的内壁螺旋翅片的螺距H'是相同的，这时有利地使换热管的外壁螺旋翅片与该换热管的内壁螺旋翅片在轴向上错位至少1/4个螺距，优选1/2个螺距；或者如果换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向是相反的并且换热管的外壁螺旋翅片的螺距H与换热管的内壁螺旋翅片的螺距H'是相同的，这时有利地使换热管的外壁螺旋翅片与换热管的内壁螺旋翅片在轴向上错位至多1/4个螺距，优选不存在错位。

根据一种优选实施方案，当换热管的外壁螺旋翅片的H/D为一定值时，所述外壁螺旋翅片可以为单头螺纹形式或多头螺纹形式，优选地，换热管的外壁螺旋翅片的螺纹头数n为1、2、3或4，优选为3或4。

根据一种优选实施方案，液体分布装置还包含液体分布器，该液体分布器位于所述换热管单元上方，并且所述液体分布器出液孔的开孔率为2%-75%，优选10%-60%，例如20%、30%、40%、50%。

根据一种优选实施方案，任一对相邻排列的换热管的左旋与右旋的外壁螺旋翅片在轴向上有至多1/3螺距，优选地至多1/4螺距的错位，更优选地，任一对相邻排列的换热管的左旋与右旋的外壁螺旋翅片在轴向上没有错位，即它们相对于轴向成镜像对称分布。

根据一种优选实施方案，所述固体颗粒装填单元的上、下两端均设

有筛网；下端的筛网设于所述换热管底部的下方，这样可以防止催化剂颗粒从筛网与带有外壁旋转翅片的换热管接触处的缝隙漏出，上端的筛网设于液体分布器的下方。

根据一种优选实施方案，所述反应器的换热介质进口总管和/或换热介质出口总管位于反应器顶部，且其设置位置高于液体分布器。

根据一种优选实施方案，本发明的反应器为多相催化反应器，用于催化水合反应以制备乙二醇、催化反应以制备二乙二醇、催化反应以制备三乙二醇、催化反应以制备丙二醇、或催化反应以制备丁二醇，其中所述液体反应物料分别为液态环氧乙烷和液态水、液态环氧乙烷和液态乙二醇，液态环氧乙烷和液态二乙二醇，液态环氧丙烷和液态水，或液态环氧丁烷和液态水；并且所使用的固体催化剂选自树脂。

根据本发明的第二方面，本发明还涉及一种进行多相催化反应的方法，其特征在于，使用如上所述的反应器，特别是固定床反应器。

根据一种优选实施方案，所述方法用于通过环氧乙烷催化水合反应制备乙二醇、通过环氧乙烷与乙二醇催化反应制备二乙二醇、通过环氧乙烷与二乙二醇催化反应制备三乙二醇、通过环氧丙烷催化水合反应制备丙二醇、或通过环氧丁烷催化水合反应制备丁二醇等，其中所述液体反应物料分别为液态环氧乙烷和液态水、液态环氧乙烷和液态乙二醇，液态环氧乙烷和液态二乙二醇，液态环氧丙烷和液态水，或液态环氧丁烷和液态水；并且所使用的固体催化剂选自树脂。

根据一种优选实施方案，所述方法用于通过环氧乙烷催化水合反应制备乙二醇，其中液体反应物料为液态环氧乙烷和液态水，并且采用的固体催化剂为树脂。

根据一种优选实施方案，所述方法用于通过环氧乙烷催化水合反应制备乙二醇，其中液体反应物料为液态环氧乙烷和液态水，液态水和液态环氧乙烷的摩尔含量比为小于或等于 10:1，优选小于或等于 6:1，例如为 5:1、4:1、3:1。

根据一种优选实施方案，液态环氧乙烷和液态水流动通过固定床反应器，与装填在换热管外侧的固体催化剂床接触并反应生成乙二醇，其中反应温度为 85-150°C，优选 90-140°C、压力为 1.0-1.8 MPa，优选 1.1-1.7 MPa，例如 1.2 MPa、1.4 MPa、1.6 MPa，液时空速为 0.5-5 h⁻¹，优选为 1-4 h⁻¹，例如 2 h⁻¹、3 h⁻¹。

在本领域的现有技术中,具有外壁螺旋翅片的换热管一般用于换热器中,而且通常采用如图 11 所示的外壁螺旋翅片全部为右旋或左旋的排列方式。然而,发明人经过研究发现,将具有外壁螺旋翅片的换热管用于固定床反应器中,并且使反应流体物料在换热管外以平行于换热管轴向方向流动,这使得可以在有效传热的同时,能显著改善反应流体的反应动力学,控制其反应速度,并显著提高其反应收率和选择性。

发明人进一步发现,当排列的换热管的外壁螺旋翅片全部为右旋时,流体会向左偏流的趋势,反应流体流动效果如图 11 所显示。同样,当排列的换热管的外壁螺旋翅片全部为左旋时,流体会向右偏流的趋势。由于单向流动的反应流体缺乏相互交汇混合,因此如此流动产生的效果是在催化剂填充空间中的反应流体的温度在径向上分布不均,进而使得液体在固定床的径向方向上产生其组成和温度都非均匀分布的现象,严重影响反应的动力学、收率和反应选择性。

发明人还发现,如图 12 所示,当在换热管单元中具有左旋外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋外壁螺旋翅片的换热管是相邻交替排列,但所述两根换热管的外壁螺旋翅片在轴向上有超过三分之一螺距的错位时,虽然反应流体在反应器径向方向上产生分流与汇聚交替出现的流动效果,但 a 流股和 b 流股仍然具有不同的流通路径,两者在反应器内停留时间不同,汇聚时将出现返混效应。反应流体的流动效果如图 12 所示。

如图 13 所示,当在换热管单元中具有左旋外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列,并且所述相邻交替排列的两根换热管的外壁螺旋翅片在轴向上成镜像对称分布时,则在这种结构中流动的流体流过这种具有镜像对称关系的流道并具有相同的停留时间,使得反应流体的温度在反应器的径向上分布非常均匀,进而使得反应流体在反应器的径向上的组成分布也是均匀的,且螺旋翅片对流体有向前促进流动的导向作用,能减少甚至避免具有不同停留时间的液体在轴向上返混。反应流体的流动效果如图 13 所示。

发明人进一步发现,如图 14 所示,换热管单元的外壁螺旋翅片的螺距对传热能力也有较大影响。螺距 H 越小,换热管单元传热能力越好,反应器热点温升越小,反应选择性越高,反应性能越好。但是,单头螺纹 H 越小,螺纹的螺旋升角 φ 随之降低,流体经过螺纹时在换热

管的轴向上遇到的阻力会变大,会使得整个反应器压降过大。当使用多头螺纹时,在与单头螺纹相同螺距 H 时,在保证相同甚至更好的传热效果同时,还能显著减小反应器压降,优化流体在换热管的外壁螺旋翅片上流动状态,提升反应器的反应性能。在图 14 中,左边图和右边图显示了外壁螺旋翅片为螺纹头数 $n=1$ 的单头螺纹,中间图显示了外壁螺旋翅片为螺纹头数 $n=3$ 的多头螺纹。右边图的螺距较大,传热能力较差,中间图的螺距为右边图螺距的 $1/3$,传热能力得到加强,但是中间图的螺纹的螺旋升角 φ 约为左边图螺旋升角 φ 的 3 倍,促进了流体在轴向上的流动,显著减小了反应器的压降。

根据本发明的液体分布装置特别地适用于固定床反应器,尤其适用于进行具有低液时空速的液-固多相催化反应的固定床反应器。根据一种优选的实施方案,如图 2 所示,液体分布装置包括多个竖向均匀排列的规格尺寸相同的 U 形换热管,使得 U 形换热管的进、出口端间隔设置成正方形;换热介质在 U 形换热管中流通并在 U 形换热管外侧填充固体催化剂颗粒以形成催化剂床;液体反应物料自上而下均匀进入固体催化剂颗粒床所在空间并在换热介质的控温作用下进行催化反应;在反应过程中, U 形换热管的外壁螺旋翅片能防止液体反应物料的沿着 U 形换热管外壁的沟流,保持液体反应物料在固体催化剂床中的均匀分布。换热管的外壁螺旋翅片与内壁螺旋翅片的旋转方向相反,使得能提升所述螺旋翅片对换热管的外壁与内壁强化传热的均匀性,降低传热阻力及热应力;进一步地,换热管的外壁局部温度均匀分布能对反应流体的组成的均匀分布起到促进作用。在所述换热管单元中,具有左旋外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列,能显著提升反应流体的组成和温度分布的均匀性,从而提高反应器的性能。相邻交替排列的换热管的外壁螺旋翅片在轴向上成镜像对称分布,汇聚的流体由于所述具有镜像对称关系的流道而具有相同的停留时间,因此避免了具有不同停留时间的流体在汇聚时的返混效应。

与现有技术相比,根据本发明的反应器具有如下有益效果:

1)在现有技术中,液体反应物料在流经催化剂床时,由于催化剂颗粒之间存在空隙,很容易在换热管的光滑外壁的位置产生连续的空隙,液体在这样的位置会形成“短路”,即液体物料的流动容易集中在换热管的外壁上并发生沟流现象。在换热管的外壁上的沟流现象会导致流体

在催化剂颗粒装填区中的分布不均匀的问题。本发明在换热管的外壁上设置螺旋翅片，通过螺旋翅片的引流作用，可有效引导沿换热管的外壁流动的液体物料朝径向方向流动，避免液体物料在外壁上发生在轴向上的沟流，从而使流体在催化剂颗粒装填区的分布更为均匀；同时，
5 还可有效降低换热管的外壁的液膜厚度，降低传热阻力，能有效地提高传热能力；

2)经研究，发明人还发现，螺旋翅片的构造只要凸出于换热管的外壁即可引导液体反应物料沿径向流动，但当螺旋翅片的横截面为等腰三角形时，这种引导流体的效果更佳；经发明人进一步研究发现，引导
10 流体的效果与等腰三角形的底边以及顶角等指标密切相关；在本发明中采用的等腰三角形的底边 h 相对于换热管直径的尺寸 D 的比值 h/D 的特定取值范围以及顶角 θ 的特定角度范围不仅可以有效避免在换热管的外壁上的沟流现象，提高催化反应的传质传热能力，还不会对流体流动通过催化剂床时产生过大阻力，从而降低了反应器压降；

15 3)经研究，发明人还发现，如果在换热管的内壁上设置螺旋翅片，使内壁螺旋翅片的位置不与外壁螺旋翅片的位置重合布置，并且使换热管的外壁螺旋翅片与内壁螺旋翅片的旋转方向相反时，能让内壁和外壁螺旋翅片覆盖的区域更加对称。这种布置方式的换热管的螺旋翅片与外壁围绕组成的区域是关于换热管的中心轴呈对称性分布，这种
20 对称性有效提升螺旋翅片对换热管的外壁与内壁强化传热的均匀性，避免换热管的外壁和内壁局部温差过大，减少热应力，减少由于热应力而产生的变形对换热管的使用寿命的不利影响。同时，换热管的外壁局部温度的均匀分布能对反应流体的均匀分布起到促进作用。

4)经研究，发明人还发现，在换热管单元中，具有左旋的外壁螺旋
25 翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列，这种布置方式使得换热管在竖直方向上呈现对称性，这种对称结构能对反应流体的流动方向起引导作用，且由于相邻的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反，让液体物料在反应器径向方向上产生分流与汇聚交替出现的流动效果，避免液体物料向单一方向偏流，从而使流体在催
30 化剂颗粒装填区中的分布更为均匀。且螺旋翅片还对流体有向前流动的导向作用，能有效减少轴向液体返混。以上这些流动效果的综合作用能有效提高反应器转化率和选择性。若换热管单元中所有的换热管的

外壁螺旋翅片为一种旋转方向时，如螺旋翅片全部为左旋或者螺旋翅片全部为右旋的情况，由于换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向一致，虽然能引导沿换热管的外壁流动的液体物料朝径向方向流动，但是由于所有的螺旋翅片的旋转方向一致，从而会导致液体物料有向一个方向偏流的趋势，从而影响流体在各个方向的均匀分布。

5)经研究，发明人还发现，相邻交替排列的具有左旋或右旋外壁螺旋翅片的换热管在轴向上成镜像对称分布，汇聚的流体流动通过具有镜像对称关系的流道，从而具有相同的停留时间，因此不存在具有不同停留时间的流体在汇聚时的返混效应。若将相邻交替排列的具有左旋或右旋外壁螺旋翅片的在轴向上相对移动一段距离，且此距离与螺距不成整数倍关系，这将导致相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片在轴向上出现错位排列，不具有相对于轴向的镜像对称关系。此时，由于汇聚的流体具有不同的流通路径，其在汇聚时在反应器内的停留时间不一样，将导致流体出现具有不同停留时间的流体返混效应，降低反应的转化率和选择性；

6)在换热管单元中使用 U 形换热管时，将每根 U 形换热管的进口端和出口端设于同一侧且均匀间隔布置，由于每根换热管采用相同的尺寸规格，使得液体分布装置的整体结构更为合理并且使在反应器内的径向温差控制在更小值。相对于现有技术中的 U 形换热管出口和进口分别对称地布置在反应器径向两侧、导致反应器两侧存在较明显的温差，本发明可有效提高在反应器的径向上的反应均匀性，而且避免由大的径向温差引起的额外热应力使反应器产生热变形，提高了反应器使用寿命；

7)本发明将相邻两根 U 形换热管的进、出口端呈正方形布置，并且将正方形的边长 W 与换热管的直径 D 的比值 W/D 设置为一定范围内，通过试验证明，这种布置方式相对于矩形或菱形等布置方式，本发明的正方形布置方式可进一步提高液体反应物料在催化剂床中的流动均匀性；

8)根据本发明的换热管的外壁螺旋翅片的螺纹头数为多头时，相比于单头螺纹，在相同的螺距 H 下，多头螺纹螺旋升角更大，螺旋翅片对换热管外流体具有更多的轴向导流效应，能明显降低反应器压降。

9)本发明将催化剂床下端的筛网设置在换热管底部的下方，可有效

降低由换热管穿过筛网可能引起的催化剂泄漏风险，降低反应器制造加工难度；

10) 本发明提出了用于计算带螺旋翅片的反应器传热和压降的无因次准数关联式，且计算误差满足工程使用要求。

5 11) 本发明尤其适用于多相催化反应的固定床反应器中，即反应物料均为液相且催化剂为固体催化剂颗粒的应用场景；特别适用于通过环氧乙烷的催化水合反应制备乙二醇、环氧乙烷与乙二醇催化反应以制备二乙二醇，环氧乙烷与二乙二醇催化反应以制备三乙二醇，环氧丙烷的催化水合反应制备丙二醇，环氧丁烷的催化水合反应制备丁二醇
10 等的过程中。

上述说明仅仅是对本发明技术方案的概括描述，为了能够更清楚地了解本发明的技术方案并可依据说明书的内容进行实施，同时为了使本发明的上述和其他目的、技术特征以及优点更加易懂，以下列举了多个优选实施例和对比例，并配合附图进行详细说明。

15 除非另有其他明确表示，否则在整个说明书和权利要求书中，术语“包括”或其变换如“包含”或“包括有”等等将被理解为包括所陈述的元件或组成部分，而并未排除其他元件或其他组成部分。

在本说明书中，为了描述的方便，可以使用空间相对术语，诸如“下面”、“下方”、“下”、“上面”、“上方”、“上”等，来描述一个元件或特征
20 与另一元件或特征在附图中的关系。应理解的是，空间相对术语旨在包含除了在中图所绘的方向之外物件在使用或操作中的不同方向。例如，如果在图中的物件被翻转，则被描述为在其他元件或特征“下方”或“下”的元件将取向在所述元件或特征的“上方”。因此，示范性术语“下方”可以包含下方和上方两个方向。物件也可以有其他取向(旋转 90 度或其他
25 取向)且应对本说明书使用的空间相对术语作出相应的解释。

如图 1-图 14 所示，本发明提供了一种其中换热管为 U 形换热管的液体分布装置的实施方案，其主要应用于多相催化反应体系中，特别适用于液体物料在固体催化剂床的作用下且在较温和的反应温度下(例如 100°C 左右)的催化反应，例如环氧乙烷多相催化水合制备乙二醇的反应、
30 环氧乙烷与乙二醇催化反应以制备二乙二醇、环氧乙烷与二乙二醇催化反应以制备三乙二醇、环氧丙烷多相催化水合反应制备丙二醇、或通过环氧丁烷多相催化水合反应制备丁二醇等。由于此类反应为强放热

反应，反应过程中为了保持相对稳定的反应温度，需要使用换热管单元，通过向换热管单元的换热管通入换热介质(冷却或加热)来控制反应温度。

如图 1 所示，本发明 U 形换热管 1 的上、下两端设有支撑板，即
5 换热管的上支撑板 11 和换热管的下支撑板 12。通过上、下支撑板的作用，由换热管 1 形成的阵列可牢固安装在反应器的有效空间中。催化剂床上、下两端均可设有筛网，即图 1 中的催化剂顶部筛网 31 和催化剂底部筛网 32。这样可将填充后的催化剂颗粒限制在换热管 1 之间的有效区域内。优选地而非限制性地，催化剂底部筛网 32 设于换热管 1
10 的底部下方。由于本发明催化反应液体物料从反应器顶部进入，因此反应器顶部筛网不存在泄漏问题。为了防止催化剂从反应器底部筛网泄漏，将 U 形换热管 1 底部设于底部筛网 32 上方，即不穿过催化剂筛网，能有效降低由 U 形换热管穿过筛网引起的催化剂泄漏所引发的风险，并降低反应器制造加工难度。

15 根据一种具体实施方案，本发明的液体分布装置包括：换热管单元和催化剂床。换热管单元中的换热管为 U 形换热管，且其数量为多个，并且被竖直布置，每根 U 形换热管 1 的进口端(即图 2 中的换热介质进口 1A)和出口端(即图 2 中的换热介质出口 1B)位于同一侧且间隔设置。“进口端和出口端位于同一侧”是指采用相同规格的换热管进行规则排
20 列，这样可以形成进口-出口-进口-出口的排列方式，使得液体分布装置整体的结构更为合理并且使在反应器内的径向温差被控制为更小值。相对于现有技术中的 U 形换热管出口和进口分别布置在反应器径向两侧、导致反应器两侧存在较明显的温差，本发明可有效提高反应器径向截面上反应的均匀性，避免由径向温差引起的额外热应力使反应器产生热变形，并提高反应器使用寿命。换热管的外壁设有螺旋翅片 10(参
25 考图 3)，进一步地，优选地而非限制性地，螺旋翅片可以为换热管的外壁的凸起结构，该凸起结构的横截面可以为三角形、半圆形、半椭圆形或矩形等形状。设置螺旋翅片的目的是不但解决在现有技术中液体在 U 形管外壁发生的沟流现象致使催化剂颗粒装填区流体分布不均匀的问题，而且使流体沿着反应器的径向流动，促进流体的组成和温度在径向上的均匀分布。在换热管 1 内通入换热介质，用于保持和控制催化反
30 应需要的温度。催化剂床实际占据着在换热管单元中在换热管外侧的

空间(参考图 5 中的催化剂装填区域 3),该空间内填充固体催化剂颗粒;液体反应物料在所述空间内流动从而进行催化反应。

在现有技术中,液体反应物料在催化剂床中流动时,由于催化剂颗粒之间存在空隙,很容易在换热管的光滑外壁的位置产生连续的空隙,液体在这样的位置会形成“短路”,即液体物料容易集中在换热管的外壁上发生沟流现象。由于在 U 形换热管的外壁的沟流现象会导致流体在催化剂中的分布不均匀的问题,因此,本发明在 U 形换热管的外壁上设置螺旋翅片,通过螺旋翅片的作用,可有效引导沿换热管的外壁流动的液体物料朝径向方向流动,避免发生沟流现象,从而使流体在催化剂颗粒装填区中的分布更为均匀。同时,由于避免了沟流现象,可有效降低在换热管的外壁的液膜的厚度,降低传热阻力,从而更为有效地提高传热能力。

进一步如图 3 和图 4 所示,优选地而非限制性地,螺旋翅片 10 的凸起结构的横截面可以为等腰三角形。经研究,发明人还发现,螺旋翅片 10 只要凸出于换热管 1 外壁即可引导液体反应物料沿径向流动,但当螺旋翅片的横截面为等腰三角形时,引导液体的效果更佳。经研究,发明人进一步发现,引导液体的效果还与等腰三角形的底边以及顶角等指标密切相关。当螺旋翅片 10 的螺距为 H 、换热管 1 的直径(不含螺旋翅片高度)为 D 时,根据本发明,比值 H/D 在 0.2-1.7 范围内,优选为 0.3-1.3,例如 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1 和 1.2。当等腰三角形的底边长度的一半为 h 、且顶角的一半为 θ 时,比值 h/D 在 0.03-0.1 范围内,优选 0.05-0.09,例如 0.05、0.06、0.07 和 0.08,且 θ 在 10° 至 60° 范围内,优选为 20° 至 50° ,例如 20° 、 25° 、 30° 、 35° 、 40° 、 45° 或 50° 。发明人通过进一步研究发现,本发明采用的等腰三角形的底边 h 相对于换热管直径 D 的尺寸的比值 h/D 的范围以及顶角 θ 的角度范围不仅可以有效避免在换热管的外壁上的沟流现象,提高反应器的传质传热能力,而且还不会对流体在轴向上的流动产生较大阻力。在 h 固定的前提下, θ 过大,翅片结构较平滑,会降低螺旋翅片对液体的扰动作用,使得在径向上的引导流动的作用有限,将使螺旋翅片减少在换热管的外壁上的沟流现象的能力和强化传热的能力下降。 θ 过小,螺旋翅片的结构过于尖锐,相当于在流体前方增加了凸起障碍物,将对流体轴向流动产生较大阻力,使得流体在螺旋翅片的上方和下方产生较厚的

停滞层,同样也会降低螺旋翅片的强化传质的能力。采用具有上述尺寸的螺旋翅片可以进一步优化上述技术效果。

进一步如图 5 所示,优选地而非限制性地,相邻两根 U 形换热管采用紧密布置的方式(参考图 5 左侧图),两根换热管的进口端、出口端可呈正方形排列,并且两两相邻的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反;当正方形的边长为 W 、换热管的直径为 D 时,使得比值 W/D 为 1.2-3,优选为 1.5-2.5,优选为 1.8-2.4,例如 1.8、1.9、2.0、2.1、2.2 和 2.3。经研究,发明人还发现,两根 U 形换热管 1 的轴心连线距离(也即正方形边长 W)越大,装填催化剂空间越大,反应器生产能力越大,但是单位体积催化剂对应的传热面积会降低, W 越小,装填催化剂空间越小,反应器生产能力变小,但是单位体积催化剂对应的传热面积会增加,有助于移除在反应中的产生的热量,避免温升过高,减少副反应的发生,同时也能提高反应器的本质安全特性。本发明采用正方形排列方式,且使正方形的边长 W 与换热管的直径 D 的比值在上述范围内,试验证明,相对于矩形或菱形布置方式,正方形的布置方式可进一步提高液体反应物料在催化剂装填区域中的流动均匀性,同时可有效降低反应器的热点温升。而且由于在本发明的反应器中采用特定的液体分布装置,使得本发明的反应器的生产能力显著提高。

进一步如图 8 至图 10 所示,在换热管的内壁也设有螺旋翅片,优选地而非限制性地,换热管的外壁螺旋翅片与内壁螺旋翅片的旋转方向相反。通过进一步研究发现,当换热管的外壁螺旋翅片与内壁螺旋翅片的旋转方向相反时,并且当换热管的外壁螺旋翅片与内壁螺旋翅片的螺距没有错位时,如图 9 所示,能使由螺旋翅片所覆盖的区域更加对称。这种布置方式的螺旋翅片与换热管的外壁围绕所形成的区域关于换热管的中心轴呈现一定的对称性,这种对称性能有效提升螺旋翅片对换热管的外壁与内壁的强化传热的均匀性,避免换热管的外壁和内壁局部温差过大,减少热应力,降低由热应力引起的变形对换热管使用寿命的不利影响。同时,换热管的外壁局部温度均匀分布能对反应流体均匀分布起到促进作用。换热管的外壁螺旋翅片与内壁螺旋翅片的旋转方向相同,且有 $1/2$ 螺距错位时,如图 10 所示,螺旋翅片与换热管的外壁围绕所形成的区域关于换热管的中心轴不呈现对称性,不具备图 9 所示结构的优点。

进一步如图 11 和图 13 所示, 优选地而非限制性地, 在换热管单元中, 具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列, 并且相邻交替排列的换热管在轴向上成镜像对称分布。发明人通过进一步研究发现, 这种布置方式使得换热管在反应器的轴向上呈现一定的对称性, 这种对称结构能对反应流体在径向上的均匀分布起到较好的作用, 且当相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反时, 这能使流过螺旋翅片的液体物料在反应器径向上产生分流与汇聚交替出现的流动效果。避免由于全部换热管的外壁螺旋翅片为一个旋转方向时所引起的液体物料向单一方向偏流。液体物料在具有这种具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列的结构反应器内流动时, 流体在汇聚时的停留时间是相同的, 不会出现由于具有不同停留时间的流体返混效应而导致的低原料转化率和低选择性。

进一步如图 14 所示, 优选地而非限制性地, 换热管的外壁螺旋翅片的螺纹头数 n 大于 1, 优选螺纹头数 n 为 2、3 或 4。发明人通过研究发现, 与单头螺纹相比, 为多头螺纹形式的螺旋翅片在相同螺距 H 下, 具有更大的螺旋升角, 对换热管外的反应流体具有更好的轴向导流作用, 能显著降低反应器压降。

本发明的液体分布装置尤其适用于多相催化反应。多相催化反应器可以选自通过催化水合制备乙二醇的反应器、通过环氧乙烷与乙二醇催化反应以制备二乙二醇的反应器、通过环氧乙烷与二乙二醇催化反应以制备三乙二醇的反应器、催化水合制备丙二醇的反应器、催化水合制备丁二醇的反应器; 液体反应物料可以为液态环氧乙烷和液态水、液态环氧乙烷和液态乙二醇、液态环氧乙烷和液态二乙二醇、液态环氧丙烷和液态水, 或液态环氧丁烷和液态水; 所使用的固体催化剂可选自树脂。

根据一种优选的实施方案, 如图 1 和 2 所示, 本发明还提供了一种固定床反应器(固定床未显示), 其包括前述的液体分布装置。固定床反应器的换热介质进口总管 13 和换热介质出口总管 14 均位于反应器顶部, 其设置位置高于液体分布器。所有 U 形换热管的换热介质入口 1A 与换热介质进口总管 13 相连, 所有 U 形换热管的换热介质出口 1B 与换热介质出口总管 14 相连。进一步地, 液体分布器 2 位于反应器上方,

反应流体的流动方向与反应器轴线平行。进一步参考图 6，液体分布器 2 的出液孔 21 优选设置在固体颗粒装填单元上方的中间区域，这样可以保证下行的液体物料尽量在催化剂装填区域的均匀分布。分布器出液孔的开孔率可以为 2%-75%。

- 5 本发明还提供了一种应用前述的固定床反应器的反应方法，其中所述固定床反应器适用于进行多相催化反应，其包括多个竖向均匀排列的规格尺寸相同的 U 形换热管，其中 U 形换热管的进、出口端间隔设置；U 形换热管的内壁和外壁均设有螺旋翅片；在 U 形换热管中通入
- 10 换热介质并在 U 形换热管外侧填充固体催化剂颗粒以形成固体催化剂床；自上而下均匀进入固体催化剂床中的液体反应物料在换热介质的控温作用下在催化剂表面进行催化反应；反应过程中，通过 U 形换热管的外壁螺旋翅片防止在外壁上出现沟流现象，以保持固体催化剂床中的液相均匀分布。换热管的外壁螺旋翅片与内壁螺旋翅片的旋转方向相反，由换热管的外壁螺旋翅片与换热管的外壁围绕组成的区域关
- 15 于换热管的中心轴呈现对称性，这种对称性可以有效提升螺旋翅片对换热管的外壁与内壁强化传热的均匀性，避免换热管的外壁和内壁局部温差过大，减少热应力。通过使在换热管单元中的具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列，
- 20 且相邻交替排列的具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管在轴向上成镜像对称分布，使流过螺旋翅片的液体物料产生分离和汇聚的效果，从而保证液体在固体催化剂床中在径向上的均匀分布，同时螺旋翅片对流体流动导向作用能加强液体在径向上的流动同时减少在轴向上的返混。以上效果能提高原料转化率和反应选择性。优选地而非限制性地，该反应方法可用于通过环氧乙烷催
- 25 化水合反应以制备乙二醇、环氧乙烷与乙二醇催化反应以制备二乙二醇、环氧乙烷与二乙二醇催化反应以制备三乙二醇、环氧丙烷催化水合反应以制备丙二醇、环氧丁烷催化水合反应以制备丁二醇等。在制备乙二醇的过程中，液体反应物料采用液态环氧乙烷和液态水，所采用的固体催化剂选自树脂；其中在 85 ~ 150℃ 的反应温度、1.0 ~ 1.8 MPa 的压
- 30 力、0.5 ~ 5 h⁻¹ 的空速条件下，液体反应物料在本发明的固定床反应器中，与装填在换热管外侧的固体催化剂接触并反应，以高选择性和高产率地生成乙二醇。

实施例

以下实施例用来举例说明本发明的较优选的技术方案,因此对本发明的保护范围绝没有限定性;其中在这些实施例中,原料转化率通过对反应器进口和出口环氧乙烷浓度变化进行计算;环氧乙烷的浓度采用气相色谱进行测量;乙二醇的选择性通过对反应器出口乙二醇浓度测量值进行计算;和反应器的热点温升如下进行测量:在图5中所示的正中心催化剂床层内插入套管,将热电偶插入套管内,进行上下移动,该热点温升最大值通常出现在催化剂床上部,即催化剂床顶面到热点距离为催化剂床高度20%左右位置;但是热点位置会随着液时空速、原料配比等工艺条件变化而变化。反应器压降为反应流体入口和出口压力差值,用压差计测量。其它参数的测量均按本领域的常规方法进行。

实施例1

本实施例使用一种如图1所示的用于多相催化水合制备乙二醇的固定床反应器,反应器直径为500 mm,固定床高度为1300 mm;在其中包含多根U形换热管,其直径D为15 mm,壁厚为1 mm;其中U形换热管的外壁上设置有其横截面为等腰三角形的螺旋翅片,在换热管的内壁上设置有其横截面为等腰三角形的螺旋翅片,一部分换热管的外壁螺旋翅片为左旋,另一部分换热管的外壁螺旋翅片为右旋。换热管的内壁螺旋翅片和外壁螺旋翅片均为螺纹头数 $n=1$ 的单头螺纹形式。同一换热管的管内壁螺旋翅片与外壁螺旋翅片的旋转方向相反且螺距相等。在换热管单元中,具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列,如图13所示,相邻两根U形换热管镜像对称排列。外壁螺旋翅片与换热管的内壁螺旋翅片的横截面相同,其中h与U形换热管直径D的比值 h/D 为0.08, θ 为 30° 。螺距H与D的比值 H/D 为0.5,其对应的螺旋升角 φ 为 14° 。每两根U形换热管以正方形方式进行排列,相邻两根换热管轴心连线距离W与U形换热管直径D的比值 W/D 为2,液体分布器开孔率40%。在催化剂单元中包含球形树脂催化剂颗粒,其球形度为0.85,其数均直径d使得比值 d/D 约为0.1。液体反应物料通过开孔率为40%的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速进料到反应器中,其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为5:1,在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量,对

于在该固定床反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率大于 99.9%，乙二醇的选择性大于 99.9%，反应器的热点温升为 3.5℃，反应器压降为 165 kPa。

实施例 2

5 本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于 θ 为 45°。液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率大
10 于 99.9%，乙二醇的选择性 99.7%，反应器的热点温升为 3.7℃，反应器压降为 135 kPa。

实施例 3

本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于 h 与 U 形换热管直径 D 的比值 h/D 为 0.04。
15 液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率大于 99.9%，乙二醇的选择性 99.5%，反应器的热点温升为 3.8℃，反应器压降为 126 kPa。

实施例 4

20 本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于相邻两根换热管中心连线距离 W 与 U 形换热管直径 D 的比值 W/D 为 2.5。液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，液体水和液体环氧乙烷摩
25 尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率大于 99.9%，乙二醇的选择性 99.0%，反应器的热点温升为 4.2℃，反应器压降为 105 kPa。

实施例 5

30 本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于螺距 H 与 D 的比值 H/D 为 1。液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，

液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1, 在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量, 对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应, 原料转化率大于 99.9%, 乙二醇的选择性 99.2%, 反应器的热点温升为 4.0°C, 反应器压降为 80 kPa。

5 实施例 6

本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数, 但不同在于螺距 H 与 D 的比值 H/D 为 1 和相邻两根换热管中心连线距离 W 与 U 形换热管直径 D 的比值 W/D 为 1.7。液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器
10 中, 液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1, 在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量, 对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应, 原料转化率大于 99.9%, 乙二醇的选择性 99.8%, 反应器的热点温升为 3.6°C, 反应器压降为 129 kPa。

实施例 7

15 本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数, 但不同在于螺距 H 与 D 的比值 H/D 为 1.5, 相邻两根换热管中心连线距离 W 与 U 形换热管直径 D 的比值 W/D 为 1.7, θ 为 20°。液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中, 液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1, 在所述反应器
20 中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量, 对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应, 原料转化率大于 99.9%, 乙二醇的选择性 99.2%, 反应器的热点温升为 4.1°C, 反应器压降为 101 kPa。

实施例 8

25 本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数, 但不同在于螺距 H 与 D 的比值 H/D 为 1, 相邻两根换热管中心连线距离 W 与 U 形换热管直径 D 的比值 W/D 为 2.2, h 与 U 形换热管直径 D 的比值 h/D 为 0.1, θ 为 20°。液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中, 液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1, 在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。
30 经过测量, 对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应, 原料转化率大于 99.9%, 乙二醇的选择性 98.9%, 反应器的热点温升为 4.5°C, 反应器压降为 83 kPa。

实施例 9

本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于同一换热管的管内壁螺旋翅片与外壁螺旋翅片的旋转方向相同且螺距相等换热管。液体物料通过开孔率为 40%的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速被进料到反应器中，其中，液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率大于 99.9%，乙二醇的选择性为 99.0%，反应器的热点温升为 4.2°C ，反应器压降为 167 kPa。

通过使实施例 9 和实施例 1 进行比较可见，由于在实施例 1 中使用的反应器包括的换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向与外壁螺旋翅片的旋转方向相反，因此根据实施例 1 的反应器的原料转化率和乙二醇的选择性均比实施例 9 的相应参数更高，并且实施例 1 的反应器的热点温度更低。这说明了在反应器中的换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向与外壁螺旋翅片的旋转方向对于反应器的性能具有协同效应。

对比例 1

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于所有 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片的旋转方向全部为右旋，并且使任何相邻两根 U 形换热管如图 11 所示进行排列；换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向与换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反。液体反应物料通过开孔率为 40%的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速被进料到反应器中，液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率为 98.2%，乙二醇的选择性为 98.3%，反应器的热点温升为 4.9°C ，反应器压降为 162 kPa。

对比例 1 外壁螺旋翅片排列方式不是左右旋交替排列，使得流动形态变差，虽然热点温度变大，但是转化率下降较多。

对比例 2

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片的旋转方向全部为左旋，并且使相邻两根 U 形换热管如图 11 所示进行排列。换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向与外壁螺旋翅片的旋转方向相

反。液体反应物料通过开孔率为 40%的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速被进料到反应器中，液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率为 98.2%，乙二醇的选择性为 98.2%，
5 反应器的热点温升为 4.9°C ，反应器压降为 163 kPa。

对比例 3

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片的旋转方向全部为左旋，并且使相邻两根 U 形换热管如图 11 所示进行排列。
10 换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向与外壁螺旋翅片的旋转方向相同，内壁螺旋翅片和外壁螺旋翅片的螺距相等。液体反应物料通过开孔率为 40%的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，
15 原料转化率为 98.9%，乙二醇的选择性为 97.6%，反应器的热点温升为 5.7°C ，反应器压降为 163 kPa。

对比例 4

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片的旋转方向全部为右旋，并且使相邻两根 U 形换热管如图 11 所示进行排列。
20 换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向与外壁螺旋翅片的旋转方向相同，内壁和外壁螺旋翅片的螺距相等。液体反应物料通过开孔率为 40%的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转
25 化率为 99.0%，乙二醇的选择性为 97.6%，反应器的热点温升为 5.7°C ，反应器压降为 162 kPa。

对比例 5

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片的旋转方向全部为左旋，并且使相邻两根 U 形换热管如图 11 所示进行排列。
30 在换热管的内壁上没有螺旋翅片。液体反应物料通过开孔率为 40%

的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率为大于 99.9%，乙二醇的选择性为 94.9%，反应器的热点温升为 9.7℃，反应器压降为 162 kPa。

通过使对比例 4 和 5 与实施例 1 的实验结果进行比较可见，在换热管单元中，具有左旋的外壁螺旋翅片的换热管与具有右旋的外壁螺旋翅片的换热管相邻交替排列能使催化剂颗粒装填区的流体分布更均匀，能显著提高原料转化率和选择性，并显著降低反应器的热点温度。

对比例 6

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于 U 形换热管的外壁上和内壁上均没有螺旋翅片。液体反应物料通过开孔率为 40% 的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率为大于 99.9%，乙二醇的选择性为 90.2%，反应器的热点温升为 19.8℃，反应器压降为 11 kPa。

对比例 1 到对比例 6，随着热点温升变大，反应转化率变大，但是选择性下降。上述实施例和对比例结果列于下表 1 中。

表 1

	外壁螺旋翅片排列方式			内壁和外壁螺旋翅片的旋转方向		反应性能		
	左旋	右旋	左右旋交替排列	同向	反向	转化率/%	选择性/%	热点温升 /℃
实施例 1			✓		✓	>99.9	>99.9	3.5
实施例 9			✓	✓		>99.9	99.0	4.2
对比例 1		✓			✓	98.2	98.3	4.9
对比例 2	✓				✓	98.2	98.2	4.9
对比例 3	✓			✓		98.9	97.6	5.7
对比例 4		✓		✓		99.0	97.6	5.7
对比例 5	✓					> 99.9	94.9	9.7
对比例 6						> 99.9	90.2	19.8

实施例 10

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于相邻两根 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片在轴向上错位 1/4 螺距。液体反应物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率为 99.5%，乙二醇的选择性为 99.6%，反应器的热点温升为 3.5℃，反应器压降为 164 kPa。

实施例 11

本对比例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和与实施例 1 相似的操作参数，但不同在于相邻两根 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片在轴向上错位 1/2 螺距。液体反应物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h⁻¹ 的液时空速被进料到反应器中，液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率为 99.1%，乙二醇的选择性为 99.3%，反应器的热点温升为 3.5℃，反应器压降为 165 kPa。

相邻两根 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片在轴向上的错位排列不影响传热性能，实施例 1、实施例 10 和实施例 11 的热点温升相同，但是轴向错位会产生返混现象，降低反应的转化率和选择性，且轴向错位越大，转化率和选择性降低越多。上述实施例的结果列在下表 2 中。

表 2

	外壁螺旋翅片的排列方式			反应性能		
	错位 1/4 螺距	错位 1/2 螺距	镜像对称	转化率/%	选择性/%	热点温升/℃
实施例 1			✓	>99.9	>99.9	3.5
实施例 10	✓			99.5	99.6	3.5
实施例 11		✓		99.1	99.3	3.5

实施例 12

本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和相似的操作参数。本实施例的换热管的外壁螺旋翅片的螺距和实施例 1 中的外壁螺旋翅片的螺距相等，但不同在于外壁螺旋翅片的螺纹头数 $n=3$ 。螺距 H 与 D 的比值 H/D 为 0.5 时，其对应的螺旋升角 φ 为 36.9° 。液体物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率大于 99.9%，乙二醇的选择性大于 99.9%，反应器的热点温升为 3.5°C ，反应器压降为 101 kPa。

通过实施例 1 和实施例 12 的对比可见，实施例 12 中的螺旋翅片的螺旋升角比实施例 1 的螺旋升角大 2.6 倍，实施例 12 中的螺旋翅片的螺纹头数 $n=3$ 的螺旋翅片能降低反应器压降 39%左右。

实施例 13

本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器和相似的操作参数，且换热管的外壁螺旋翅片的螺纹头数 $n=1$ ，但不同在于外壁螺旋翅片的螺距 H 与换热管直径 D 的比值 H/D 为 1.5。液体反应物料通过开孔率为 40‰的液体分布器以 1.1 h^{-1} 的液时空速被进料到反应器中，其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1，在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量，对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应，原料转化率大于 99.9%，乙二醇的选择性为 98.7%，反应器的热点温升为 4.8°C ，反应器压降为 53 kPa。

实施例 12 和实施例 13 的外壁螺旋翅片的螺旋升角 φ 相同，虽然实施例 12 中的反应器压降比实施例 13 反应器压降更大，但是实施例 12 的反应器的热点温升更低，乙二醇的选择性更高。

表 3

	螺纹头数 n	H/D	螺旋升角 $\varphi/^\circ$	反应性能			
				转化率/%	选择性/%	热点温升/ $^\circ\text{C}$	压降/kPa
实施例 1	1	0.5	14	>99.9	>99.9	3.5	165
实施例 12	3	0.5	36.9	>99.9	>99.9	3.5	101
实施例 13	1	1.5	36.9	>99.9	98.7	4.8	53

实施例 14

本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器与实施例 1 相似的操作参数,但不同在于换热管的外壁螺旋翅片的横截面为半圆形,半圆半径与 U 形换热管直径 D 的比值为 0.08,螺距 H 与 D 的比值 H/D 为 1,相邻两根换热管中心连线距离 W 与 U 形换热管直径 D 的比值 W/D 为 1.7。液体物料通过开孔率为 40% 的液体分布器以 $0.9h^{-1}$ 的液时空速被进料到反应器中,其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1,在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量,对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应,原料转化率大于 99.9%,乙二醇的选择性为 99.0%,反应器的热点温升为 $4.3^{\circ}C$,反应器压降为 92 kPa。

实施例 15

本实施例使用与实施例 1 相似的固定床反应器与实施例 1 相似的操作参数,但不同在于换热管的外壁螺旋翅片的横截面为矩形,矩形靠近壁面一侧为长边,其与 U 形换热管直径 D 的比值为 0.16,矩形的长宽比为 2,螺距 H 与 D 的比值 H/D 为 1,相邻两根换热管中心连线距离 W 与 U 形换热管直径 D 的比值 W/D 为 1.7。液体物料通过开孔率为 40% 的液体分布器以 $0.9h^{-1}$ 的液时空速被进料到反应器中,其中液体水和液体环氧乙烷摩尔比为 5:1,在所述反应器中通过催化水合反应合成乙二醇。经过测量,对于在该反应器中进行的合成乙二醇的反应,原料转化率大于 99.9%,乙二醇的选择性为 99.1%,反应器的热点温升为 $4.2^{\circ}C$,反应器压降为 137 kPa。

上述实施例 14 和 15 也证实了当换热管的外壁螺旋翅片的横截面为矩形和半圆形时,只要相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片是左旋和右旋交替,获得的反应器也能使得在其中发生的反应具有高转化率,高选择性和低的压降。

前述对本发明的实施例的描述是为了说明本发明的技术方案的目的和优点。这些描述并非想将本发明限定为所公开的特定形式,并且很显然,根据上述教导,本领域技术人员可以进行很多改变和变化。对实施例进行选择 and 描述的目的在于说明本发明的技术方案的实际应用和相对于现有技术的优势,从而使得本领域的技术人员能够实施并利用本发明的各种不同的实施方案以及进行各种不同的选择和改变。针对上述实施方案所做的任何简单修改、等同变化与修饰,都应落入本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种包括液体分布装置的反应器，优选为固定床反应器，其特征在于所述液体分布装置包括：

- 5 换热管单元，其包括多个竖直布置的换热管，至少一部分，优选所有换热管的外壁上设有左旋或右旋的螺旋翅片，并且其中至少一部分换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反，优选地所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反；并且换热介质在换热管内流动，而液体反应物料在换热管外以几乎平行于换热管轴向方向流动；
- 10

任选的固体颗粒装填单元，其包括填充在所述换热管之间的空间中的固体颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的反应器，其特征在于，所述换热管选自直管换热管或 U 形换热管，其中该 U 形换热管的直管部分的外壁螺旋翅片的旋转方向可以是相同或不同的，并且其中每根 U 形换热管的进口端和出口端间隔设置，优选地所述换热管的上、下两端均设有支撑板。
- 15

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的反应器，其特征在于，在至少一部分，优选全部换热管的内壁上设有螺旋翅片，其中换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向是相同或相反的，优选是相反的。
- 20

4. 根据权利要求 3 所述的反应器，其特征在于，所述换热管的外壁和/或内壁螺旋翅片为在换热管的外壁和/或内壁上的凸起结构，其中该凸起结构的截面形状为三角形、半圆形、半椭圆形或矩形，优选为等腰三角形。

- 25 5. 根据权利要求 1 或 2 所述的反应器，其特征在于，所述液体分布装置包含固体颗粒装填单元，所述每根换热管的规格尺寸是相同的且均匀布置，相邻两根 U 形换热管的进口端和出口端或者两两相邻的四根直管换热管的进口端呈正方形排列，所述正方形的边长为 W 、所述换热管的直径为 D ，所述换热管的外壁螺旋翅片的横截面为三角形，
- 30 所述三角形的底边长度的一半为 h 、顶角的一半为 θ ，所述螺旋翅片的螺距为 H 和所述换热管的直径为 D ，固定床高度为 l ，这时包含该液体分布装置的反应器传热系数与螺旋翅片的结构参数、换热管排列结构

参数满足以下关系式(1):

$$\alpha D_e = 1.58 M \theta^{-0.09} \left(\frac{D}{W} \right)^{0.83} \left(\frac{D}{H} \right)^{0.25} \left(\frac{h}{D} \right)^{0.13} Re^{0.68} Pr^N \lambda \quad (1)$$

在上述式中, D_e 表示以 m 计的特征尺寸: $D_e = \frac{4 \left(W^2 - \frac{\pi}{4} D^2 \right)}{(\pi D + 4(W-D))}$;

Re 表示雷诺系数: $Re = \frac{\rho D_e u}{\mu}$, 并且使得 $0.6 < Re < 50$; ; α 表示反应器的以

- 5 $W/(m^2 \cdot K)$ 计的传热系数, 并且使得 $\alpha > 30 W/(m^2 \cdot K)$; ρ 表示反应液体的以 kg/m^3 计的密度, μ 表示反应液体的以 $Pa \cdot s$ 计的黏度; u 表示反应液体的以 m/s 计的流速, 其计算方法如下: 根据预定的液体空速和在反应器中装填的催化剂体积, 可以确定进料总体积流量, 根据反应器中催化剂装填区域重复单元数量计算出单个重复单元进料体积流量, 然后用
- 10 单个重复单元进料体积流量除以单个重复单元截面积 $\left(W^2 - \frac{\pi}{4} D^2 \right)$, 即为流速 u ; W 、 D 、 H 、 h 和 l 均以单位 m 计; θ 以弧度计; Pr 表示物性常数, $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$, 其中 c_p 表示液体的以 $J/(kg \cdot ^\circ C)$ 计的定压比热容, λ 表示液体的以 $W/(m \cdot K)$ 计的导热系数; M 和 N 为无量纲的常数, 当所有换热管的外壁螺旋翅片旋转方向相同时, $N=0.37$, 当所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向相反时,
- 15 $N=0.88$; 当换热管的外壁螺旋翅片的旋转方向与换热管的内壁螺旋翅片的旋转方向相反时, $M=1.18$, 旋转方向相同时, $M=1$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的反应器, 其特征在于, 所述液体反应装置包含固体颗粒装填单元, 所述每根换热管的规格尺寸是相同的
- 20 且均匀布置, 相邻两根 U 形换热管的进口端和出口端或者两两相邻的四根直管换热管的进口端呈正方形排列, 所述正方形的边长为 W 、所述换热管的直径为 D , 所述换热管的螺旋翅片的横截面为三角形, 所述三角形的底边长度的一半为 h 、顶角的一半为 θ , 所述螺距为 H 和所述换热管的直径为 D , 固定床高度为 l , d 是固体颗粒数均直径, n 为每根
- 25 换热管的螺旋翅片的螺纹头数, 这时螺旋翅片的结构参数、换热管排列结构参数与反应器压降满足以下关系式(2):

$$\Delta P D_e = 5.2 \times 10^7 n^{-0.39} \left(\frac{D}{d} \right)^{2.3} \left(\frac{D}{H} \right)^{1.1} \left(\frac{h \cot \theta}{D} \right)^{0.36} Re^{-0.91} \frac{\rho u^2}{2} l \quad (2)$$

在上述式中, D_e 表示以 m 计的特征尺寸: $D_e = \frac{4 \left(W^2 - \frac{\pi}{4} D^2 \right)}{(\pi D + 4(W-D))}$,

Re 表示雷诺系数 $Re = \frac{\rho D_e u}{\mu}$ 并且使得 $0.6 < Re < 50$; ΔP 表示以 Pa 计的反应器压降, 其中 $\Delta P < 2000 \text{ kPa}$; ρ 表示以 kg/m^3 计的反应液体的密度, μ 表示以 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 计的反应液体的黏度; u 表示以 m/s 计的反应液体流速, 其计算方法如下: 根据预定的液体空速和在反应器中装填的催化剂体积, 可以确定进料总体积流量, 根据反应器中催化剂装填区域重复单元数量计算出单个重复单元进料体积流量, 然后用单个重复单元进料体积流量除以单个重复单元截面积 $\left(W^2 - \frac{\pi}{4} D^2 \right)$, 即为流速 u ; W 、 D 、 H 、 h 、 l 和 d 的单位为 m; θ 以弧度计; n 表示螺旋翅片的螺纹头数, 为无量纲参数。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的反应器, 其特征在于, 所述每根换热管的规格尺寸是相同的且均匀布置, 相邻两根 U 形换热管的进口端和出口端或者两两相邻的四根直管换热管的进口端呈正方形排列, 当所述正方形的以 m 计的边长为 W 、所述换热管的以 m 计的直径为 D 时, 使得 $W/D = 1.2-3$, 优选为 $1.5-2.5$, 更优选为 $1.8-2.4$ 。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的反应器, 其特征在于, 所述换热管的外壁螺旋翅片的螺距是相等的, 当所述螺旋翅片的以 m 计的螺距为 H 、所述换热管的以 m 计的直径为 D 时, 使得比率 H/D 为 $0.2-1.7$, 优选 $0.3-1.3$ 。

9. 根据权利要求 4-8 中任一项所述的反应器, 其特征在于, 当所述凸起结构的截面形状为三角形时, 所述三角形的以 m 计的底边长度的一半为 h 、且顶角的一半为 θ , 使得比率 h/D 为 $0.03-0.1$, 优选 $0.05-0.09$, 且 θ 为 10° 至 60° , 优选 20° 至 50° 。

10. 根据权利要求 8 所述的反应器, 其特征在于, 在 H/D 为一定值时, 所述换热管的外壁螺旋翅片为单头螺纹形式或多头螺纹形式, 其中所述螺旋翅片的螺纹头数 n 大于或等于 1, 优选地所述螺纹头数 n 为

2、3 或 4。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的反应器，其特征在于，所述反应器是用于液-固反应体系的固定床反应器，所述固体颗粒装填单元选自固体填料床或固体催化剂床，其包括填充在任何相邻两根换热管之间的空间中的为颗粒形式的填料或催化剂。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的反应器，其特征在于，该液体分布装置还包含液体分布器，所述液体分布器位于所述换热管单元上方或下方，并且所述液体分布器出液孔的开孔率为 2%-75%。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的反应器，其特征在于，所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片在轴向上有至多 1/3 螺距，优选地至多 1/4 螺距的错位，优选地，所有换热管的外壁螺旋翅片与其相邻排列的换热管的外壁螺旋翅片在轴向上成镜像对称分布。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的反应器，其特征在于，所述催化剂床上、下两端均设有筛网，并且下端的筛网设于所述换热管底部下方。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的反应器，其特征在于，所述反应器的换热介质进口总管和/或换热介质出口总管位于反应器顶部，且其设置位置高于液体分布器。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的反应器，其特征在于，所述反应器为固定床反应器，用于催化水合制备乙二醇、催化反应以制备二乙二醇、催化反应以制备三乙二醇、催化水合制备丙二醇，或催化水合制备丁二醇等，其中所述液体反应物料分别为液态环氧乙烷和液态水、液态环氧乙烷和液态乙二醇、液态环氧乙烷和液态二乙二醇、液态环氧丙烷和液态水，或液态环氧丁烷和液态水等，优选地，所使用的固体催化剂选自树脂。

17. 一种进行多相催化反应的方法，其特征在于，使用如权利要求 1-16 中任一项所述的反应器。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述方法用于通过环氧乙烷催化水合反应制备乙二醇、通过环氧乙烷与乙二醇催化反应制备二乙二醇、通过环氧乙烷与二乙二醇催化反应制备三乙二醇、通过环氧丙烷催化水合反应制备丙二醇、或通过环氧丁烷催化水合反应

制备丁二醇等。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，液体反应物料为液态环氧乙烷和液态水，并且使用树脂作为固体催化剂。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，其特征在于，在 85-150°C 的反应温度、1.0-1.8 MPa 的压力、0.5-5 h⁻¹ 的液时空速条件下，使液体反应物料通过固定床反应器，与装填在换热管之间的固体催化剂接触反应以生成乙二醇。

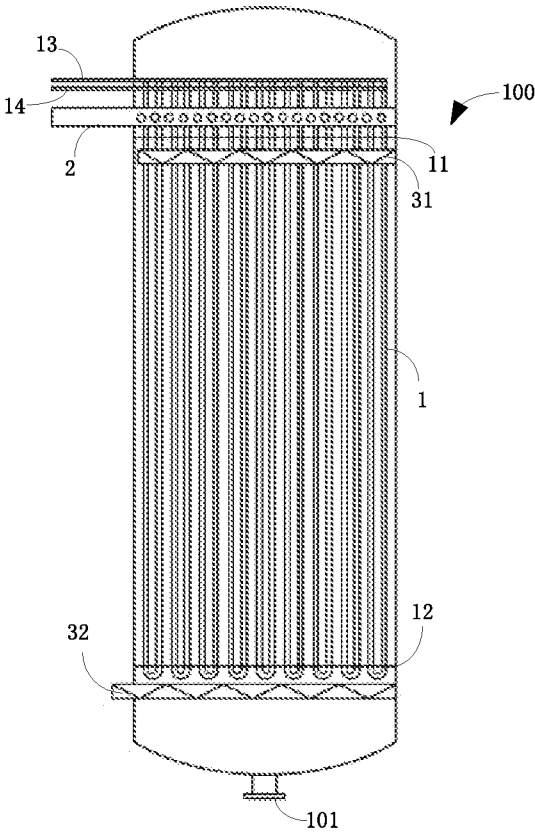


图 1

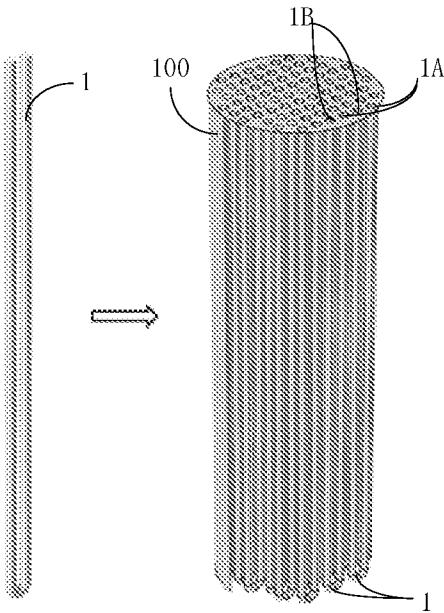


图 2

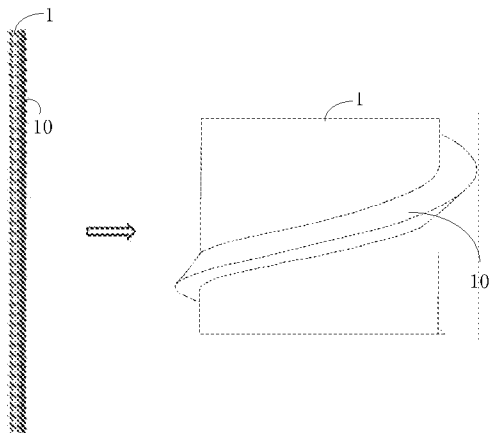


图 3

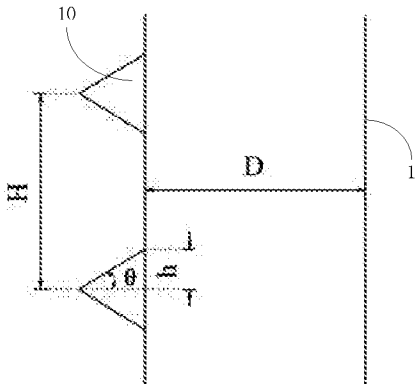


图 4

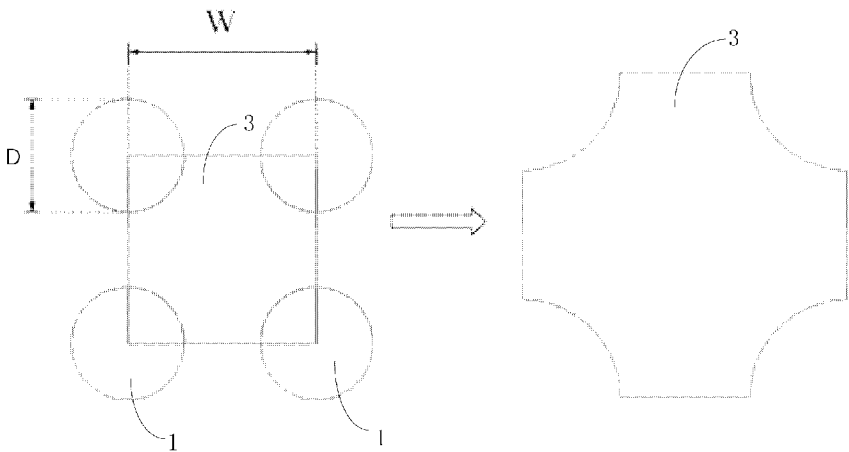


图 5

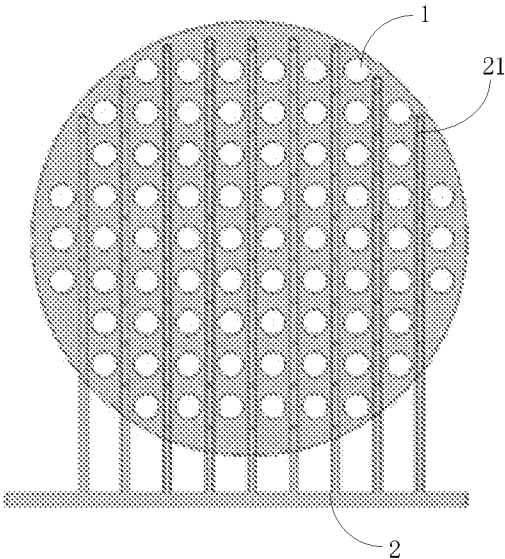


图 6

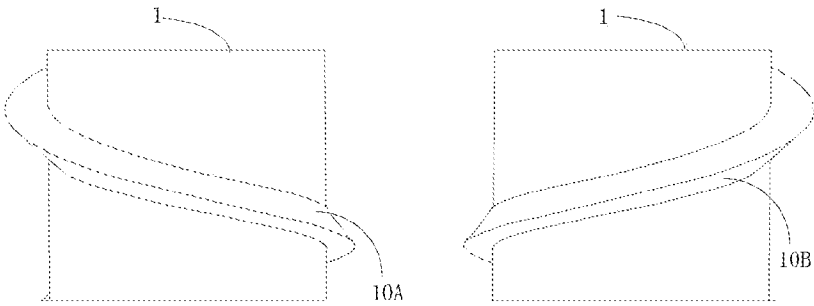


图 7

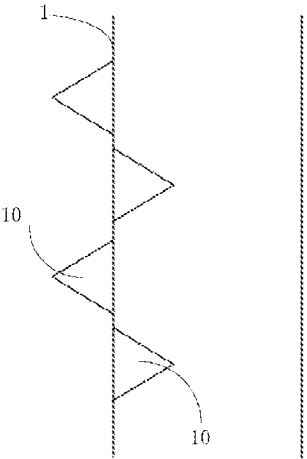


图 8

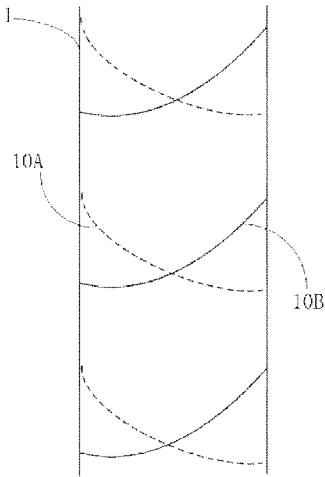


图 9

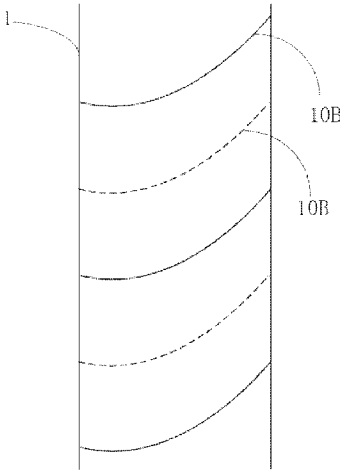


图 10

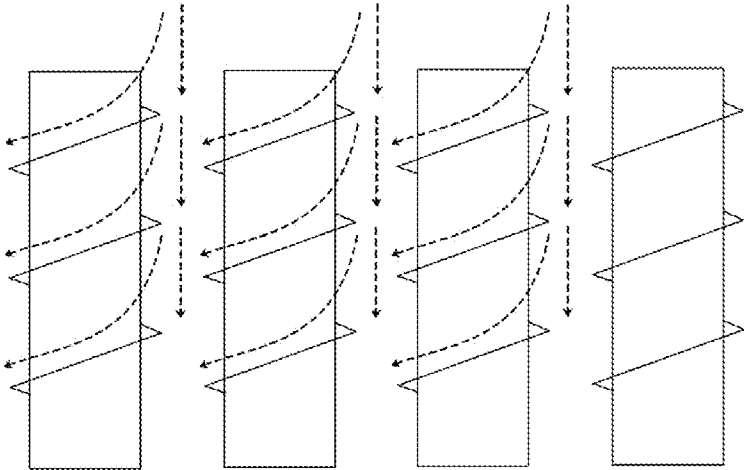


图 11

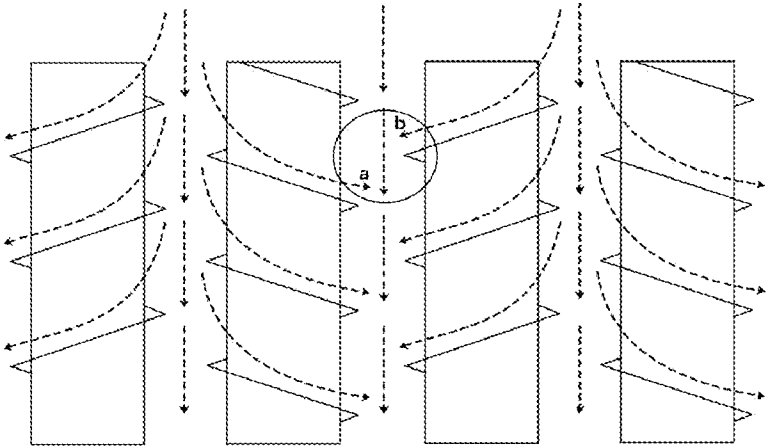


图 12

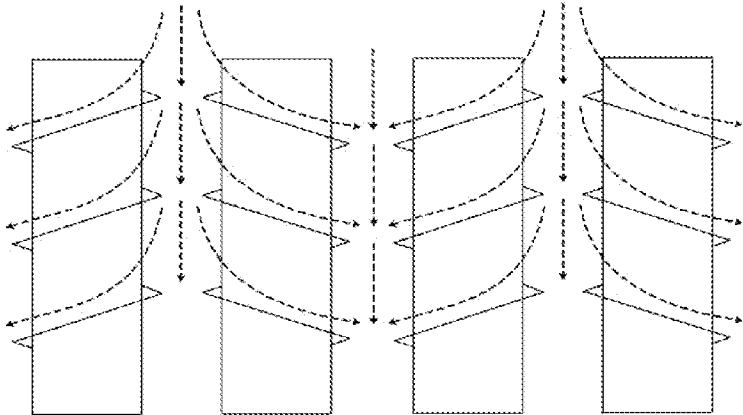


图 13

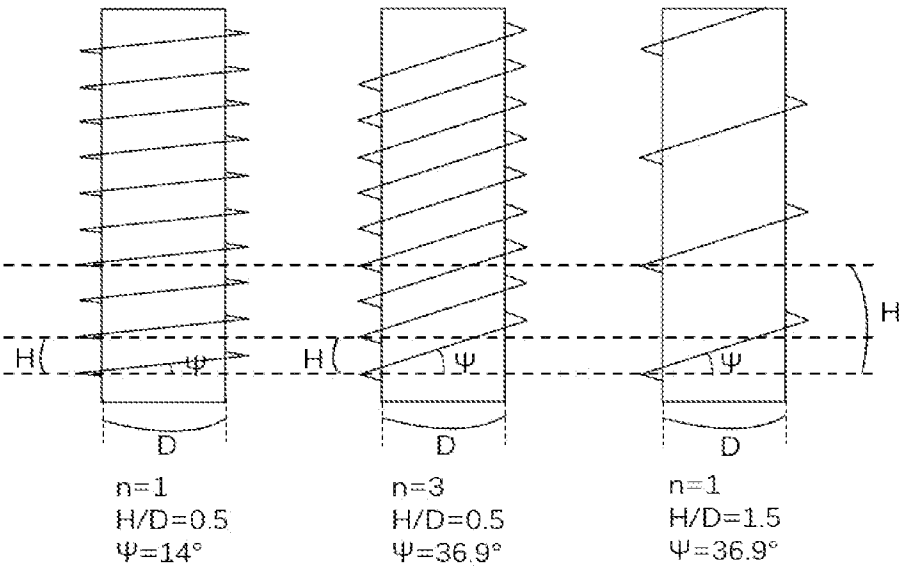


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/101844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J8/02(2006.01)i; B01J8/06(2006.01)i; F28F1/10(2006.01)i; F28F1/12(2006.01)i; F28F1/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J8, F28F1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, DWPI, VEN, VCN, CJFD, CNKI: 反应器, 固定床, 换热, 管, 螺旋, 翅片, 相反, 液体, 分布, 多相, 催化, reactor, fix+, stati+, bed, exchange, heat, tube, pipe, spiral, helix, screw, fin, opposite, contrary, liquid, distribut+, multi+, phase, cataly+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115624919 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 January 2023 (2023-01-20) description, paragraphs [0048]-[0052], and figures 1-2	1-20
A	CN 111569787 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) 25 August 2020 (2020-08-25) entire document	1-20
A	CN 202403593 U (ANJI HENGSHENG THERMAL MACHINERY CO., LTD.) 29 August 2012 (2012-08-29) entire document	1-20
A	US 5916531 A (PAN, C. Y.) 29 June 1999 (1999-06-29) entire document	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2024

Date of mailing of the international search report

25 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/101844

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	115624919	A	20 January 2023	CN	218554040 U	03 March 2023
CN	111569787	A	25 August 2020	None		
CN	202403593	U	29 August 2012	None		
US	5916531	A	29 June 1999	None		

A. 主题的分类

B01J8/02(2006.01)i; B01J8/06(2006.01)i; F28F1/10(2006.01)i; F28F1/12(2006.01)i; F28F1/42(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J8, F28F1

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT, ENTXT, ENTXTC, WPABS, WPABSC, DWPI, VEN, VCN, CJFD, CNKI: 反应器, 固定床, 换热, 管, 螺旋, 翅片, 相反, 液体, 分布, 多相, 催化, reactor, fix+, stati+, bed, exchange, heat, tube, pipe, spiral, helix, screw, fin, opposite, contrary, liquid, distribut+, multi+, phase, cataly+

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 115624919 A (中国科学院过程工程研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 说明书第[0048] - [0052]段、附图1-2	1-20
A	CN 111569787 A (万华化学集团股份有限公司) 2020年8月25日 (2020 - 08 - 25) 全文	1-20
A	CN 202403593 U (安吉恒盛热能机械有限公司) 2012年8月29日 (2012 - 08 - 29) 全文	1-20
A	US 5916531 A (Chuen Yong Pan) 1999年6月29日 (1999 - 06 - 29) 全文	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年9月22日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

王辉

电话号码 (+86) 010-62085049

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/101844

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	115624919	A	2023年1月20日	CN 218554040 U	2023年3月3日
CN	111569787	A	2020年8月25日	无	
CN	202403593	U	2012年8月29日	无	
US	5916531	A	1999年6月29日	无	