

(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
2016年3月31日 (31.03.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/045585 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 8/02 (2006.01)
 - (21) 国际申请号: PCT/CN2015/090332
 - (22) 国际申请日: 2015年9月23日 (23.09.2015)
 - (25) 申请语言: 中文
 - (26) 公布语言: 中文
 - (30) 优先权:
201410497496.8 2014年9月24日 (24.09.2014) CN
 - (72) 发明人: 及
 - (71) 申请人: 楼韧 (LOU, Ren) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市文二路391号西湖国际科技大厦A座20楼, Zhejiang 310012 (CN)。
 - (72) 发明人: 楼寿林 (LOU, Shoulin); 中国浙江省杭州市文二路391号西湖国际科技大厦A座20楼, Zhejiang 310012 (CN)。
 - (74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路435号, Shanghai 200233 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))。

(54) Title: LARGE REACTOR AND DEVICE AND PROCESS THEREOF

(54) 发明名称: 一种大型反应器及其装置和工艺

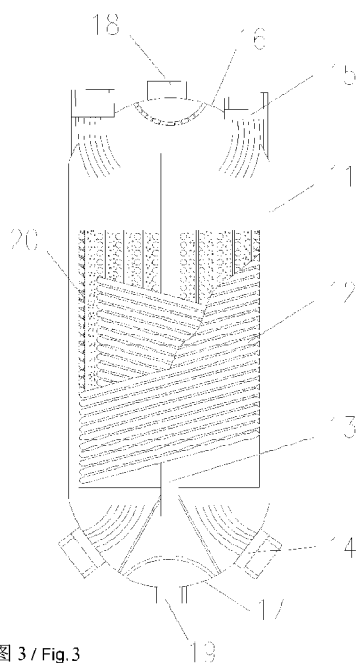


图3 / Fig.3

(57) Abstract: Disclosed is a large reactor having a uniform temperature, a high efficiency and a low pressure drop, comprising a housing, an internal heat exchanging member, an inlet pipe case (14) and an outlet pipe case (15), wherein the internal heat exchanging member uses a heat exchanging wound pipe (12), the numbers of the inlet pipe case (14) and/or the outlet pipe case (15) are respectively 2 or a multiple of 2, which are respectively provided on a lower seal head (17) and an upper seal head (16) or on a lower part and an upper part of a cylinder body (11), and the large reactor is an axial-radial reactor or a radial-axial reactor.

(57) 摘要: 一种均温、高效、低压降的大型反应器, 包括壳体、换热内件、进口管箱(14)和出口管箱(15), 换热内件采用换热绕管(12), 进口管箱(14)和/或出口管箱(15)的数量各为2或2的倍数, 分别设于下封头(17)和上封头(16)上, 或者筒体(11)下部和上部, 大型反应器为轴径向反应器或径轴向反应器。

WO 2016/045585 A1

一种大型反应器及其装置和工艺

技术领域

本发明涉及石油和煤化工领域，特别是流体固定床催化反应和传热过程，尤其适用大型石化煤化工中甲醇、环氧乙烷、乙二醇、甲烷化、甲醚、烃类等强放热和吸热化学反应过程。

背景技术

目前我国煤化工广受国内外关注，一是发展迅速、投资大；二是规模大型化，国家发改委对新上煤化工设定规模要求，例如甲醇合成为年产 100 万吨，乙二醇为年产 20 万吨，一些知名国外公司如 Lurgi、DAVY 等均已成功开发日产 5000 吨大甲醇，并在我国神华宁煤、包头等煤化工装置投运；三是煤化工项目中大型反应器都采用国外技术；四是大型煤化工项目中采用多台反应器组合，单台能力尚不大。

目前国际跨国公司成功开发了多种型的反应器，在应用最多的固定床反应器中就有绝热式、冷激式、水冷或气冷换热、管式或板式换热、轴向和径向、立式或卧式反应器。其中 DAVY 径向塔阻力低，而移热能力不足，投运后热点高达 300℃ 多高温，影响催化剂寿命，Lurgi 大甲醇水冷和气冷塔串联均为轴向塔，合成塔压降和合成回路阻力大，总阻力高达 0.7MPa 多，增加了电耗。

美国 Exxon-mobil 化学专利公司的大型甲醇合成反应系统专利 WO2007021393、CN101243027 由一台管壳反应器和一台气冷管，和一台水冷管外催化剂反应器串联组成，直径 5.8 米，总床高 22 米，CO 单程转化率 35.3%，同样存在反应器大、合成阻力大的问题。

在国内外石化工程项目向大型化发展的过程中，工业催化反应器设计中出现了高传热效率与高催化剂装填系数之间的矛盾，例如管壳式反应器传热能力很好，在大型甲醇合成、环氧乙烷反应器中数十年来得到广泛应用，但因昂贵的催化剂装在 2-5cm 的反应管中，有效利用用于反应的催化剂空间一般不高于整台反应器的三分之一，例如中国扬子石化一台年产 18 万吨环氧乙烷管壳式反应器直径达 7 米，长 22 米，反应管数达 15000 多根，重达 850 吨，从设计制造加工到运输安装经过多家单位联合攻关得以顺利完成。另外除了绝热式和冷激式反应器，所有水冷或气冷换热型反应器内件均由数目庞大的换热管式换热板与进出水或气的总管焊接或者装催化剂的众多反应管与大管板焊接，这些焊接点在反应器投入操作运行中可能因操作条件变化温度应力等而出现裂缝造成泄漏而影响生产。

总之，至今为止国内外均还没有工艺性能好、温度均匀、转化率高、容积利用率大、能效高、单台达到年产 100 万吨的大型甲醇塔。

发明内容

本发明针对现有大型工艺反应技术和反应器的不足提出均温、高效、低压降的大型工艺反应技术和反应器的解决方案。

为实现上述目的，本发明采取以下技术方案：

一种大型反应器，包括壳体、换热内件、进口管箱和出口管箱，所述的换热内件包括换热绕管，所述的壳体包括上封头、筒体、下封头，所述的上封头和下封头上分别设有进气口和出气口，所述的进口管箱和/或出口管箱的数量各为 2 或 2 的倍数，分别设于下封头和上封头上，或者筒体下部和上部，按圆周对称均匀布置，有利于反应器中换热管内催化剂层反应气体分布均匀流动，提高反应效率，方便底部卸催化剂，并用小口径管箱管板代替一个大管箱管板，减小管板厚度，节约设备材料和费用。所述的进口管箱和出口管箱分别连接换热绕管的两端，所述的换热绕管由定位条分隔定位缠绕成层层管组，所述的换热绕管间装填催化剂形成催化剂层。

作为一种优选，所述的上封头上方设有兼做出口管箱的汽包，所述的汽包与上封头之间的管板上连接偶数个扇形布管区的绕管组。

作为一种优选，所述的大型反应器是径轴向反应器，所述的筒体内壁的中下部设有多孔集气筒，筒体中心设有中心分气筒，所述的中心分气筒的中下部开孔，所述的中心分气筒和多孔集气筒上靠催化剂一侧铺有不锈钢丝网，所述的中心分气筒和多孔集气筒之间为换热绕管外的催化剂层，所述的出气口位于上封头上，所述的进气口位于中心分气筒顶端，所述的中心分气筒为底端密封的中空芯轴。该结构形式的反应器为先径向后轴向的轴径向绕管反应器，气体从中心分气筒顶端的进气口进入，经中心分气筒中下部的分气孔均匀分布进入催化剂层，大部分气体径向穿过催化剂层进入多孔集气筒，在多孔集气筒内轴向向上流动，出多孔集气筒后的反应气继续轴向向上流动，从出气口出反应器。

作为一种优选，所述的大型反应器是轴径向反应器，所述的筒体内壁由下向上 90~95% 长度的中下部设有中心分气筒，筒体中心设有中心集气筒，所述的中心集气筒由下至上 90~95% 长度的中下部开孔，所述的中心集气筒和多孔分气筒上靠催化剂层一侧铺有不锈钢丝网，所述的中心集气筒用定位圈固定于筒体中心，所述的中心集气筒和多孔分气筒之间为换热绕管外的催化剂层，所述的进气口位于上封头，所述的出气口位于中心集气筒顶端。该结构形式的反应器为先轴向后径向的轴径向绕管反应器，气体从上封头的进气口进入，大部分气体沿外壳与多孔分气筒之间的分气通道由上而下流动，并从多孔分气筒上的分气孔均匀分布进入催化剂层，径向流动穿过催化剂层，从中心集气筒上的集气孔进入中心集气筒，小部分气体直接从多孔分气筒 27 和中心集气筒 28 之间顶部向下 10% 床层高度的环形空间轴向向下流动，再由外向内径向流反应到内集气筒汇合，再沿中心集气筒向上从顶部的出气口出反

应器。

作为一种优选，所述的换热绕管为小管径螺旋换热管，管内径 10~25mm。

作为一种优选，位于催化剂床层自上而下 10~50%高度部分的换热绕管轴向上下相邻二管的管壁间距为正常均匀间距的 10~90%。

由于气体在催化剂床层中的反应速度和放出的反应热是变化的，在反应的前部高而后面低，在采用管壳式反应器时，因换热面积都是一样的，因此在前部形成一个床层反应温度的峰值，为此本发明可采用在催化反应的前部用减小上下圈换热管管壁距的方式，例如在气体进床层 10%到 50%部分管壁距减小 10-90%，增加换热面积，加大移热速度，就可解决催化剂层热点温度过高、超温失活的问题，延长催化剂使用寿命。

作为一种优选，位于催化剂床层自下而上 20%高度部分的换热绕管轴向上下相邻二管的管壁间距为正常均匀间距的 10~90%。在催化反应床层底部，因反应气中产物含量高，对放热反应距离产物平衡温度近，为了进一步提高产物含量，也可采用缩小上下层管壁距，例如在床层深度 80%以上部分管壁距减小 10-90%，增加移热量、降低反应温度，有利于进一步提高产物含量。

作为一种优选，所述的换热绕管管组由中间套筒或有孔套筒分隔成内外二组催化剂层，所述的中间套筒或有孔套筒的一端有多根支承杆连接封头，所述的中间套筒或有孔套筒的直径为外壳直径的 1/2~1/3。

作为一种优选，所述的大型反应装置包括单台轴向水冷绕管大型反应器，或二到三台并联的轴向的水冷绕管大型反应器串气冷大型反应器。

如上所述的大型反应器，可用于合成气一氧化碳变换成二氧化碳和氢、硫化氢氧化制硫磺、费托反应合成油、甲烷化、环氧乙烷、乙二醇生产、氨合成、甲醇和氨合成甲胺等放热反应或吸热反应。

本发明的大型多级甲醇反应装置由二套大型甲醇合成装置前后串联组成，每套大型甲醇合成装置包括大型水冷反应器、换热器、空冷或水冷冷却器、甲醇分离器及循环机，新鲜原料气全部补入第一套甲醇合成装置，甲醇分离器出口气除部分气体以循环比<0.5 经循环机返回大型反应器进一步合成甲醇外，其余弛放气排入串联在后的第二套甲醇合成装置以循环比 1.5~4 合成甲醇，第二级合成装置的弛放气去有效气氢回收装置回收氢气后，再加压送入第一套合成装置前与新鲜原料气汇合，再用于甲醇合成。

一种采用如上所述的大型反应器的大型甲醇合成工艺，在低循环比<3，高净值>10%下，包括以下步骤：

1) 新鲜原料气和合成弛放气回收氢气混合成混合气， $\frac{(H_2 - CO_2)}{(CO + CO_2)} = 2.0 \sim 2.05$ ，经深度净化

后与循环气混合，进大型反应器合成甲醇；

2) 混合气经换热器换热升温到高于 210℃, 合成甲醇的反应热加热换热绕管内的水副产中压蒸汽; 达到出口反应气中甲醇摩尔分率>10%,

3) 出大型反应器后, 高甲醇含量的热气经换热器换热冷却, 加热锅炉水降温或用空气冷却器降温后再经水冷冷却到 40℃上下, 去醇分离器分离甲醇;

4) 分离产物后的反应气经循环机返回再去反应的循环气和新鲜原料气之比即循环比小于 3, 另一部分弛放气用膜分离、变压吸附等方法回收利用有效氢气, 再返回合成甲醇, 或者进入下一个甲醇合成反应回路进一步反应生成甲醇, 或者弛放气用于联产其他产品或用于发电。

一种采用如上所述的大型反应器的大型乙烯氧化合成环氧乙烷工艺, 包括以下步骤:

1) 经净化除去包括 H₂、C₃ 以上烯烃在内的烷烃致爆组分的原料乙烯, 加入 CH₄ 致稳剂和纯氧, 或加入空气, 得到的混合原料气中主要组成为乙烯 20~30%, 氧 7~10%, 甲烷 45~63%, 或用空气氧化带入氮气;

2) 将原料气和循环气混合, 在 2MPa 压力等级下进进出塔换热器加热到 180℃上下进大型合成环氧乙烷反应器;

3) 进塔气在反应器的换热管和壳体间含银 10~20%重、其余为助催化剂和载体的气相银催化剂上进行乙烯氧化生成环氧乙烷反应, 氧化反应热被管内水吸收副产中压蒸汽, 通过控制副产蒸汽压力控制氧化反应温度;

4) 出反应器的反应气体经换热器热气通道传热量加热进反应器气体, 反应气降温冷却;

5) 出换热器的反应气进吸收塔, 产物环氧乙烷被吸收, 吸收塔底部富液送 C₂H₄O 送后处理工段, 吸收塔顶气体除少量弛放气间歇排放, 避免惰性气积累, 另有少部分气经 CO₂ 脱除塔后和未经脱 CO₂ 气体都经循环机升压返回反应器前和原料混合气汇合再进反应器合成环氧乙烷。

本发明与现有技术相比具有明显的优势, 具体比较见下表:

日产 5000 吨大甲醇主要技术设备经济比较

开发商	英 DAVY	德 Lurgi	英 JOHNSON MATTHEY	美 EXXON MOBIL	本发明	
技术特点	水冷管径向塔串并联	二管壳并联 水冷-气冷 串联	二绝热塔串一气冷塔	水冷管壳气冷管塔 水冷管塔串联	单台水冷绕管	
					实施例 7	实施例 8
生产能力 (吨/日)	5400	5000	2700	6000	5000	10000
合成压力 (MPa)	8.0	8.5	8.4	4.7	8.2	8.2
合成塔径*高	5.2*10	4*10		5.5*8 一台 5.8*7 二台	5.8*7.5	5.4*18.8
合成塔数	2	3	3	3	1	2

(台)						
合成塔空容 (M ³)	390		215	560		
催化剂总量 (M ³)	205	180	116.4	约 345	172	356
换热器 (台)	2	1	3	1	1	1
水冷醇分 (台)	2	1	1	1	1	1
循环机 (台)	1	1	1	1	1	1
循环比	5.6	1.5	3		1.3	1.47
醇净值 (%)	<5	16.3	6.4		19	17.2
合成回路压 降 (MPa)	0.9	0.76			低 ≤0.6	≤0.6
合成温度 (°C)	高>300°C	209-280°C	温差大	前塔 247-283°C 后塔 170-210°C	220-270 °C	220-270 °C
催化剂寿命	较短	长	较短	中	长	长
甲醇副产物	较高	低	中	中	低	低
原料气耗 Nm ³ /吨	2330	2338	3291		2265	2265
副产蒸汽 /吨醇	低<1 吨/T	较低 0.8 吨 /T	产热水	<0.8 吨/T	≥1.3	≥1.3
投资	100	100	85	90	70	60
能耗	较高	中	较高	中	低	低
资料来源	《化工设计通 讯》2013 年 12 月第 58 页 CN101301597A	大唐多伦 甲醇物料 平衡表	WO200406 5341	CN1012430 27		
折算成 5000 吨/日时的催 化剂量 (M ³)	197	180	215	194	172	178

由上可见主要优势是：

- 1.易大型化：由于均温，显著提高催化剂活性，加之催化剂装填系数比管壳式增加一倍，易实现大型化，例如一台甲醇塔可替代目前国外 Lurgi 和 DAVY 等大甲醇技术的多台合成塔。
- 2.节能降耗，合成转化率高，原料气耗低，副产蒸汽高，热回收好，循环比小，电耗低，运用成本低。

3.投资低：设备管道小、占地少，投资低，一台顶二台，合成塔催化剂装填系数高和单单位催化剂活性高、效率高、产量高，高效利用反应热，反应器副产蒸汽量多、热回收率高、循环比低，产物净值高；阻力小，电耗能耗低。

4.结构安全可靠：内件无焊接点，螺旋换热管弹性结构无温差应力，从根本上保证合成塔结构安全可靠，无泄漏；管板管子焊接点在壳体管箱，检修不影响催化剂活性；成功解决大塔制造安装、维修、运输难题，安全可靠。

5.优化设计易大型化：掌握先进的设计手段，已建立绕管合成塔数学模型，可用于不同生产能力和不同工艺条件和参数计算优化结构参数，达到最佳效果；无大管板、折流板，用小换热管箱和定位条结构，为加工大直径塔克服难题。

附图说明

图 1 是由单台立式轴向水冷绕管合成塔和换热分离循环等设备组成的大型甲醇合成回路示意图。

图 2 是由水冷绕管塔和气冷绕管塔串联组成。

图 3 是由有偶数成对进出口管箱的轴向水冷绕管反应器。

图 4 是设有中间套筒的轴向水冷绕管反应器。

图 5 是汽包设在合成塔上封头的轴向水冷绕管反应器。

图 6 是一种先径向后轴向的轴径向绕管反应器。

图 7 是一种先轴向后径向的轴径向绕管反应器。

图 8 为大型乙烯氧化合成环氧乙烷工艺流程图。

附图标记说明：

1-反应器	2-换热器	3-空冷器	4-水冷器
5-醇分器	6-氢回收器	7-循环机	8-汽包
9-水泵	1a-水冷反应器	1b-气冷反应器	11-筒体
12-换热绕管	13-绕管轴芯	14-进口管箱	15-出口管箱
16-上封头	17-下封头	18-进气口	19-出气口
20-定位条	21-顶部汽包	22a-汽包人孔	22b-上封头人孔
22c-下封头人孔	23-管板	24-蒸汽出口	25-多孔集气筒
26-中心分气筒	27-多孔分气筒	28-中心集气筒	29-中间套筒
30-支承杆	31-混合器	32-吸收塔	33-脱 CO ₂ 塔
L1-原料气	L2-出塔气	L3-驰放气	L4-循环气
L5-燃料气	34-分气通道		

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明的进行详细的描述。

实施例 1

如图 1 所示,单台立式水冷绕管合成塔和换热分离循环等设备组成的大型甲醇合成回路,反应器 1 为立式水冷绕管反应器,结构如图 3 所示,反应器 1 的进口管路与换热器 2 壳程连接,换热器 2 前连接循环机 7,反应器 1 的出口管路与换热器 2 的管程连接,换热器 2 的管程出口再依次连接空冷器 3、水冷器 4 和醇分器 5,醇分器 5 的出口管路分为二路,一路与循环机 7 连接,另一路连接氢回收器 6。氢回收器 6 与循环机 7 之间也有管路连接。反应器 1 外接汽包 8 和水泵 9。原料气 L1 与循环气 L4 混合后经换热器 2 被出塔气 L2 加热升温到高于 210℃,进反应器 1 合成甲醇,合成甲醇的反应热加热绕管内的水副产中压蒸汽,出塔气 L2 经换热器 2、空冷器 3、水冷器 4 冷却到 40℃左右,再去醇分器 5 分离甲醇,分离甲醇后的反应气一部分作循环气 L4 经循环机 7 返回,另一部分作为驰放气 L3 进氢回收器 6 回收氢气,再返回合成甲醇,其余部分 L5 送出作燃料气等。

图 1 中采用的反应器 1 的结构如图 3 所示,包括壳体、换热内件、进口管箱 14 和出口管箱 15,所述的进口管箱 14 和出口管箱 15 的数量各 2 个,分别设于下封头 17 和上封头 16 上,所述的换热内件包括沿绕管轴芯 13 呈螺旋形缠绕布置的换热绕管 12,换热绕管的两端分别与进口管箱 14 和出口管箱 15 连接,形成 2 个以绕管轴芯为圆心、不同圈径的换热管束,所述的壳体包括上封头 16、筒体 11、下封头 17,所述的上封头 16 和下封头 17 上设有进气口 18 和出气口 19,所述的换热绕管 12 由内到外由定位条 20 分隔定位缠绕成层层管组,所述的换热绕管间装填催化剂形成催化剂层。所述的上封头 16 和下封头 17 上还设有人孔供装卸催化剂和检修用。如图 1 中的原料气 L1 与循环气 L2 混合经加热器 2 升温后从图 3 所示的进气口 18 进入反应器 1,进入催化剂层发生甲醇合成反应,反应热被换热绕管 12 中的水吸收,产生中压蒸汽。反应后的气体从出气口 19 出塔。反应器 1 的进口管箱 14 和出口管箱 15 分别与水泵 9、汽包 8 连接构成回路。

实施例 2

如图 2 所示的大型甲醇合成回路,包括水冷绕管结构的水冷反应器 1a 和气冷绕管结构的气冷反应器 1b,水冷反应器 1a 的结构同实施例 1 所述的反应器 1 相同,气冷反应器 1b 可以是本发明所述结构的反应器(例如反应器 1),也可以是其他类型结构的气冷反应器,例如申请人已授权的中国发明专利 ZL01808570.9。

水冷反应器 1a 的进口管箱和出口管箱分别与水泵 9、汽包 8 连接构成回路,水冷反应器 1a 的壳程进气口与气冷反应器 1b 的管程出口连接,水冷反应器 1a 的壳程出气口与气冷反应

器 1b 的壳程进口连接, 气冷反应器 1b 的壳程出口与换热器 2、水冷器 4、醇分器 5 依次连接, 醇分器 5 的出口管路分为二路, 一路与循环机 7 连接, 另一路连接氢回收器 6。氢回收器 6 与循环机 7 之间也有管路连接。气冷反应器 1b 的管程进口与循环机 7 连接。

水冷反应器 1a 和气冷反应器 1b 都是采用绕管结构, 所不同的是水冷反应器 1a 的换热绕管内的换热介质为水, 换热绕管通过进口管箱和出口管箱与汽包、水泵连接副产蒸汽, 而气冷反应器 1b 的换热绕管内的换热介质为原料气, 气冷反应器 1b 的管程进口和管程出口即指换热介质的进口和出口。而壳程进口和壳程出口指的是反应气的进口和出口。

原料气 L1 与循环气 L4 混合后先进气冷反应器 1b 的管程进口, 在气冷反应器 1b 的换热绕管内被出塔气 L2 加热升温, 再从出气冷反应器 1b 的管程出口, 进水冷反应器 1a 的壳程进口, 在水冷反应器 1a 的催化剂层内进行甲醇合成反应, 合成甲醇的反应热加热换热绕管内的水副产中压蒸汽, 出塔气 L2 再从气冷反应器 1b 的壳程进口进入, 在气冷反应器 1b 内的管外催化剂层反应进一步合成甲醇, 加热换热绕管内的原料气, 再从壳程出口出塔, 依次经换热器 2、水冷器 4 冷却到 40℃左右, 再去醇分器 5 分离甲醇, 分离甲醇后的反应气一部分经循环机 7 返回作循环气 L4, 另一部分作为驰放气 L3 进氢回收器 6 回收氢气, 再返回合成甲醇。回收氢气后其余气体送去作燃料气 L5。

实施例 3

如图 4 所示的大型反应器, 大部分结构与图 3 相同, 不同的是设有中间套筒 29, 将换热绕管管组分隔成内外二组催化剂层, 所述的中间套筒 29 的一端设有 多根支承杆 30, 连接封头, 所述的中间套筒的直径为外壳直径的一半。

实施例 4

如图 5 所示的轴向水冷绕管反应器, 包括壳体、换热内件和进口管箱 14, 所述的进口管箱 14 有 2 个, 位于下封头 17 上对称布置, 壳体包括上封头 16、筒体 11 和下封头 17, 所述的上封头 16 顶部设有兼做出口管箱的顶部汽包 21, 所述的顶部汽包 21 与上封头 16 之间的管板 23 上连接 2 个间距 500mm 上下的扇形布管区绕管管束组。所述的上封头 16 侧边还设有进气口 18 和上封头人孔 22b。顶部汽包 21 上设有蒸汽出口 24 和汽包人孔 22a。汽包人孔 22a 用于检修, 上封头人孔 22b 用于催化剂装入和检修。所述的下封头 17 上设有出气口 19, 以及用于催化剂卸出和检修的下封头人孔 (图中未示)。所述的换热内件包括沿绕管轴芯 13 呈螺旋形缠绕布置的换热绕管 12, 换热绕管的两端分别与进口管箱 14 和管板 23 扇形管束组连接, 形成以绕管轴芯为圆心、不同圈径的换热管束。所述的换热绕管 12 由内到外由定位条 20 分隔定位缠绕成层层管组, 所述的换热绕管间装填催化剂形成催化剂层。

用图 1 装置, 原料气 L1 与循环气 L2 混合后从图 5 的进气口 18 进入反应器 1, 进入催化

剂层发生甲醇合成反应，反应后的气体从出气口 19 出塔。换热介质—水从进口管箱 14 进入换热绕管 12，沿换热绕管 12 自下而上螺旋向上，甲醇合成的反应热被换热绕管 12 中的水吸收，产生中压蒸汽，进入顶部汽包 21 并从蒸汽出口 24 出反应器。

实施例 5

如图 6 所示的先径向后轴向的径轴向绕管反应器，包括壳体、换热内件、进口管箱 14 和出口管箱 15，所述的进口管箱 14 和出口管箱 15 的数量各 2 个，分别设于下封头 17 和上封头 16 上，所述的换热内件包括呈螺旋形缠绕布置的换热绕管，换热绕管的两端分别与进口管箱 14 和出口管箱 15 连接，形成以绕管轴芯为圆心、不同圈径的换热管束，所述的壳体包括上封头 16、筒体 11、下封头 17，所述的上封头 16 上设有出气口 19（上封头 16 上还设有用于催化剂装入及检修用的上封头人孔，由于位置所限图中未示），所述的换热绕管 12 由内到外由定位条分隔定位缠绕成层层管组（为清晰显示本实施例中气体流向，图 6 未显示筒体内部的换热绕管布置），所述的换热绕管间装填催化剂形成催化剂层。所述的下封头 17 上设有用于催化剂卸出和检修的下封头人孔 22c。

所述的筒体 11 内壁的中下部设有多孔集气筒 25，筒体中心设有中心分气筒 26，所述的中心分气筒 26 为中空结构，所述的中心分气筒 26 为底端密封的中空轴芯，其顶端即进气口 18，中心分气筒 26 的中下部开孔，所述的中心分气筒 26 和多孔集气筒 25 上靠催化剂一侧铺有不锈钢丝网（图中未示），所述的中心分气筒 26 和多孔集气筒 25 之间为换热绕管外的催化剂层。（为了显示出气口 19 和下封头人孔 22c，图 6 中只显示了一个进口管箱 14 和一个出口管箱 15，实际为各一对）。

气体从中心分气筒 26 顶端的进气口 18 进入，经中心分气筒 26 中下部的分气孔均匀分布进入催化剂层发生反应，大部分气体径向穿过催化剂层进入多孔集气筒 25，在多孔集气筒 25 内向上流动，出多孔集气筒 25 后的反应气和少部分从中心分气筒 26 出来的气体再轴向向上流动反应，从出气口 19 出反应器。

实施例 6

如图 7 所示的先轴向后径向的轴径向绕管反应器，

包括壳体、换热内件、进口管箱 14 和出口管箱 15，所述的壳体包括上封头 16、筒体 11、下封头 17，所述的上封头 16 上设有出口管箱 15 和进气口 18，以及用于催化剂装入及检修用的上封头人孔（图中未示），所述的下封头 17 上设有进口管箱 14 和用于催化剂卸出和检修的下封头人孔 22c。所述的进口管箱 14 为二个，所述的出口管箱 15 为 4 个，分别设于下封头 17 和上封头 16 上（为了显示进气口 18 和下封头人孔 22c，图 6 中只显示了一个进口管箱 14 和一个出口管箱 15，实际分别为一对和二对），所述的换热内件包括呈螺旋形缠绕布置的换

热绕管，换热绕管的两端分别与进口管箱 14 和出口管箱 15 连接，形成以绕管轴芯为圆心、不同圈径的换热管束（为清晰显示本实施例中气体流向，图 6 未显示筒体内部的换热绕管布置），所述的换热绕管间装填催化剂形成催化剂层。

所述的筒体 11 内壁设有多孔分气筒 27，所述的多孔分气筒除由上向下 5% 长度以外，其余 95% 长度的中下部开孔，筒体中心设有中心集气筒 28，所述的中心集气筒 28 的由下至上对应 90% 高度的中下部开孔，所述的中心集气筒 28 和多孔分气筒 27 上靠催化剂一侧铺有不锈钢丝网（图中未示），所述的中心集气筒 28 用定位圈固定于筒体中心，所述的中心集气筒 28 和多孔分气筒 27 之间为换热绕管外的催化剂层，所述的进气口 18 位于上封头，所述的出气口 19 即中心集气筒 28 的顶端。

该结构形式的反应器为先轴向后径向的轴径向绕管反应器，气体从上封头 16 上的进气口 18 进入，大部分气体沿外壳与多孔分气筒 27 之间的分气通道 34 由上而下流动，并从多孔分气筒 27 上的分气孔均匀分布进入催化剂层，径向流动穿过催化剂层反应，从中心集气筒 28 上的集气孔进入中心集气筒 28，小部分靠近中心的气体直接从多孔分气筒 27 和中心集气筒 28 之间顶部向下 10% 床层高度的环形空间轴向向下流动，再由外向内径向流反应到内集气筒汇合，再沿中心集气筒 28 向上从顶部的出气口 19 出反应器。

实施例 7

采用本发明中图 3 所示轴向反应器用于日产 5000 吨大甲醇，合成压力 8.2MPa，反应器直径 5.8 米，催化剂床层高 7.5 米，用南京世德甲醇合成催化剂，催化剂装量 172M^3 ，空速 6270/时，循环比 1.28，原料气量 $46 \times 10^4 \text{NM}^3/\text{h}$ ， $\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 1.9$ ，进塔气量 $107.8 \times 10^4 \text{NM}^3/\text{h}$ ，

空塔速度 $6271 \text{NM}^3/\text{h}$ ，经与出合成塔气换热升温到 210°C 以上，进甲醇塔在约 250°C 上下，合成甲醇。出塔气量 $78.5 \times 10^4 \text{NM}^3/\text{h}$ ，出塔气甲醇含量 19.1%，反应器压降 0.13MPa，CO 总转化率 97.4%， CO_2 总转化率 95.8%，出合成塔气经换热回收热量，温度约 230°C ，水冷到 40°C 进甲醇分离器分离液相，含甲醇约 98%，水 2%，粗甲醇产品送去精馏，得精甲醇 5024 吨/日。气相大部分作循环气经升压与原料气混合再去合成甲醇，另一部分驰放气用膜分离法回收氢气也返回合成甲醇，其他部分作燃料气而利用。吨醇消耗原料气 $2265 \text{NM}^3/\text{吨醇}$ ，合成甲醇的反应热加热反应器绕管内的锅炉水，吨醇副产 1.3 吨 2~4MPa 中压蒸汽。

实施例 8

采用本发明中图 7 所示轴径向反应器用于日产 10000 吨大甲醇，合成压力 8.2MPa，反应器直径 5.4 米，催化剂床层高 18.8 米，用国产催化剂（南京 N306 或成都 XN98） 356M^3 ，

空速 6742/时，原料气量 $97 \times 10^4 \text{NM}^3/\text{h}$ ，原料气氢碳比 $\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2.02$ ，与循环比 1.47 的循

环气混合，进塔气量 $240 \times 10^4 \text{NM}^3/\text{h}$ ，经与出合成塔气换热升温到 220°C 进本发明反应器，在 250°C 上下合成甲醇。到底部出塔气量 $179.5 \times 10^4 \text{NM}^3/\text{h}$ ，出塔气甲醇含量 17.2%，CO 总转化率 99.3%， CO_2 总转化率 94%，温度约 230°C ，出合成塔气经换热回收热量，水冷到 40°C 进甲醇分离器分离液相，含甲醇约 96.3% 的粗醇产品送去精馏，得精甲醇 10369 吨/日。气相大部分作循环气返回与原料气混合再合成甲醇，少部分为驰放气经膜分离法回收氢气再返回合成甲醇，其余为放空气作为燃料气而利用。原料气消耗为 $2265 \text{NM}^3/\text{吨醇}$ ，甲醇合成反应热加热反应器绕管内的锅炉水，吨醇副产 2-4MPa 中压蒸汽 1.5 吨。反应器压降 $< 0.1 \text{MPa}$ 。

实施例 9

采用如图 8 所示的流程，采用内径 4.2 米水冷绕管大型反应器的大型乙烯氧化合成环氧乙烷工艺，步骤如下：

1) 经净化除去包括 H_2 、 C_3 以上烯烃在内的烷烃致爆组分的原料乙烯，加入 CH_4 致稳剂和纯氧，得到的混合原料气中主要组成为乙烯 29%，氧 8%，甲烷 62%， CO_2 1%；

2) 将原料气 L1 和循环气 L4 在混合器 31 中混合，在 2MPa 压力等级下进换热器 2 加热到 180°C 上下进大型合成环氧乙烷的反应器 1；

3) 进塔气在反应器 1 的换热管和壳体间含银 13.9% 重、其余为助催化剂和载体的 SHELL 公司 S-882 气相银催化剂 120M^3 上进行乙烯氧化生成环氧乙烷反应，氧化反应热被管内水吸收副产中压蒸汽，通过控制副产蒸汽压力控制氧化反应温度；催化剂空时产率 $185 \text{kg}/\text{M}^3 \cdot \text{h}$ ，年产环氧乙烷 18 万吨；

4) 出反应器 1 的反应气体经换热器 2 热气通道传热量加热进反应器气体，反应气降温到 40°C 冷却；

5) 出换热器 2 的反应气进吸收塔 32，产物环氧乙烷被吸收，吸收塔底部富液送 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 送后处理工段，吸收塔顶气体除少量驰放气间歇排放，避免惰性气积累，另有少部分气经 CO_2 脱除塔 33 后和未经脱 CO_2 气体都经循环机 7 升压返回反应器前和原料气 L1 汇合再进反应器合成环氧乙烷。

实施例 10

大型甲醇反应装置由二套 5000 吨/日大型甲醇合成装置前后串联组成，每套大型甲醇合成装置包括大型水冷反应器、换热器、空冷或水冷冷却器、甲醇分离器及循环机，新鲜原料气 $97 \times 10^3 \text{NM}^3/\text{h}$ 全部补入第一套甲醇合成装置，在循环比 0.134 下合成甲醇，甲醇分离器出

口气除部分经循环机返回大型反应器进一步合成甲醇外，其余弛放气排入串联在后的第二套甲醇合成装置，第二套甲醇合成装置在循环比 2.0 下合成甲醇的弛放气去有效气氢回收装置回收氢气后，再加压送入第一套合成装置前与新鲜原料气汇合。本实施例和对比例双系统并联对比数据见下表：

	对比例 并联双系统	双系统串联		
		前系统	前系统弛放气补 入后系统	总计
一、新鲜气量 $10^4\text{NM}^3/\text{h}$	97	97	52.2	97
惰性气含量%	0.5	0.5	0.93	
二、进塔气压力 MPa	8.2	8.2	8.1	
$10^4\text{NM}^3/\text{h}$	240	110	156.6	
惰性气含量%	7	075	6.7	
空速 h^{-1}	6993	8720	8374	
三、循环气量 $10^4\text{NM}^3/\text{h}$	143	13	104.4	117.4
循环比	1.47	0.134	2	
四、出甲醇塔气 甲醇含量%	16.88	18.58	12.53	
五、催化剂量 M^3	343	126	187	313
甲醇产量折 100% 吨/日	10240	5032	5208	10240

1.由表可见，采用本发明双系统串联前一系统循环气量和惰性气含量大幅降低，在采用较少数量催化剂量下，达到了日产 5000 吨甲醇产量，只在后一系统循环气量和惰气含量才在并联操作塔相近，结果在消耗同量新鲜气量下串联采用低的总循环气量和少的催化剂量生产出与并联同样产量甲醇。

权利要求书

1. 一种大型反应器，包括壳体、换热内件、进口管箱（14）和出口管箱（15），所述的换热内件包括换热绕管，所述的壳体包括上封头（16）、筒体、下封头（17），所述的上封头（16）和下封头（17）上分别设有进气口（18）和出气口（19），其特征在于：所述的进口管箱（14）和/或出口管箱（15）的数量各为2或2的倍数，分别设于下封头（17）和上封头（16）上，或者筒体下部和上部，并按圆周对称布置，所述的进口管箱（14）和出口管箱（15）分别连接换热绕管的两端，所述的换热绕管由内到外由定位条（20）分隔定位缠绕成层层管组，所述的换热绕管间装填催化剂形成催化剂层。

2. 如权利要求1所述的大型反应器，其特征在于：所述的上封头（16）上部设有兼做出口管箱（15）的汽包，所述的汽包与上封头（16）之间的管板（23）上连接偶数个扇形布管区的绕管组。

3. 如权利要求1所述的大型反应器，其特征在于：所述的大型反应器是径轴向反应器，所述的筒体内壁的中下部设有多孔集气筒（25），筒体中心设有中心分气筒（26），所述的中心分气筒（26）中下部开孔，所述的中心分气筒（26）和多孔集气筒（25）上靠催化剂层一侧铺有不锈钢丝网，所述的中心分气筒（26）和多孔集气筒（25）之间为换热绕管外的催化剂层，所述的出气口（19）位于上封头（16）上，所述的进气口（18）位于中心分气筒（26）顶端，所述的中心分气筒（26）为底端密封的中空芯轴。

4. 如权利要求1所述的大型反应器，其特征在于：所述的大型反应器是轴径向反应器，所述的筒体内壁设有中心分气筒（27），所述的多孔分气筒（27）由下向上90~95%长度的中下部开孔，筒体中心设有中心集气筒（28），所述的中心集气筒（28）由下向上90~95%长度的中下部开孔，所述的中心集气筒（28）和多孔分气筒（27）上靠催化剂层一侧铺有不锈钢丝网，所述的中心集气筒（28）用定位圈固定于筒体中心，所述的中心集气筒（28）和多孔分气筒（27）之间为换热绕管外的催化剂层，所述的进气口（18）位于上封头（16），所述的出气口（19）位于中心集气筒（28）顶端。

5. 如权利要求1所述的大型反应器，其特征在于：所述的换热绕管为小管径螺旋换热管，管内径10~25mm。

6. 如权利要求1所述的大型反应器，其特征在于：位于催化剂床层自上而下10~50%高度部分的换热绕管轴向上下相邻二管的管壁间距为正常均匀间距的10~90%。

7. 如权利要求1所述大型反应器，其特征在于：所述的换热绕管管组由中间套筒（29）或有孔套筒分隔成内外二组催化剂层，所述的中间套筒（29）或有孔套筒的一端有多根支承杆（30）连接封头，所述的中间套筒（29）或有孔套筒的直径为外壳直径的1/2~1/3。

8.一种使用如权利要求 1 所述的大型反应器的大型反应装置，其特征在于：所述的大型反应装置包括单台轴向水冷绕管大型反应器，或二到三台并联的轴向的水冷绕管反应器，或水冷绕管大型反应器串气冷大型反应器。

9.一种采用如权利要求 1 所述的大型反应器的大型甲醇合成工艺，其特征在于，低循环比 <3，高醇净值 >10%，具体包括以下步骤：

1) 新鲜原料气和合成弛放气回收氢气混合成混合气， $\frac{(H_2 - CO_2)}{(CO + CO_2)} = 2.0 \sim 2.05$ ，经深度净化

后与循环气混合；

2) 混合气经换热器换热升温到高于 210℃，进大型反应器合成甲醇，达到出口反应气中甲醇摩尔分率 >10%，合成甲醇的反应热加热换热绕管内的水副产中压蒸汽；

3) 出大型反应器后，高甲醇含量的热气经换热器换热冷却，加热锅炉水降温或用空气冷却器降温后再经水冷冷却到 40℃ 上下，去醇分离器分离甲醇；

4) 分离产物后的反应气经循环机返回再去反应的循环气和新鲜原料气之比即循环比小于 3，另一部分弛放气用膜分离、变压吸附等方法回收利用有效氢气返回合成产品，或者进入下一个甲醇合成反应回路进一步反应生成甲醇，或者弛放气用于联产其他产品或用于发电。

10.如权利要求 1 所述的大型反应器，可用于合成气一氧化碳变换成二氧化碳和氢、硫化氢氧化制硫磺、费托反应合成油、甲烷化、环氧乙烷、乙二醇生产、氨合成、甲醇和氨合成甲胺等放热反应或吸热反应。

11.一种采用如权利要求 1 所述的大型反应器的甲醇合成装置，其特征在于，有二个由大型反应器、换热器、空冷或水冷冷却器、甲醇分离器、循环机组合成的大型反应装置前后串联，新鲜原料气全部补入第一套合成装置，甲醇分离器出口气除部分气体以循环比 < 0.5 经循环机返回大型反应器进一步合成甲醇外，其余弛放气排入串联在后的第二套合成装置，以循环比 1.5~4 合成甲醇，第二级合成装置的弛放气去有效气氢回收装置回收氢气后，再加压送入第一套合成装置前与新鲜原料气汇合，再用于甲醇合成。

12.一种采用如权利要求 1 所述的大型反应器的大型乙烯氧化合成环氧乙烷工艺，其特征在于包括以下步骤：

1) 经净化除去包括 H_2 、 C_3 以上烯烃在内的烷烃致爆组分的原料乙烯，加入 CH_4 致稳剂和纯氧，或加入空气，得到的混合原料气中主要组成为乙烯 20~30%，氧 7~10%，甲烷 45~63%，或用空气氧化带入氮气；

2) 将原料气 (L1) 和循环气 (L4) 混合，在 2MPa 压力等级下进进出塔换热器 (2) 加热到 180℃ 上下进大型合成环氧乙烷反应器 (1)；

- 3) 进塔气在反应器(1)的换热管和壳体间含银10~20%重、其余为助催化剂和载体的气相银催化剂上进行乙烯氧化生成环氧乙烷反应,氧化反应热被管内水吸收副产中压蒸汽,通过控制副产蒸汽压力控制氧化反应温度;
- 4) 出反应器(1)的反应气体经换热器(2)热气通道传热量加热进反应器气体,反应气降温冷却;
- 5) 出换热器(2)的反应气进吸收塔(32),产物环氧乙烷被吸收,吸收塔底部富液送 C_2H_4O 送后处理工段,吸收塔顶气体除少量弛放气间歇排放,避免惰性气积累,另有少部分气经 CO_2 脱除塔(33)后和未经脱 CO_2 气体都经循环机(7)升压返回反应器前和原料混合气汇合再进反应器合成环氧乙烷。

13.一种采用如权利要求1所述的大型反应器的大型乙烯氧化合成环氧乙烷装置,其特征在于,所述的大型乙烯氧化合成环氧乙烷装置包括反应器(1)、换热器(2)、混合器(31)、吸收塔(32)、脱 CO_2 塔(33)、循环机(7)、汽包(8)及水泵(9),所述的混合器(31)与换热器(2)、反应器(1)、吸收塔(32)、循环机(7)依次连接,所述的反应器(1)出口与换热器(2)管程或壳程进口连接,所述的换热器(2)管程或壳程出口与吸收塔(32)连接,所述的吸收塔(32)出口分为二路,一路与循环机(7)连接,一路与脱 CO_2 塔(33)连接,所述的反应器(1)外接汽包(8)及水泵(9)副产蒸汽。

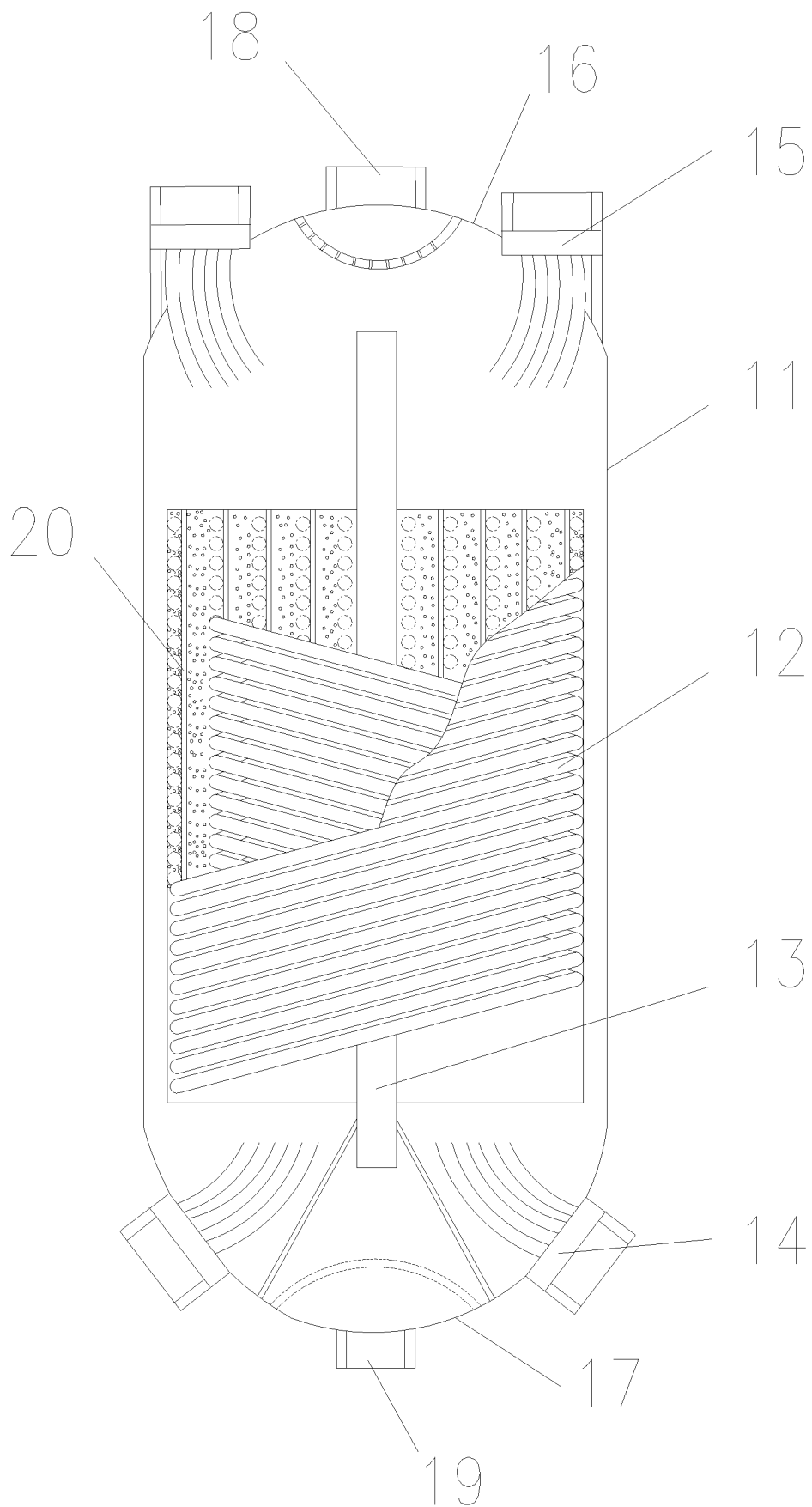


图 3

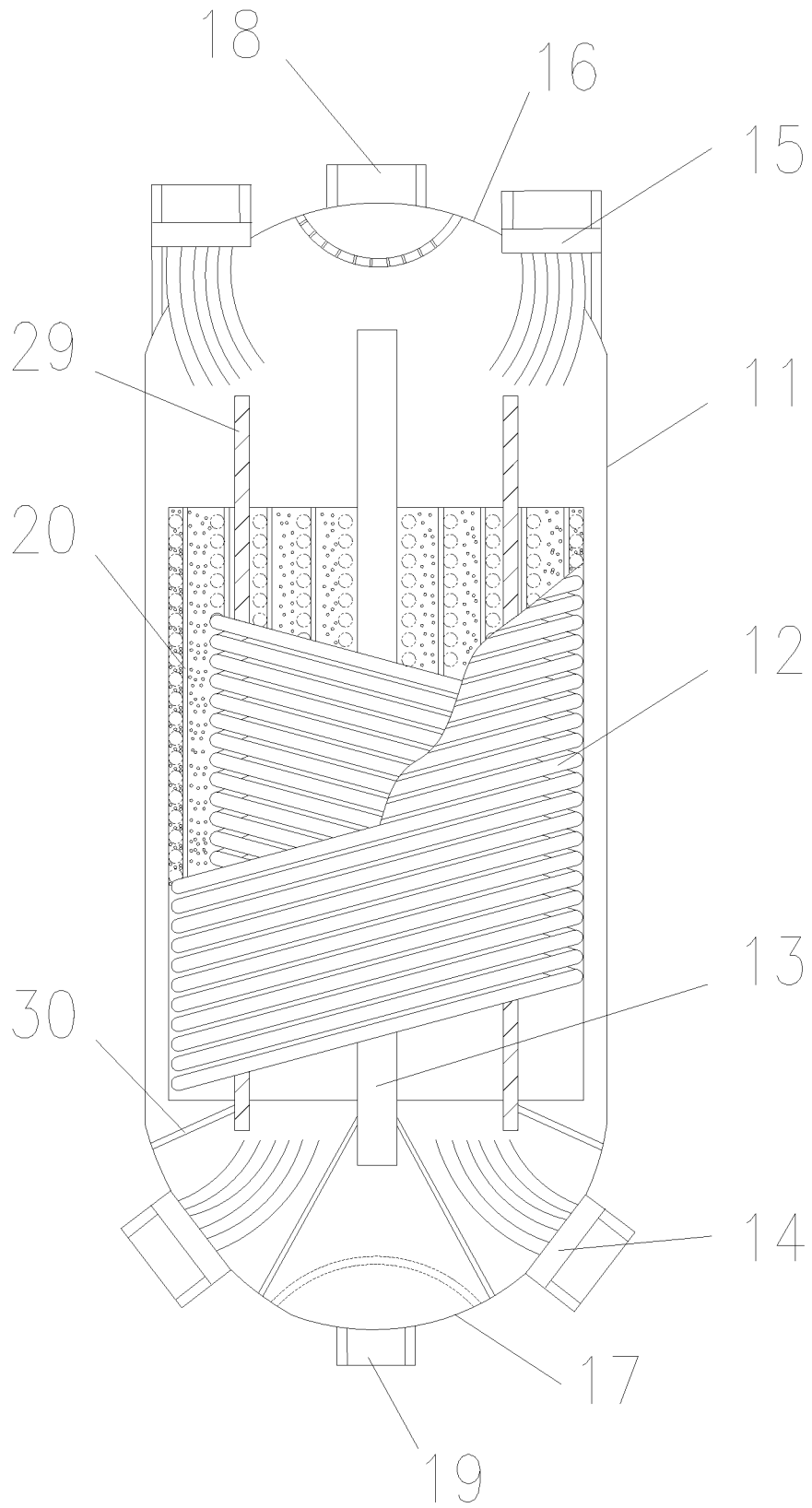


图 4

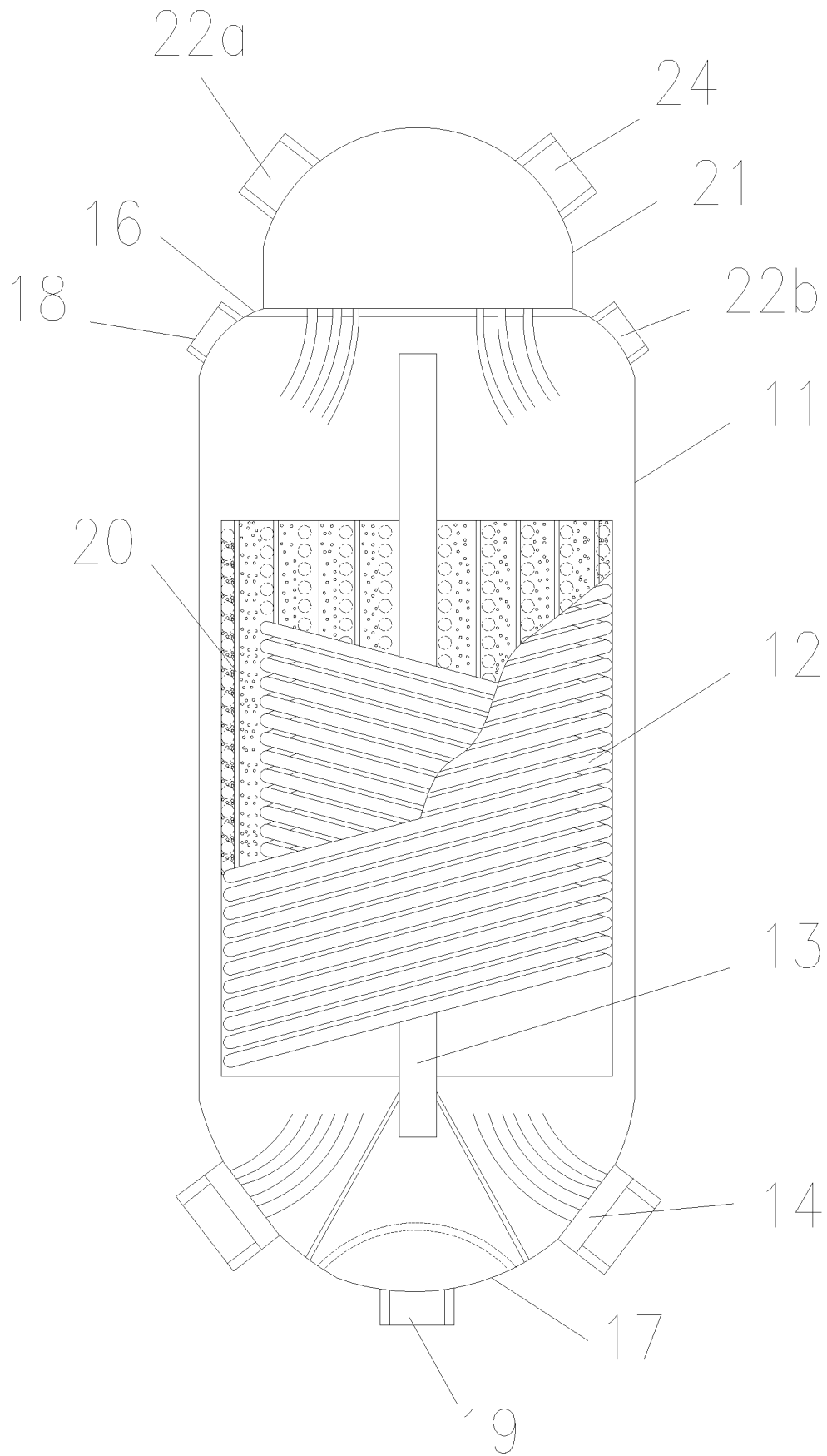


图 5

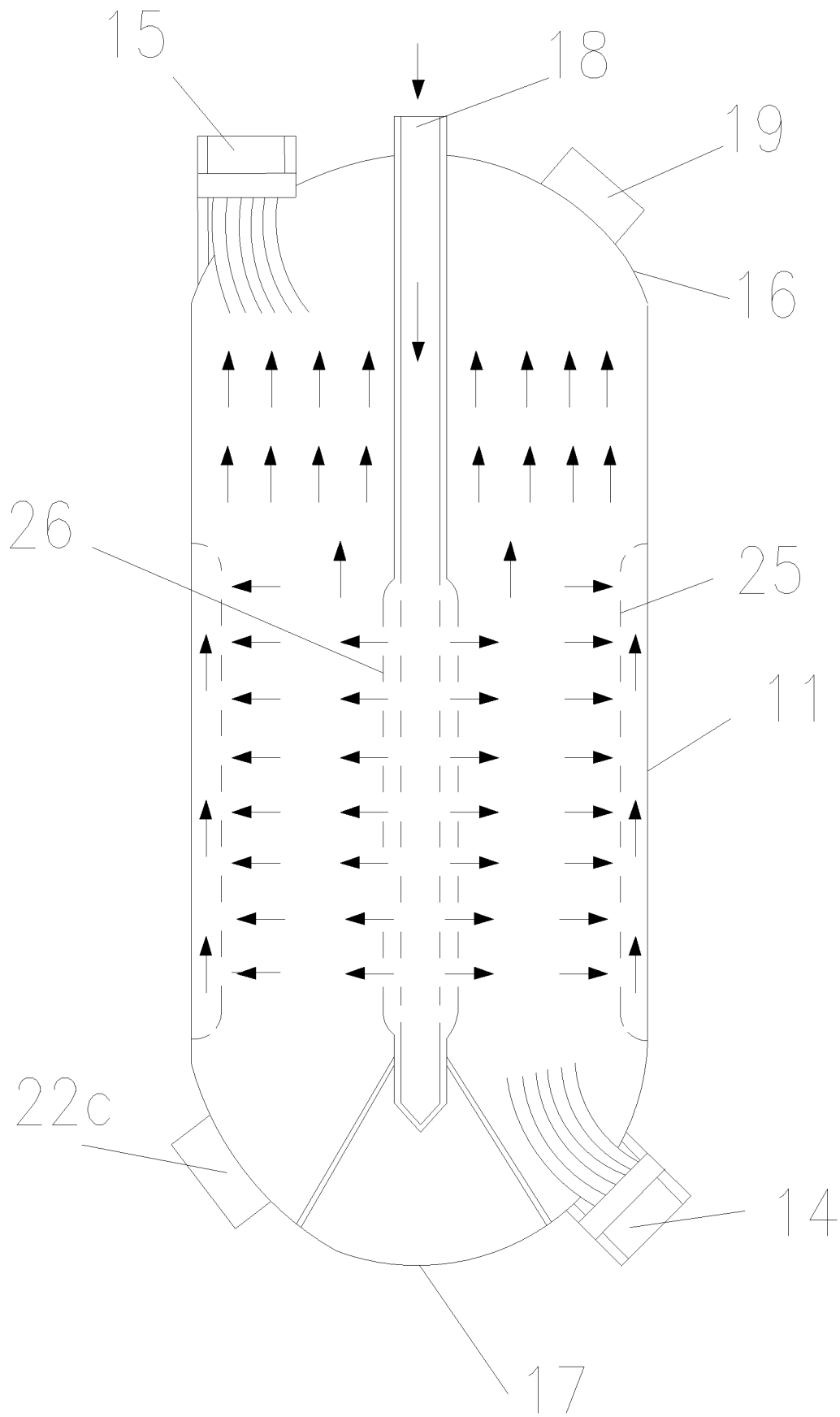


图 6

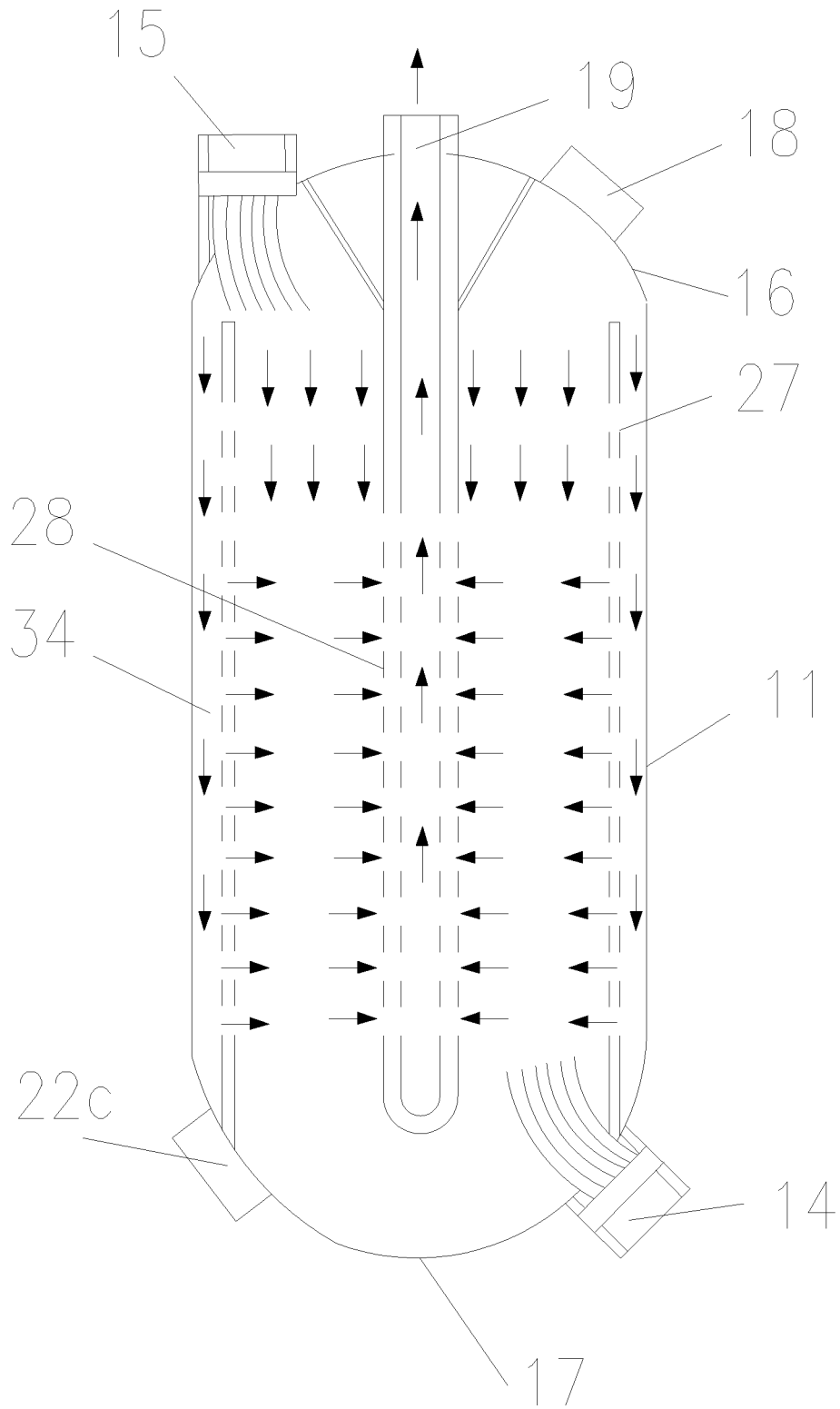


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/090332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 8/02 (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)

B01J

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: coiler, spiral tube, reactor, helix, spiral, screw, heat exchange, methanol, epoxy ethane, oxirane, circulation gas, purge gas

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 204365252 U (LOU, Ren), 03 June 2015 (03.06.2015), claims 1-8, description, paragraphs [0051]-[0073], and figures 1-6	1-13
X	CN 1355725 A (METHANOL CASALE S.A.), 26 June 2002 (26.06.2002), abstract, claims 1-3 and 6-8, description, page 6, line 11 to page 8, line 2, page 10, lines 5-27 and page 11, lines 16-18, and figures 1 and 6-7	1-8, 10-11, 13
Y	CN 1355725 A (METHANOL CASALE S.A.), 26 June 2002 (26.06.2002), abstract, claims 1-3 and 6-8, description, page 6, line 11 to page 8, line 2, page 10, lines 5-27 and page 11, lines 16-18, and figures 1 and 6-7	9, 12
Y	CN 101429098 A (SOUTHWEST RESEARCH & DESIGN INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY), 13 May 2009 (13.05.2009), description, page 6, lines 1-24, and figure 2	9
Y	CN 1117490 A (MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY, BEIJING CHEMICAL INDUSTRY RESEARCH INSTITUTE), 28 February 1996 (28.02.1996), description, page 3, lines 1-18, and figure 1	12
A	CN 1363416 A (METHANOL CASALE S.A.), 14 August 2002 (14.08.2002), the whole document	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
07 December 2015 (07.12.2015)

Date of mailing of the international search report
30 December 2015 (30.12.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
WANG, Weigang
Telephone No.: (86-10) **62084791**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/090332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1174096 A (LOU, Shoulin et al.), 25 February 1998 (25.02.1998), the whole document	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/090332

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 204365252 U CN 1355725 A	03 June 2015 26 June 2002	None EP 1225975 A1 AU 4423600 A AR 024357 A1 JP 4630511 B2 DE 60021747 T2 DK 1194222 T3 JP 2003524518 A AU 5404900 A EP 1194222 B1 EP 1060788 A1 AU 773146 B2 JP 2003501253 A EP 1225975 B1 AU 773016 B2 CN 1234450 C DE 60017907 T2 CN 1355724 A JP 4651889 B2 EP 1194222 A1 WO 0076652 A1 WO 0076653 A1 US 6926873 B1 US 6958135 B1 AR 024358 A1 DK 1225975 T3 CN 1152738 C DE 60017907 E DE 60021747 E GC 208 A GC 604 A CN 101429098 B	31 July 2002 02 January 2001 02 October 2002 09 February 2011 01 June 2006 13 June 2005 19 August 2003 02 January 2001 02 February 2005 20 December 2000 20 May 2004 14 January 2003 03 August 2005 13 May 2004 04 January 2006 30 March 2006 26 June 2002 16 March 2011 10 April 2002 21 December 2000 21 December 2000 09 August 2005 25 October 2005 02 October 2002 05 December 2005 09 June 2004 10 March 2005 08 September 2005 29 March 2006 30 September 2008 26 October 2011
CN 101429098 A CN 1117490 A CN 1363416 A	13 May 2009 28 February 1996 14 August 2002	None EP 1216750 A1 AT 334742 T US 6939520 B2 DE 60121907 T2 IT MI20002712 A1 US 2002085969 A1 DK 1216750 T3 EP 1216750 B1 AU 9723601 A CN 1222352 C AU 783696 B2 JP 2002233747 A IT 1319549 B1 DE 60121907 E WO 9807510 A1 US 6214296 B1	26 June 2002 15 August 2006 06 September 2005 19 April 2007 14 June 2002 04 July 2002 27 November 2006 02 August 2006 20 June 2002 12 October 2005 24 November 2005 20 August 2002 20 October 2003 14 September 2006 26 February 1998 10 April 2001
CN 1174096 A	25 February 1998	WO 9807510 A1 US 6214296 B1	26 February 1998 10 April 2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/090332

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		CN 1088618 C	07 August 2002

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/090332

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 8/02(2006.01) i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 反应器, 盘管, 蛇管, 螺旋管, 换热, 甲醇, 环氧乙烷, 循环气, 驰放气, reactor, helix, spiral, screw, heat exchange, methanol, epoxy ethane, oxirane, circulation gas, purge gas</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 204365252 U (楼韧) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 权利要求1-8, 说明书第[0051]-[0073]段, 附图1-6</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1355725 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 6月 26日 (2002 - 06 - 26) 摘要, 权利要求1-3, 6-8, 说明书第6页第11行至第8页第2行, 第10页第5行至27行, 第11页第16-18行, 附图1、6-7</td> <td>1-8, 10-11, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1355725 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 6月 26日 (2002 - 06 - 26) 摘要, 权利要求1-3, 6-8, 说明书第6页第11行至第8页第2行, 第10页第5行至27行, 第11页第16-18行, 附图1、6-7</td> <td>9, 12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101429098 A (西南化工研究设计院) 2009年 5月 13日 (2009 - 05 - 13) 说明书第6页第1-24行, 附图2</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1117490 A (化学工业部北京化工研究院) 1996年 2月 28日 (1996 - 02 - 28) 说明书第3页第1-18行, 附图1</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1363416 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 8月 14日 (2002 - 08 - 14) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 204365252 U (楼韧) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 权利要求1-8, 说明书第[0051]-[0073]段, 附图1-6	1-13	X	CN 1355725 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 6月 26日 (2002 - 06 - 26) 摘要, 权利要求1-3, 6-8, 说明书第6页第11行至第8页第2行, 第10页第5行至27行, 第11页第16-18行, 附图1、6-7	1-8, 10-11, 13	Y	CN 1355725 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 6月 26日 (2002 - 06 - 26) 摘要, 权利要求1-3, 6-8, 说明书第6页第11行至第8页第2行, 第10页第5行至27行, 第11页第16-18行, 附图1、6-7	9, 12	Y	CN 101429098 A (西南化工研究设计院) 2009年 5月 13日 (2009 - 05 - 13) 说明书第6页第1-24行, 附图2	9	Y	CN 1117490 A (化学工业部北京化工研究院) 1996年 2月 28日 (1996 - 02 - 28) 说明书第3页第1-18行, 附图1	12	A	CN 1363416 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 8月 14日 (2002 - 08 - 14) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 204365252 U (楼韧) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 权利要求1-8, 说明书第[0051]-[0073]段, 附图1-6	1-13																					
X	CN 1355725 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 6月 26日 (2002 - 06 - 26) 摘要, 权利要求1-3, 6-8, 说明书第6页第11行至第8页第2行, 第10页第5行至27行, 第11页第16-18行, 附图1、6-7	1-8, 10-11, 13																					
Y	CN 1355725 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 6月 26日 (2002 - 06 - 26) 摘要, 权利要求1-3, 6-8, 说明书第6页第11行至第8页第2行, 第10页第5行至27行, 第11页第16-18行, 附图1、6-7	9, 12																					
Y	CN 101429098 A (西南化工研究设计院) 2009年 5月 13日 (2009 - 05 - 13) 说明书第6页第1-24行, 附图2	9																					
Y	CN 1117490 A (化学工业部北京化工研究院) 1996年 2月 28日 (1996 - 02 - 28) 说明书第3页第1-18行, 附图1	12																					
A	CN 1363416 A (卡萨尔甲醇公司) 2002年 8月 14日 (2002 - 08 - 14) 全文	1-13																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2015年 12月 7日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2015年 12月 30日</p>																						
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>	<p>受权官员</p> <p>王卫刚</p> <p>电话号码 (86-10) 62084791</p>																						

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
A	CN 1174096 A (楼寿林等) 1998年 2月 25日 (1998 - 02 - 25) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/090332

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	204365252	U	2015年 6月 3日	无			
CN	1355725	A	2002年 6月 26日	EP	1225975	A1	2002年 7月 31日
				AU	4423600	A	2001年 1月 2日
				AR	024357	A1	2002年 10月 2日
				JP	4630511	B2	2011年 2月 9日
				DE	60021747	T2	2006年 6月 1日
				DK	1194222	T3	2005年 6月 13日
				JP	2003524518	A	2003年 8月 19日
				AU	5404900	A	2001年 1月 2日
				EP	1194222	B1	2005年 2月 2日
				EP	1060788	A1	2000年 12月 20日
				AU	773146	B2	2004年 5月 20日
				JP	2003501253	A	2003年 1月 14日
				EP	1225975	B1	2005年 8月 3日
				AU	773016	B2	2004年 5月 13日
				CN	1234450	C	2006年 1月 4日
				DE	60017907	T2	2006年 3月 30日
				CN	1355724	A	2002年 6月 26日
				JP	4651889	B2	2011年 3月 16日
				EP	1194222	A1	2002年 4月 10日
				WO	0076652	A1	2000年 12月 21日
				WO	0076653	A1	2000年 12月 21日
				US	6926873	B1	2005年 8月 9日
				US	6958135	B1	2005年 10月 25日
				AR	024358	A1	2002年 10月 2日
				DK	1225975	T3	2005年 12月 5日
				CN	1152738	C	2004年 6月 9日
				DE	60017907	E	2005年 3月 10日
				DE	60021747	E	2005年 9月 8日
				GC	208	A	2006年 3月 29日
				GC	604	A	2008年 9月 30日
CN	101429098	A	2009年 5月 13日	CN	101429098	B	2011年 10月 26日
CN	1117490	A	1996年 2月 28日	无			
CN	1363416	A	2002年 8月 14日	EP	1216750	A1	2002年 6月 26日
				AT	334742	T	2006年 8月 15日
				US	6939520	B2	2005年 9月 6日
				DE	60121907	T2	2007年 4月 19日
				IT	MI20002712	A1	2002年 6月 14日
				US	2002085969	A1	2002年 7月 4日
				DK	1216750	T3	2006年 11月 27日
				EP	1216750	B1	2006年 8月 2日
				AU	9723601	A	2002年 6月 20日
				CN	1222352	C	2005年 10月 12日
				AU	783696	B2	2005年 11月 24日
				JP	2002233747	A	2002年 8月 20日
				IT	1319549	B1	2003年 10月 20日
				DE	60121907	E	2006年 9月 14日
CN	1174096	A	1998年 2月 25日	WO	9807510	A1	1998年 2月 26日
				US	6214296	B1	2001年 4月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/090332

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)
<p>..... CN 1088618 C 2002年 8月 7日</p>			