(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 2 日 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/001983 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 8/02 (2006.01) *C07D 317/38* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/100542

(22) 国际申请日: 2024 年 6 月 21 日 (21.06.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310781122.8 2023年6月28日 (28.06.2023) 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)。 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)。

(54) **Title:** GAS DISTRIBUTION UNIT, AND BUBBLE COLUMN REACTOR AND REACTION METHOD USING SAME

(54) 发明名称: 气体分布单元、鼓泡床反应器以及使用其的反应方法

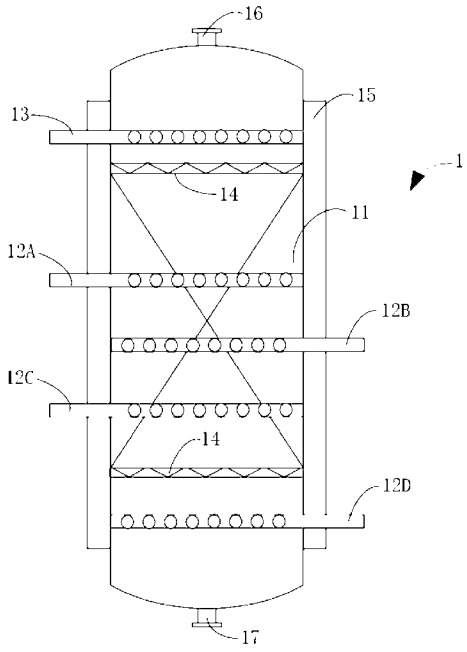

图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a gas distribution unit, and a bubble column reactor and a reaction method. The gas distribution unit of the present invention comprises at least one gas distribution pipe. The at least one gas distribution pipe comprises at least one gas outlet A and at least one gas outlet B from top to bottom, wherein the gas outlet A ejects gas downwards and to the side at an ejection angle εA, and the gas outlet B ejects gas downwards and to the side at an ejection angle εB, an ejection angle being the included angle between the direction of gas ejection and the vertical direction, εA>εB. The gas distribution unit of the present invention enables a more uniform distribution of gas and liquid raw materials, and a longer duration of contact for the gas and liquid raw materials. Using the present gas distribution unit in a bubble column reactor can effectively improve the conversion rate and selectivity of the reaction in said reactor, and can also avoid excessive local concentration of raw materials, thereby avoiding violent reactions and catalyst deactivation.

(57) 摘要: 本发明涉及气体分布单元、鼓泡床反应器以及反应方法。本发明的气体分布单元包括至少一个气体分布管，所述至少一个气体分布管自上而下包括至少一个气体出口A和至少一个气体出口B，其中气体出口A以喷射角度εA倾斜向下喷射气体，并且气体出口B以喷射角度εB倾斜向下喷射气体，其中喷射角度为气体喷射方向与竖直方向的夹角，并且εA>εB。本发明的气体分布单元可使气液原料分布更为均匀并且气液原料接触时间更长。在鼓泡床反应器中使用该气体分布单元时，不仅有效提高反应器中的反应的转化率和选择性，而且能够避免出现原料局部浓度过高，进而避免反应剧烈和避免催化剂失活。

WO 2025/001983 A1

[见续页]

(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, 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))。

气体分布单元、鼓泡床反应器以及使用其的反应方法

技术领域

本发明涉及非均相反应技术领域，特别涉及一种气体分布单元、应用该单元的鼓泡床反应器以及反应方法。

背景技术

鼓泡床反应器被广泛用于气液反应和气液固反应。使用鼓泡床反应器进行的气液反应的例子包括由对二甲苯（PX）制备对苯二甲酸（TA）的反应、甲醛羰基化反应和采用卤代甲苯选择性氧化生产邻、对卤苯甲醛的反应。使用鼓泡床反应器进行的气液固反应的例子包括渣油加氢、费托合成、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸丁烯酯合成。碳酸乙烯酯的主要生产方法有光气法、酯交换法、尿素醇解法和加成法。加成法包括将二氧化碳气体进料到鼓泡床反应器，在催化剂颗粒形成的催化剂床存在下，与反应器中的环氧乙烷液体进料进行反应，以形成碳酸乙烯酯。

针对鼓泡床反应器，如何提高气泡在液相中的接触时间以及均匀度是业内普遍关注的问题。中国专利申请 CN106475017A 公开了一种用于环氧乙烷与二氧化碳合成碳酸乙烯酯的气-液-固三相反应器，自下而上包括液体出料口、液体折流挡板、气体进料口、气体进口分布器、催化剂下支撑筛板、下部瓷球层、催化剂层、上部瓷球层、催化剂上支撑筛板、液体进料口、液体进料分布器以及气体出料口。气体和液体进料分别通过气体分布器和液体分布器径向均匀进入催化剂床层，催化剂床层由上、下部瓷球及上、下支撑筛板固定于反应器内，反应器下部设置多组折流挡板，并在两侧设置溢流堰。该方案通过溢流堰实现气液更好地分离。但溢流堰的存在增加了液体流动阻力，且气体操作通量较小，限制了反应器的产能。并且，床层内气体不能均匀地分布，降低了反应器转化率和选择性，而且容易发生气-液-固三相局部浓度过高、反应放热剧烈，进而出现催化剂失活现象。

因此，一直存在改造鼓泡床反应器的需求，以使气液接触时间更长并且分布更均匀，从而在反应中使用该鼓泡床反应器时可以实现更高转化率和选择性，并有效避免催化剂失活。

发明内容

为了克服现有技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种气体分布单元，鼓泡床反应器以及反应方法。通过控制气体出口的气体喷射角度，并任选控制催化剂层的构造，本发明的气体分布单元可使气液原料分布更为均匀并且气液原料接触时间更长。在鼓泡床反应器中使用该气体分布单元时，不仅有效提高反应器中的反应的转化率和选择性，而且能够避免出现原料局部浓度过高，进而避免反应剧烈和避免催化剂失活。

为实现上述目的，根据本发明的第一方面，本发明提供了一种气体分布单元，其包括至少一个气体分布管，所述至少一个气体分布管自上而下包括至少一个气体出口 A 和至少一个气体出口 B，其中气体出口 A 以喷射角度 εA 倾斜向下喷射气体，并且气体出口 B 以喷射角度 εB 倾斜向下喷射气体，其中喷射角度为气体喷射方向与竖直方向的夹角，并且 εA> εB。

根据本发明的第二方面，本发明提供了一种鼓泡床反应器，其包括根据第一方面所述的气体分布单元。

根据本发明的第三方面，本发明提供了一种反应方法，其包括步骤：使用根据第一方面所述的气体分布单元将气体反应物喷射到鼓泡床反应器中，与其中的液体反应物进行反应。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

1）本发明通过控制气体分布单元中的气体出口，以将气体倾斜向下喷射到鼓泡床反应器中。进入反应器内的气体倾斜向下运动，并在浮力作用下转为向上运动。进入反应器内的气体的转折运动使得气泡在液体进料内停留的时间更长，促进了气液传质，有助于反应的进行。并且，进入反应器内的气体的转折运动增加了液相的湍动程度。这也能够促进了气液传质，有助于反应的进行;

2）本发明通过设置气体分布单元中的气体出口，使气体出口自下而上以增大的喷射角度将气体倾斜向下喷射到鼓泡床反应器中。更大的喷射角度意味着进入反应器内的气体的向下运动分量更小。未反应的气体进料将随高度增加而累积。本发明的构造中位置更高的气体出口喷射进入反应器的气体的向下速度分量更小。这可以与未反应的气体进料的累积相匹配，使气体进料在整个鼓泡床反应器中均匀分布在

液体进料中。这提高了其中进行的反应的转化率和选择性;

3）在优选方案中，自上而下设置有至少三个气体出口，并控制其喷射气体的喷射角度，从而使喷射角度自上到下依次减小，并且相邻两个气体出口的喷射角度的减小幅度自上到下依次增大。未反应的气体进料将随高度增加而累积。与此相对应地，本发明的构造中自下而上以幅度增加的方式减少进入反应器的气体的向下速度分量，使气体进料在整个鼓泡床反应器中更均匀分布在液体进料中。这进一步提高了其中进行的反应的转化率和选择性;

4）在优选方案中，不同高度的气体分布器被交错设置。这能进一步增加气液湍动程度，促进混合，提高了其中进行的反应的转化率和选择性;

5）在优选方案中，在鼓泡床反应器中可以设置至少一个催化剂床层，优选设置至少两个催化剂床层，并且在每个催化剂床的下方设置底部气体分布器。该构造能增加避免两个催化剂床的催化剂发生返混的概率;

6）在优选方案中，本发明在鼓泡床反应器中设置至少一个催化剂床层，优选在各催化剂床层内安装至少一个本发明的气体分布器。该构造能增加气体均匀分布程度，增加进料与催化剂的接触，提高反应速率、转化率和选择性;

7）在优选方案中，设置至少两个催化剂床层，并且位于鼓泡床反应器中更高位置的床层包含平均粒径较大的催化剂颗粒，而位于鼓泡床反应器中更低位置的床层包含平均粒径较小的催化剂颗粒。一方面，由于反应物在平均粒径较小的催化剂颗粒内的扩散路径更短，并且平均粒径较小的催化剂颗粒的比表面积更大，因此反应物在平均粒径较小的催化剂颗粒上的反应效率更高。相应地，在位于鼓泡床反应器中更低位置的催化剂床层包含平均粒径较小的催化剂颗粒，这使更多的气体反应物进行反应，而更少的未反应的气体反应物沿反应器上升并离开反应器。另一方面，平均粒径较大的催化剂颗粒在液体中的沉降速度较大，反应物在其上的反应效率较低。如上所述，在鼓泡床反应器的不同高度设置有多个气体出口，其喷射气体的喷射角度自上到下依次减小，优选自上而下以幅度增加的方式减小喷射角度。该构造可以自下而上逐渐增加进入反应器的气体的水平速度分量，这增加了对液相和催

化剂颗粒的湍动程度，进而抵消了较大平均粒度对反应效率的不利影响。催化剂层的构造和气体分布器的构造可以导致协同作用，更进一步提高反应的转化率和选择性。

附图说明

图 1 是本发明一个实施方案的鼓泡床反应器的结构示意图。

图 2 是本发明一个实施方案的气体分布器的结构示意图。

图 3 是本发明一个实施方案的气体分布管的截面示意图。

图 4 是本发明一个实施方案的鼓泡床反应器的结构示意图。

主要附图标记说明:

1-鼓泡床反应器，11-催化剂床层，11A-上方催化剂床层，11B-下方催化剂床层，12A-第一气体分布器，12B-第二气体分布器，12C-第三气体分布器、12D-底部气体分布器、120-气体出口，121-气体分布器的主管，122-气体分布器支管，13-液体分布器，14-催化剂支撑筛板，15-冷却夹套，16-反应器气体出口，17-反应器液体产物出口。

具体实施方式

下面结合附图，对本发明的具体实施方式进行详细描述，但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

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“含有”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。此外，术语“包括”或其变换如“包含”或“含有”等也可以排除其他元件或其他组成部分，即“由...组成”或“基本上由...组成”的情况。

在本文中，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图中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”。物件也可以有其他取向（旋转 90 度，等等）且应对本文使用的空间相对术语作出相应的解释。同时，术语“上面”、“上方”、“上”包括一个元件或特征

在另一元件或特征的垂直上方和一个元件或特征在另一元件或特征的斜上方，只要一个元件或特征在竖直平面内的投影在另一元件或特征的上方即可。相应地，术语“下面”、“下方”、“下”包括一个元件或特征在另一元件或特征的垂直下方和一个元件或特征在另一元件或特征的斜下方，只要一个元件或特征在竖直平面内的投影在另一元件或特征的下方即可。

在本文中，术语“第一”、“第二”、“第三”等是用以区别多个不同的元件或部位，并不是用以限定特定的位置或相对关系。换言之，在一些实施例中，术语“第一”、“第二”、“第三”等也可以彼此互换。

在一个方面，本发明提供了一种气体分布单元，其包括至少一个气体分布管，所述至少一个气体分布管自上而下包括至少一个气体出口 A 和至少一个气体出口 B，其中气体出口 A 以喷射角度 εA 倾斜向下喷射气体，并且气体出口 B 以喷射角度 εB 倾斜向下喷射气体，其中喷射角度为气体喷射方向与竖直方向的夹角，并且 εA>εB。

在本文中，术语“鼓泡床反应器”又称“鼓泡反应器”、“沸腾床反应器”，是指以液相为连续相和气相为分散相的反应器，其可以为气液两相反应器或气液固三相反应器。

在本文中，术语“气体分布单元”是指能够将气体进料引入反应器并分散到液体进料中的装置。

在本文中，术语“气体分布管”是指气体反应物从中排出的装置。所述气体分布管可以具有适合在鼓泡床反应器中排出气体进料以进行反应的任何结构和形状，例如环形、球形、柱形和不规则形状。例如，所述气体分布管可以为折管、环形管或直管。在一个实施方案中，所述气体分布管为直管，其中所述直管的截面可以为圆形、椭圆形、矩形（包括方形）或多边形，并优选为圆形。

在本文中，术语“倾斜向下”是指具有向下的分量并与竖直方向形成大于 0° 但小于 90° 的夹角的方向。

在本文中，术语“竖直方向”是指与水平面垂直的方向。

在本文中，术语“喷射角度”是指气体喷射方向与竖直方向的夹角。

在优选的实施方式中，εA 和 εB 分别为 10-85°，优选 20-65°。例如，εA 和 εB 各自独立地为 10°、15°、20°、25°、30°、35

°、40°、45°、50°、55°、60°、65°、70°、75°、80°或85°。

优选地，εA与εB的差为5-60°，优选5-45°。例如，εA和εB的差为5°、10°、15°、20°、25°、30°、35°、40°、45°、50°、55°或60。

在优选的实施方式中，所述至少一个气体分布管还包括至少一个气体出口C，其位于所述气体出口A和所述气体出口B的下方，并以喷射角度εC倾斜向下喷射气体，并且εA>εB>εC，优选εA与εB的差小于εB与εC的差。

优选地，εC为10-65°，优选20-50°。例如，εC为10°、15°、20°、25°、30°、35°、40°、45°、50°、55°、60°或65°。

进一步优选地，εB与εC的差为5-60°，优选5-45°。例如εB和εC的差为5°、10°、15°、20°、25°、30°、35°、40°、45°、50°、55°或60°。

更进一步优选地，εA与εB的差比εB与εC的差小1-30°，优选5-25°。例如，εA与εB的差比εB与εC的差小1°、2°、3°、4°、5°、6°、7°、8°、9°、10°、11°、12°、13°、14°、15°、16°、17°、18°、19°、20°、21°、22°、23°、24°、25°、26°、27°、28°、29°或30°。

根据本发明，所述气体分布单元可包括至少两种，例如三种或更多种，或四种或更多种高度的气体出口，其中所述气体出口自上而下设置，相应的气体喷射方向与竖直方向的夹角即喷射角度自上而下减小。优选地，减小幅度自上而下逐渐增大。在将所述气体分布单元用于鼓泡床反应器中时，在上方的相邻的两种高度的气体出口的所述喷射角度的差值总是小于在其下方的相邻的两种高度的气体出口的所述喷射角度的差值。所述“相邻的两种高度的气体出口”是指在鼓泡床反应器中，所述两种高度的气体出口之间没有第三种高度的气体出口。

在本文中，术语“高度”是指与鼓泡床反应器的最低点所在的水平面之间的垂直距离。

不希望束缚于任何理论，通过控制设置在鼓泡床反应器的不同高度的气体出口的喷射角度，使喷射角度自上到下逐渐减小，并且优选使相邻两个气体出口的喷射角度的差值（即减少的幅度）自上到下逐渐增大，本发明的构造可以抵消未反应的气体进料随高度增加而累积的现

象。这使气体进料在整个鼓泡床反应器中更均匀分布在液体进料中，提高了其中进行的反应的转化率和选择性，在优选的实施方式中，所述气体出口 A 和气体出口 B 可以位于所述至少一个气体分布管的相同或不同的气体分布管上。

优选地，所述气体出口 A 位于第一气体分布管上和所述气体出口 B 位于第二气体分布管上，更优选地，所述第一和第二气体分布管水平设置。气体分布管水平设置意味着，气体分布管的中心轴线与水平面平行。

还更优选地，所述第一和第二气体分布管各自具有规则形状或不规则形状的截面，并各自具有直管、弯管和环管的形状。

在优选的实施方式中，多个所述第一和第二气体分布管联通以形成气体分布器。

优选地，多个所述第一气体分布管联通形成第一气体分布器，多个所述第二气体分布管联通形成第二气体分布器，其中所述第一和第二气体分布器各自水平设置。联通形成气体分布器的多个气体分布管中的一个称为主管，其它称为支管。主管和支管可以采用本领域中的常用方式联通。

更优选地，所述第一和第二气体分布器各自包括水平设置的直管形状的一个主管和与主管联通的直管形状的一个或多个支管，并且第一和第二气体分布器的两个主管彼此平行，所述两个主管在水平面上的投影存在夹角 δ，δ 的范围为 0°-135°，优选 20°-70°。第一和第二气体分布器的两个主管存在夹角 δ 时，所述第一和第二气体分布器交错设置。这能进一步增加气液湍动程度，促进混合，提高了其中进行的反应的转化率和选择性。

根据本发明，所述气体出口可以为任何形式的可流出气体的装置。例如，所述气体出口可以为开孔或喷嘴。

在本文中，术语“开孔”可以具有适合流出气体的任何形状，例如圆形、椭圆形、矩形（包括方形）或多边形，并优选为圆形。所述开孔的大小可以根据其所在的气体分布管的形状和大小以及反应类型等来确定，优选地，所述开孔当量直径和气体分布管当量直径之比为 0.01-0.25，更优选地为 0.02-0.15。所述“喷嘴”可以为任何形式和具有任何结构，并且其出口与上述“开孔”的定义相同。

还更优选地，所述第一和第二气体分布管各自为圆形截面的直管，并且所述气体出口 A 为第一气体分布管上的开孔，所述气体出口 B 为第二气体分布管上的开孔，其中开孔角度αA 和αB 分别等同于气体喷射角度 εA 和 εB，其中开孔角度为开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，优选所述第一气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 A，所述第二气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 B。

再更优选地，所述第一和第二气体分布管各自具有 1‰至 60‰，优选 1‰-45‰，更优选 5‰至 30‰的开孔率。

在优选的实施方式中，所述气体出口 A、气体出口 B 和至少一个气体出口 C 位于所述至少一个气体分布管的相同或不同的气体分布管上。

优选地，所述气体出口 A 位于第一气体分布管上，所述气体出口 B 位于第二气体分布管上，所述至少一个气体出口 C 位于第三气体分布管上，更优选，所述第一、第二和第三气体分布管水平设置。

更优选地，所述第一、第二和第三气体分布管各自具有规则形状或不规则形状的截面，并各自具有直管、弯管和环管的形状。

在优选的实施方式中，多个所述第一、第二和第三气体分布管联通以形成气体分布器。

优选地，多个所述第一气体分布管联通形成第一气体分布器，多个所述第二气体分布管联通形成第二气体分布器，多个所述第三气体分布管联通形成第三气体分布器，其中所述第一、第二和第三气体分布器各自水平设置，优选所述第一、第二和第三气体分布器各自包括水平设置的直管形状的一个主管和与主管联通的直管形状的一个或多个支管，更优选所述第一、第二和第三气体分布器的三个的主管彼此平行，所述三个主管在水平面上的投影存在夹角δ，δ的范围为 0°-135°，优选 20°-70°。所述第一、第二和第三气体分布器的相邻两个的主管存在夹角δ时，所述第一、第二和第三气体分布器的相邻两个交错设置。这能进一步增加气液湍动程度，促进混合，提高了其中进行的反应的转化率和选择性。

更优选地，所述第一、第二和第三气体分布管各自为圆形截面的直管，并且所述气体出口 A 为第一气体分布管上的开孔，所述气体出口

B 为第二气体分布管上的开孔，并且所述至少一个气体出口 C 为第三气体分布管上的开孔，其中开孔角度αA，αB，αC 分别等同于气体喷射角度εA，εB，εC，其中开孔角度为开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，优选所述第一气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 A，所述第二气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 B，并且所述第三气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 C。

还更优选地，所述第一、第二和第三气体分布管各自具有 1‰至 60‰，优选 1‰-45‰，更优选 5‰至 30‰的开孔率。

在优选的实施方式中，所述气体分布单元进一步包括底部气体分布管，其位于所有所述至少一个气体分布管的下方，并且底部气体分布管具有至少一个气体出口 D，从而以喷射角度β向上喷射气体，其中β是指喷射方向与竖直方向的夹角并在 0°至 80°或 10°至 80°，优选 20°至 70°，更优选 30°至 60°的范围内。

优选地，多个底部气体分布管联通以形成底部气体分布器。

优选地，所述底部气体分布器和所述底部气体分布管与上文所述的气体分布器和气体分布管的结构相同，除了前者是后者被翻转设置，以使气体喷射方向为倾斜向上。

在本文中，术语“倾斜向上”是指具有向上的分量并与竖直方向形成大于 0° 但小于 90° 的夹角的方向。

第二方面，本发明提供了一种鼓泡床反应器，其包括根据第一方面所述的气体分布单元。

在优选的实施方式中，所述气体出口 A 在鼓泡床反应器中的高度为 hA，和所述气体出口 B 在鼓泡床反应器中的高度为 hB，其中 hA 和 hB 为鼓泡床反应器总高度 H 的 10-90%，优选 20-85%。例如，hA 和 hB 各自独立地为鼓泡床反应器总高度 H 的 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或 90%。

优选地，hA 与 hB 之间的差为鼓泡床反应器总高度 H 的 5-70%，优选 10-60%。例如，hA 和 hB 之间的差为鼓泡床反应器总高度 H 的 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%或 70%。优选，hA 与 hB 之间的差应大于从气体出口 A 喷

射的气体的喷射长度，从而使从气体出口 A 喷射的气体不会接触气体出口 B 所在的水平面。

鼓泡床反应器总高度 H 可以为 2-16 米，例如 2 米、4 米、6 米、8 米、10 米、12 米、16 米。鼓泡床反应器总高度 H 与反应器直径 Dr 之比为 1.2-10.5，优先为 2.5-7。例如，H/Dr 为 1.2、2、3、4、5、6、7、8、9、10 或 10.5。

在优选的实施方式中，所述气体出口 C 在鼓泡床反应器中的高度为 hC，其中 hC 为鼓泡床反应器总高度 H 的 10-90%，优选 20-85%。例如，hC 为鼓泡床反应器总高度 H 的 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或 90%。

优选地，hB 与 hC 之间的差为鼓泡床反应器总高度 H 的 5-60%，优选 10-50%，其中 hB 与 hC 之间的差与 hA 与 hB 之间的差相同或不同。例如，hB 与 hC 之间的差与 hA 和 hB 之间的差各自独立地为鼓泡床反应器总高度 H 的 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或 50%，但是 hB 与 hC 之间的差与 hA 和 hB 之间的差两者之和应小于等于反应器总高度 H 的 80%。优选，相邻高度的两个气体出口之间的差应大于从在上的气体出口喷射的气体的喷射长度，从而使从在上的气体出口喷射的气体不会接触在下的气体出口所在的水平面。

在一个实施方式中， hA 为鼓泡床反应器总高度 H 的 30-65%，优选 30-55%，和 hB 为鼓泡床反应器总高度 H 的 10-40%，优选 20-30%。

在一个实施方式中，hA 为鼓泡床反应器总高度 H 的 50-85%，优选 60-80%，hB 为鼓泡床反应器总高度 H 的 30-65%，优选 30-55%，和 hC 为鼓泡床反应器总高度 H 的 10-40%，优选 20-30%。

在优选的实施方式中，鼓泡床反应器中包括至少一个催化剂床层，所述至少一个催化剂床层由催化剂颗粒构成，其中所述气体分布单元包括第一和第二气体分布管，并且它们各自独立地位于所述至少一个催化剂床层中。第一和第二气体分布管在催化剂床层中的高度为 10-90%，优选 20-85%，更优选 25-80%的催化剂床高度。

优选地，鼓泡床反应器中包括两个催化剂床层，并且第一和第二气体分布管分别位于第一和第二催化剂床层中。第一分布管在第一催化剂床层中的高度为 10-90%，优选 20-85%，更优选 25-80%的第一催化

剂床的高度。第二气体分布管在第二催化剂床层中的高度为 10-90%，优选 20-85%，更优选 25-80%的第二催化剂床的高度。

更优选地，第一和第二催化剂床层各自由催化剂颗粒，优选球形催化剂颗粒构成，其中所述第一和第二催化剂床层中的催化剂颗粒的平均粒径分别为 P1 和 P2，并且 P1>P2;

还更优选地，鼓泡床反应器还包括底部气体分布器。当鼓泡床反应器中不包括催化剂床层时，所述底部气体分布器位于所有所述至少一个气体分布管下方。当鼓泡床反应器中包括至少一个催化剂床层时，所述鼓泡床反应器包括至少一个底部气体分布器，其分别位于每个催化剂床层下方的鼓泡床反应器空间中。在一个变型中，鼓泡床反应器中包括至少一个催化剂床层，并且一个底部气体分布器位于所有所述至少一个催化剂床层下方的鼓泡床反应器空间中。

在优选的实施方式中，鼓泡床反应器中包括至少一个催化剂床层，所述至少一个催化剂床层由催化剂颗粒构成，其中所述气体分布单元包括第一、第二和第三气体分布管，并且它们各自独立地位于所述至少一个催化剂床层中。第一、第二和第三气体分布管在相应催化剂床层中的高度为 10-90%，优选 20-85%，更优选 25-80%的催化剂床高度。

优选地，所述第一、第二和第三气体分布管分别位于第一、第二和第三催化剂床层中。第一分布管在第一催化剂床层中的高度为 10-90%，优选 20-85%，更优选 25-80%的第一催化剂床的高度。第二气体分布管在第二催化剂床层中的高度为 10-90%，优选 20-85%，更优选 25-80%的第二催化剂床的高度。第三分布管在第三催化剂床层中的高度为 10-90%，优选 20-85%，更优选 25-80%的第三催化剂床的高度。

更优选地，所述第一、第二和第三催化剂床层各自由催化剂颗粒构成，其中所述第一、第二和第三催化剂床层中的催化剂颗粒的平均粒径分别为 P1、P2 和 P3，并且 P1>P2>P3。

还更优选地，鼓泡床反应器还包括底部气体分布器。当鼓泡床反应器中不包括催化剂床层时，所述底部气体分布器位于所有所述至少一个气体分布管下方。当鼓泡床反应器中包括至少一个催化剂床层时，所述鼓泡床反应器包括至少一个底部气体分布器，其分别位于每个催化剂床层下方的鼓泡床反应器空间中。在一个变型中，鼓泡床反应器中包括至少一个催化剂床层，并且一个底部气体分布器位于所有所述至少

一个催化剂床层的下方的鼓泡床反应器空间中。

在优选的实施方式中，所述鼓泡床反应器还包括液体分布管。当鼓泡床反应器中不包括催化剂床层时，液体分布管在鼓泡床反应器中的高度大于所有所述至少一个气体分布管在鼓泡床反应器中的高度。当鼓泡床反应器中包括至少一个催化剂床层时，所述液体分布管的高度大于所有至少一个催化剂床层在在鼓泡床反应器中的高度。液体分布管将液体原料输入鼓泡床反应器中，以浸没所有的气体分布管和催化剂床层。

优选地，多个液体分布管联通以形成液体分布器。所述液体分布管和液体分布器可以具有在鼓泡床反应器领域中用于引入液体反应物的任何形状和结构。优选地，所述液体分布器具有多个用于引入液体反应物的开孔并且开孔率为 1‰-65‰，优选 5‰-60‰，更优选 10‰-50‰。优选地，所述开孔当量直径和液体分布管当量直径之比为 0.02-0.3，更优选地为 0.05-0.2。

在优选的实施方式中，所述鼓泡床反应器包括两个或更多个催化剂床层，优选两个催化剂床层，其由催化剂颗粒构成，其中每个催化剂床层的催化剂颗粒的平均粒径都大于其下方的催化剂床层的催化剂颗粒的平均粒径。

在优选的实施方式中，所述催化剂床层的催化剂颗粒的平均粒径各自独立地为 0.01 mm 至 10 mm，优选 0.1 mm 至 5 mm，更优选 0.3 mm 至 3 mm。

在一个实施方式中，所述气体分布单元包括两个催化剂床层，上方的催化剂床层的催化剂颗粒的平均粒径 P1 大于下方的催化剂床层的催化剂颗粒的平均粒径 P2。优选地，P1 为 0.1 mm 至 10 mm，优选 1 mm 至 5 mm，更优选 1 mm 至 3 mm，和 P2 为 0.01 mm 至 5 mm，优选 0.1 mm 至 2 mm，更优选 0.3 mm 至 1 mm。

在一个实施方式中，本发明在鼓泡床反应器中设置至少一个催化剂床层，并在各催化剂床层内安装至少一个本发明的气体分布器。该构造能增加气体均匀分布程度，增加进料与催化剂的接触，并减少催化剂返混现象，从而提高反应速率、转化率和选择性。

在优选方案中，设置至少两个催化剂床层，并且位于鼓泡床反应器中更高位置的床层包含平均粒径较大的催化剂颗粒，而位于鼓泡床反

应器中更低位置的床层包含平均粒径较小的催化剂颗粒。一方面，由于反应物在平均粒径较小的催化剂颗粒内的扩散路径更短，并且平均粒径较小的催化剂颗粒的比表面积更大，因此反应物在平均粒径较小的催化剂颗粒上的反应效率更高。相应地，在位于鼓泡床反应器中更低位置的催化剂床层包含平均粒径较小的催化剂颗粒，这使更多的气体反应物进行反应，而更少的未反应的气体反应物沿反应器上升并离开反应器。另一方面，平均粒径较大的催化剂颗粒在液体中的沉降速度较大，反应物在其上的反应效率较低。如上所述，在鼓泡床反应器的不同高度设置有多个气体出口，其喷射气体的喷射角度自上到下依次减小，优选自上而下以幅度增加的方式减小喷射角度。该构造可以自下而上地增加进入反应器的气体的水平速度分量，这增加了对液相和催化剂颗粒的湍动程度，进而抵消了较大平均粒度对反应效率的不利影响。催化剂层的构造和气体分布器的构造可以导致协同作用，更进一步提高反应的转化率和选择性。

第三方面，本发明提供一种反应方法，其包括步骤：使用根据第一方面所述的气体分布单元将气体反应物喷射到鼓泡床反应器中，与其中的液体反应物进行反应。

在优选的实施方式中，所述的方法包括如下步骤：

a）将液体反应物供入鼓泡床反应器内并浸没所述气体分布单元，并且当所述鼓泡床反应器不包括固体颗粒催化剂床层时，液体反应物浸没反应器高度 90%-95%的空间，或者当所述鼓泡床反应器包括一个或多个催化剂床层时，液体反应物浸没所有催化剂床层；和

b）使气体反应物通过所述气体分布单元供入鼓泡床反应器内。

根据本发明的反应方法可以用于进行任何气体反应物与液体反应物的反应，而不管是否存在催化剂，或者催化剂形态为均相催化剂或者非均相催化剂。在优选的实施方式中，所述反应方法用于合成碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯，其中液体反应物环氧乙烷与气体反应物二氧化碳在固体催化剂颗粒作用下生成碳酸乙烯酯，液体反应物环氧丙烷与气体反应物二氧化碳在固体催化剂颗粒作用下生成碳酸丙烯酯，或者液体反应物环氧丁烷与气体反应物二氧化碳在固体催化剂颗粒作用下生成碳酸丁烯酯。

以下参照附图对本申请的鼓泡床反应器的优选实施方案进行具体

说明，但本申请的范围不限于这些优选实施方案。

如图 1 所示，在一个优选实施方案中，本发明的鼓泡床反应器 1 为柱状罐体结构。在鼓泡床反应器 1 外壁包裹冷却夹套 15。鼓泡床反应器 1 包括催化剂床层 11，第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B、第三气体分布器 12C、底部气体分布器 12D、以及液体分布器 13。催化剂床层 11 由上下支撑筛板 14 之间的催化剂颗粒构成。液体分布器 13 设置在催化剂床层 11 的上方。底部气体分布器 12D 设置在催化剂床层 11 的下方。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和第三气体分布器 12C 从上到下设置在催化剂床层 11 内。第一气体分布器 12A 的高度小于等于催化剂床层高度的 80%。此外，鼓泡床反应器 1 还包括在顶端的反应器气体出口 16 和在底部的反应器液体产物出口 17。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B、第三气体分布器 12C、底部气体分布器 12D、液体分布器 13、支撑筛板 14 都是水平放置。

液体分布器 13 包括水平设置的液体分布管作为主管和支管，其中支管与主管联通并垂直于主管。作为主管和支管的液体分布管上的液体出口为至少一排开孔，开孔率为 1‰-65‰。所述至少一排开孔对称分布，并且开孔方向竖直向下或倾斜向下。

底部气体分布器 12D 包括水平设置的底部气体分布管作为主管和支管，其中支管与主管联通并垂直于主管。作为主管和支管的底部气体分布管上的气体出口为两排开孔，其中所述两排开孔对称分布并且具有倾斜向上的开孔角度 αD，其中开孔角度为开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，其中开孔角度 αD 等于气体喷射角度 β，β 为 10°至 80°。在一个变型中，作为主管和支管的底部气体分布管上的气体出口为一排开孔，其开孔角度 αD 等于气体喷射角度 β，β 为 0°至 80°。

如图 2 所示，第三气体分布器 12C 包括水平设置的第二气体分布管作为主管 121 和支管 122，其中支管 122 与主管 121 联通并垂直于主管 121。如图 3 所示，所述主管 121 和支管 122 各自独立地包括两排开孔作为气体出口，它们被设置成对称且具有倾斜向下的开孔角度 αC，其中开孔角度为开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角。气体出口的开孔角度 αC 等于气体喷射角度 εC。在一个变型中，所述主管 121 和支管 122 各自独立地包括一排开

孔作为气体出口，其中开孔具有倾斜向下的开孔角度αC。并且，所述主管 121 和支管 122 各自的开孔率为 1‰-60‰，优选为 1‰-45‰。优选地，第三气体分布器 12C 与底部气体分布器 12D 的结构相同，并且第三气体分布器 12C 的主管 121 被设置成与底部气体分布器 12D 的主管的水平面投影存在夹角δ，夹角δ在 0°-90°，优选 0-45°的范围内。

第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 具有与第三气体分布器 12C 相同的结构，不同之处在于，第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的气体分布管上的开孔的开孔角度分别为αA 和αB，其中αA>αB>αC，优选αA 与αB 的差小于αB 与αC 的差。气体出口的开孔角度αA、αB 和αC 分别等于气体喷射角度εA、εB 和 εC。优选，所述第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和第三气体分布器 12C 的相邻两个的主管的水平面投影各自独立地存在夹角δ，δ的范围为 0°-135°，优选 20°-70°。

如图 4 所示，在另一个优选实施方案中，本发明的鼓泡床反应器 1 为柱状罐体结构。在鼓泡床反应器 1 外壁包裹冷却夹套 15。鼓泡床反应器 1 包括上方催化剂床层 11A、下方催化剂床层 11B、设置在上方催化剂床层 11A 中的第一气体分布器 12A、设置在上方催化剂床层 11A 和下方催化剂床层 11B 之间的底部气体分布器 $12D_1$、设置在下方催化剂床层 11B 的第二气体分布器 12B、设置在下方催化剂床层 11B 下方的底部气体分布器 $12D_2$、以及液体分布器 13。所述上方催化剂床层 11A 和下方催化剂床层 11B 各自独立地由上下支撑筛板 14 之间的催化剂颗粒构成，其中上方的催化剂床层 11A 的催化剂颗粒的平均粒径大于下方的催化剂床层 11B 的催化剂颗粒的平均粒径。液体分布器 13 设置在上方催化剂床层 11A 之上。此外，鼓泡床反应器 1 还包括在顶端的反应器气体出口 16 和在底部的反应器液体产物出口 17。

第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B、底部气体分布器 $12D_1$ 和底部气体分布器 $12D_2$、液体分布器 13 具有在描述图 1 所示鼓泡床反应器时所提及的结构，在此不再进行赘述。

以下参照附图对本申请的反应方法的优选实施方案进行具体说明，但本申请的范围不限于这些优选实施方案。

在图 1 所示鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应，由环氧丙烷和二氧化碳合成碳酸丙烯酯的反应或由

环氧丁烷和二氧化碳合成碳酸丁烯酯的反应。液相（环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷三者中的任一种液体）由液体分布器 13 进入鼓泡床反应器 1 内，使液相浸没催化剂床层 11。气相（二氧化碳）由第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B、第三气体分布器 12C 和底部气体分布器 12D 进入反应器 1 内。液相环氧乙烷与气相二氧化碳在催化剂床层 11 中进行反应生成碳酸乙烯酯，液相环氧丙烷与气相二氧化碳在催化剂床层 11 中进行反应生成碳酸丙烯酯，或液相环氧丁烷与气相二氧化碳在催化剂床层 11 中进行反应生成碳酸丁烯酯。反应产物以液相形式经反应器液体产物出口 17 流出反应器 1，并且未反应的二氧化碳由反应器气体出口 16 排出反应器 1。

本申请可以包括以下的实施方案：

1. 一种气体分布单元，其特征在于，应用于气液固三相鼓泡床反应器中，包括：

底部气体分布器，其设置在催化剂床层的下方并向上鼓泡；

第一气体分布器，其设置在催化剂床层的内部，该第一气体分布器向下鼓泡。

2. 根据权利要求 1 所述的气体分布单元，其特征在于，所述催化剂床层中设置颗粒状的、且被限制于床层内的固体催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述的气体分布单元，其特征在于，所述第一气体分布器在催化剂床层内的不同高度上分设 1 至 4 层，优选为 2 层。

4. 根据权利要求 1 所述的气体分布单元，其特征在于，所述底部气体分布器上均匀开设向上鼓泡的底部气孔；所述第一气体分布器上均匀开设向下鼓泡的第一气孔。

5. 根据权利要求 4 所述的气体分布单元，其特征在于，所述第一气孔设置两排或两排以上；当第一气孔为两排时，两排气孔对称且倾斜向下设置，气孔朝向与竖直方向的夹角 α 取值范围为 25°-65°。

6. 根据权利要求 5 所述的气体分布单元，其特征在于，当第一气体分布器设置两层时，上层第一气孔的所述夹角 α 大于等于下层第一气孔的夹角 α。

7. 根据权利要求 6 所述的气体分布单元，其特征在于，上、下两层的夹角 α 的差值为 5°-25°。

8. 根据权利要求 3 所述的气体分布单元，其特征在于，当所述第

一气体分布器设置两层或两层以上时，相邻层的第一气体分布器整体在水平方向上具有一倾斜角度δ，δ的角度范围为0°-135°。

9. 根据权利要求3所述的气体分布单元，其特征在于，最上一层的所述第一气体分布器的安装高度小于等于催化剂床层高度的80%。

10. 根据权利要求1所述的气体分布单元，其特征在于，所述底部气孔设置两排或两排以上；当底部气孔为两排时，两排气孔对称且倾斜向上设置，气孔朝向与竖直方向的夹角β取值范围为30°-60°。

11. 根据权利要求1所述的气体分布单元，其特征在于，所述底部气体分布器和第一气体分布器由相互垂直的一根主管和多根支管组成，所述支管的覆盖范围与鼓泡床反应器的横截面相适配；主管和支管的开孔率为1‰-45‰。

12. 一种鼓泡床反应器，其特征在于，应用于权利要求1至11中任意一项所述的气体分布单元。

13. 根据权利要求12所述的鼓泡床反应器，其特征在于，还包括：

液体分布器，其设置在催化剂床层的上方，用于提供反应的液相进料；该液相进料浸没固体催化剂床层。

14. 根据权利要求13所述的鼓泡床反应器，其特征在于，所述液体分布器的开孔率为1‰-65‰。

15. 根据权利要求12所述的鼓泡床反应器，其特征在于，还包括：

催化剂床层，其为一层或多层，当催化剂床层为多层时，所述气体分布单元在每个床层独立设置。

16. 根据权利要求15所述的鼓泡床反应器，其特征在于，所述催化剂床层上端和下端分别设有支撑筛板。

17. 根据权利要求12所述的鼓泡床反应器，其特征在于，所述鼓泡床反应器外壁包裹冷却夹套。

18. 一种反应方法，其特征在于，应用如权利要求12至17中任意一项所述的鼓泡床反应器，包括：

液体进料经液体分布器进入反应器内并建立浸没催化剂床层的液位；

气体进料分别通过底部气体分布器和第一气体分布器形成对喷，来自所述第一气体分布器的气泡在催化剂床层处的液相中折返运行；

在所述折返运行的气泡以及来自所述底部气体分布器的上升气泡

的共同作用下，固体催化剂颗粒在床层内处于翻滚运动状态。

19. 根据权利要求 18 所述的反应方法，其特征在于，所述反应方法用于合成碳酸乙烯酯。

20. 根据权利要求 19 所述的反应方法，其特征在于，所述液体进料为环氧乙烷，气体进料为二氧化碳。

实施例

下面的实施例用于对本申请进行进一步的说明，但并不因此而限制本申请。

以下实施例与对比例中所用的催化剂是来自中石化（上海）石油化工研究院有限公司的商用催化剂颗粒，商品牌号为 SEC-22。

实施例 1

提供鼓泡床反应器 1。鼓泡床反应器 1 的内径为 1600mm，反应器高度 6000mm。鼓泡床反应器 1 包括一个催化剂床层 11（其由所述商用催化剂颗粒构成）、自上而下设置在所述催化剂床层内的第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B、设置在催化剂床层 11 下方的底部气体分布管 12D、以及设置在催化剂床层 11 上方的液体分布器 13。所述第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和底部气体分布器 12D 均由水平设置的一根气体分布主管 121 和五根气体分布支管 122 组成，其中支管 122 与主管 121 联通并垂直于主管 121。第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的主管与底部气体分布器 12D 的主管的水平面投影的夹角 $\delta=0°$。第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向下的开孔。开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，即开孔角度分别为 $\alpha_{12A}=55°$和 $\alpha_{12B}=45°$。相应地，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度分别为 $\varepsilon_{12A}=55°$和 $\varepsilon_{12B}=45°$。底部气体分布器 12D 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向上的开孔，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度 $\beta=30°$。第二气体分布器 12B 的安装高度为催化剂床层 11 高度的 25%，和第一气体分布器 12A 的安装高度为催化剂床层 11 高度的 50%。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和底部气体分布器 12D 的开孔率为 25‰，液体分布器 13 的开孔率为 45‰。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本实施例实现的转化率为 91.8%和选择性为 99.1%。

实施例 2

提供与实施例 1 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了由第一气体分布器 12A 的气体分布管上的开孔的开孔角度 α_{12A}=65°，第二气体分布器 12B 的气体分布管上的开孔的开孔角度 α_{12B}=45°。相应地，由第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 上的开孔流出的气体的喷射角度分别为 ε_{12A}=65°和 ε_{12B}=45°。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本实施例实现的转化率为 93.5%和选择性为 99.8%。

实施例 2 与实施例 1 的差异仅在于喷射角度差值不同：实施例 1 的喷射角度差值为 10°，实施例 2 的喷射角度差值为 20°。随着喷射角度差值增加，转化率和选择性均得到提高。

对比例 1

提供与实施例 1 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的开孔的开孔角度相等，且 α_{12A}=α_{12B}=45°。相应地，喷射角度 ε_{12A}=ε_{12B}=45°。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现的转化率为 87.1%和选择性为 96.5%。

相对于实施例 1 和实施例 2，对比例 1 的喷射角度差值降低为 0°，即在上方的气体分布器的开孔的喷射角度与下方的气体分布器的开孔的喷射角度相同。这使得转化率和选择性均明显降低。

实施例 3

提供鼓泡床反应器 1。鼓泡床反应器 1 的内径为 1600mm，反应器高度 6000mm。鼓泡床反应器 1 包括一个催化剂床层 11（其由所述商用催化剂颗粒构成）、自上而下设置在所述催化剂床层内的第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和第三气体分布器 12C、设置在催化剂床层 11 下方的底部气体分布管 12D、以及设置在催化剂床层 11 上方的液体分布器 13。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B、第三气体分布器 12C 和底部气体分布管 12D 均由水平设置的一根气体分布主管 121 和五根气体分布支管 122 组成，其中支管 122 与主管 121 联通并垂直于主管 121。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和

第三气体分布器 12C 的主管与底部气体分布器 12D 的主管的水平面投影的夹角均为 δ=0°。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和第三气体分布器 12C 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向下的开孔。开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，即开孔角度分别为 α_{12A}=75°、α_{12B}=68°和 α_{12C}=45°。相应地，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度分别为 ε_{12A}=75°、ε_{12B}=68°和 ε_{12C}=45°。底部气体分布器 12D 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向上的气孔，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度 β=30°。第三气体分布器 12C 的安装高度为催化剂床层 11 高度的 25%，第二气体分布器 12B 的安装高度为催化剂床层 11 高度的 50%，和第一气体分布器 12A 的安装高度为催化剂床层 11 高度的 70%。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B、第三气体分布器 12C 和底部气体分布器 12D 的开孔率为 25‰，液体分布器 13 的开孔率为 45‰。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本实施例实现的转化率为 96.5%和选择性为大于 99.9%。

对比例 2

提供与实施例 3 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和第三气体分布器 12C 的开孔的开孔角度相等，即 $\alpha_{12A}=\alpha_{12B}=\alpha_{12C}$=45°。相应地，喷射角度分别为 $\varepsilon_{12A}=\varepsilon_{12B}=\varepsilon_{12C}$=45°。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现转化率为 89.2%和选择性为 98.0%。

对比例 2 与实施例 3 的差异在于三个气体分布器的开孔的喷射角度（及其差值）不同。对比例 2 的所述喷射角度之间的差值均为 0°。实施例 3 的第一气体分布器 12A 与第二气体分布器 12B 的开孔的所述喷射角度之间的差值为 7°，和第二气体分布器 12B 与第三气体分布器 12C 的开孔的所述喷射角度之间的差值为 23°。换言之，自上而下，相邻高度的两个气体分布器的开孔的所述喷射角度之间的差值幅度增大。相应地，相对于实施例 3，对比例 2 实现的转化率和选择性均降低。

对比例 3

提供与实施例 3 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了由第一气体分布器 12A 的开孔的开孔角度 α_{12A}=75°，第二气体分布器 12B

的开孔的开孔角度 α_{12B}=60°，第三气体分布器 12C 的开孔的开孔角度 α_{12C}=45°。相应地，喷射角度分别为 ε_{12A}=75°，ε_{12B}=60°，和 ε_{12C}=45°。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现的转化率为 94.1%和选择性为大于 99.9%。

在对比例 3 中，自上而下，气体分布器的开孔的所述喷射角度逐渐降低，并且相邻高度的两个气体分布器的开孔的所述喷射角度之间的差值相同，均为 15°。与对比例 2 相比，对比例 3 的喷射角度自上而下逐渐降低，并实现了转化率和选择性的提高。与实施例 3 相比，对比例 3 的喷射角度之间的差值不变，并且导致转化率降低。

对比例 4

提供与实施例 3 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了由第一气体分布器 12A 的开孔的开孔角度 α_{12A}=75°，第二气体分布器 12B 的开孔的开孔角度 α_{12B}=52°，第三气体分布器 12C 的开孔的开孔角度 α_{12C}=45°。相应地，喷射角度分别为 ε_{12A}=75°，ε_{12B}=52°，和 ε_{12C}=45°。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现转化率为 92.2%和选择性为 99.3%。

在对比例 4 中，自上而下，气体分布器的开孔的所述喷射角度逐渐降低，并且所述喷射角度之间的差值也逐渐降低。与对比例 2 相比，对比例 4 的喷射角度自上而下逐渐降低，并实现了转化率和选择性的提高。与实施例 3 相反，对比例 4 的相邻高度的两个气体分布器的开孔的所述喷射角度之间的差值自上而下逐渐降低，并导致转化率和选择性降低。

实施例 4

提供与实施例 1 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了第一气体分布器 12A 的主管与底部气体分布器 12D 的主管的水平面投影的夹角 δ=55°，第二气体分布器 12B 的主管与底部气体分布器 12D 的主管的水平面投影的夹角 δ=30°。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本实施例实现的转化率为 92.7%和选择性为 99.6%。

实施例 4 与实施例 1 的差异仅在于夹角 δ 不同。可见夹角 δ 的存在将提高反应转化率和选择性。

对比例 5

提供与实施例 4 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了在所述催化剂床层内仅设置第一气体分布器 12A。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现的转化率为 82.0%和选择性为 93.5%。

对比例 6

提供与实施例 4 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了由第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的开孔的开孔角度分别为 α_{12A}=30°和 α_{12B}=60°。相应地，喷射角度分别为 ε_{12A}=30°和 ε_{12B}=60°。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现的转化率为 86.1%和选择性为 95.1%。

实施例 5

提供鼓泡床反应器 1。鼓泡床反应器 1 的内径为 1600mm，反应器高度 6000 mm。鼓泡床反应器 1 包括一个催化剂床层 11（其由所述催化剂颗粒）、自上而下设置在所述催化剂床层内的气体分布器 12A 和 12B、设置在催化剂床层 11 下方的底部气体分布管 12D、以及设置在催化剂床层 11 上方的液体分布器 13。所述第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和底部气体分布器 12D 均由水平设置的一根气体分布主管 121 和五根气体分布支管 122 组成，其中支管 122 与主管 121 联通并垂直于主管 121。第一气体分布器 12A 的主管与底部气体分布器 12D 的主管的水平面投影的夹角 δ=45°，第二气体分布器 12B 的主管与底部气体分布器 12D 的主管的水平面投影的夹角 δ=0°。第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向下的开孔。开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，即开孔角度分别为 α_{12A}=70°和 α_{12B}=60°。相应地，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度分别为 ε_{12A}=70°和 ε_{12B}=60°。底部气体分布器 12D 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向上的气孔，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度 β=45°。第二气体分布器 12B 的安装高度为催化剂床层 11 高度的 30%，和第一气体分布器 12A 的安装高度为催化剂床层 11 高度的 60%。第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和底部气体分布器 12D 的开孔率为 15‰，液体分布器 13 的开孔率为 40‰。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯

的反应。本实施例实现的转化率为 90.8%和选择性为 98.6%。

实施例 6

提供鼓泡床反应器 1。鼓泡床反应器 1 的内径为 1600mm，反应器高度 6000 mm。鼓泡床反应器 1 包括上方催化剂床层 11A 和下方催化剂床层 11B（其各自独立地由所述商用催化剂颗粒构成）、设置在上方催化剂床层 11A 内的第一气体分布器 12A、设置在下方催化剂床层 11B 内的第二气体分布器 12B、设置在催化剂床层 11A 与 11B 两者区域中间的底部气体分布器 $12D_1$、设置在下方催化剂床层 11B 下方的底部气体分布器 $12D_2$ 以及设置在上方催化剂床层 11A 上方的液体分布器 13。所述第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和底部气体分布器 $12D_1$、$12D_2$ 均由水平设置的一根气体分布主管 121 和五根气体分布支管 122 组成，其中支管 122 与主管 121 联通并垂直于主管 121。第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的主管与底部气体分布器 $12D_1$ 和 $12D_2$ 的主管的水平面投影的夹角均为 $\delta=0°$。第一气体分布器 12A 和第二气体分布器 12B 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向下的开孔。开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，即开孔角度分别为 $\alpha_{12A}=65°$ 和 $\alpha_{12B}=45°$。相应地，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度为 $\varepsilon_{12A}=65°$ 和 $\varepsilon_{12B}=45°$。底部气体分布器 $12D_1$ 与 $12D_2$ 的主管和支管上开设两排对称分布且倾斜向上的气孔，从中流出的气体与竖直方向的夹角，即喷射角度 $\beta=45°$。第一气体分布器 12A 的安装高度为上方催化剂床层 11A 高度的 25%，和第二气体分布器 12B 的安装高度为下方催化剂床层 11B 高度的 25%。、第一气体分布器 12A、第二气体分布器 12B 和底部气体分布器 $12D_1$ 与 $12D_2$ 的开孔率为 25‰，液体分布器 13 的开孔率为 45‰。上方催化剂床层 11A 的催化剂颗粒的平均直径为 1.4 mm，和下方催化剂床层 11B 的催化剂颗粒的平均直径为 0.5 mm。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本实施例实现的转化率为 97.5%，和选择性为大于 99.9%。

对比例 7

提供与实施例 6 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了上方催化剂床层 11A 和下方催化剂床层 11B 都由平均直径为 0.95 mm 的催化剂颗粒构成。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现的转化率为 95.4%，和选择性为大于 99.9%。

对比例 7 与实施例 6 的差异仅在于由不同平均直径的催化剂颗粒构成上方催化剂层和下方催化剂层。与实施例 6 相比，对比例 7 的反应性能降低。

对比例 8

提供与实施例 6 的鼓泡床反应器 1 相同的鼓泡床反应器 1，除了上方的催化剂床层 11A 由平均直径 0.5 mm 的催化剂颗粒构成，和下方的催化剂床层 11B 由平均直径 1.4 mm 的催化剂颗粒构成。

在鼓泡床反应器 1 中进行由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯的反应。本对比例实现的转化率为 92.4%和选择性为 99.4%。

对比例 8 与实施例 6 的差异仅在于由不同平均直径的催化剂颗粒构成上方催化剂层和下方催化剂层。与实施例 6 相比，对比例 8 的转化率和选择性降低。

以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所发明的内容。

权 利 要 求

1. 一种气体分布单元，其包括至少一个气体分布管，所述至少一个气体分布管自上而下包括至少一个气体出口 A 和至少一个气体出口 B，其中气体出口 A 以喷射角度 εA 倾斜向下喷射气体，并且气体出口 B 以喷射角度 εB 倾斜向下喷射气体，其中喷射角度为气体喷射方向与竖直方向的夹角，并且 εA>εB。

2. 根据权利要求 1 所述的气体分布单元，其特征在于，εA 和 εB 分别为 10-85°，优选 20-65°;

优选地，εA 与 εB 的差为 5-60°，优选 5-45°。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的气体分布单元，其特征在于，所述气体出口 A 和所述气体出口 B 位于相同或不同的气体分布管上，

优选，所述气体出口 A 和所述气体出口 B 位于不同的气体分布管上，其中所述气体出口 A 位于第一气体分布管上，所述气体出口 B 位于第二气体分布管上，更优选，所述第一和第二气体分布管水平设置。

4. 根据权利要求 3 所述的气体分布单元，其特征在于，多个所述第一和第二气体分布管联通以形成气体分布器，

优选多个所述第一气体分布管联通形成第一气体分布器，多个所述第二气体分布管联通形成第二气体分布器，其中所述第一和第二气体分布器各自水平设置，优选所述第一和第二气体分布器各自包括水平设置的直管形状的一个主管和与主管联通的直管形状的一个或多个支管，并且第一和第二气体分布器的两个主管彼此平行，所述两个主管在水平面上的投影存在夹角 δ，δ 的范围为 0°-135°，优选 20°-70°;

更优选，所述第一和第二气体分布管各自为圆形截面的直管，并且所述气体出口 A 为第一气体分布管上的开孔，所述气体出口 B 为第二气体分布管上的开孔，其中开孔角度 αA 和 αB 分别等同于气体喷射角度 εA 和 εB，其中开孔角度为开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，优选所述第一气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 A，所述第二气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 B，并且更优选所述第一和第二气体分布管各自具有 1‰至 60‰，优选 1‰-45‰，更优选 5‰至 30‰的开孔率。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的气体分布单元，其特征在于，

还包括:

底部气体分布管，其位于所有所述至少一个气体分布管的下方，并且底部气体分布管具有至少一个气体出口 D，从而以喷射角度β向上喷射气体，其中β为 0-80°，优选 30-60°;

优选，多个底部气体分布管联通以形成底部气体分布器。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的气体分布单元，其特征在于，所述至少一个气体分布管还包括至少一个气体出口 C，其位于所述气体出口 A 和所述气体出口 B 的下方，并以喷射角度εC 倾斜向下喷射气体，并且εA>εB>εC，优选εA 与εB 的差小于εB 与εC 的差;

更加优选，εC 为 10-65°，优选 20-50°;

进一步优选，εB 与εC 的差为 5-60°，优选 5-45°;

更进一步优选，εA 与 εB 的差比 εB 与 εC 的差小 1-30°，优选 5-25°。

7. 根据权利要求 6 所述的气体分布单元，其特征在于，所述气体出口 A、所述气体出口 B 和所述气体出口 C 位于相同或不同的气体分布管上，

优选，所述气体出口 A、所述气体出口 B 和所述气体出口 C 分别位于不同的气体分布管上，其中所述气体出口 A 位于第一气体分布管上，所述气体出口 B 位于第二气体分布管上，所述至少一个气体出口 C 位于第三气体分布管上，更优选，所述第一、第二和第三气体分布管水平设置。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的气体分布单元，其特征在于，多个所述第一、第二和第三气体分布管联通以形成气体分布器，

优选多个所述第一气体分布管联通形成第一气体分布器，多个所述第二气体分布管联通形成第二气体分布器，多个所述第三气体分布管联通形成第三气体分布器，其中所述第一、第二和第三气体分布器各自水平设置，优选所述第一、第二和第三气体分布器各自包括水平设置的直管形状的一个主管和与主管联通的直管形状的一个或多个支管，更优选所述第一、第二和第三气体分布器的三个主管彼此平行，所述三个主管在水平面上的投影存在夹角δ，δ的范围为 0°-135°，优选 20°-70°;

更优选，所述第一、第二和第三气体分布管各自为圆形截面的直管，

并且所述气体出口 A 为第一气体分布管上的开孔，所述气体出口 B 为第二气体分布管上的开孔，并且所述至少一个气体出口 C 为第三气体分布管上的开孔，其中开孔角度αA，αB，αC 分别等同于气体喷射角度εA，εB，εC，其中开孔角度为开孔截面中心点与相应气体分布管的截面圆圆心所在直线与竖直方向的夹角，优选所述第一气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 A，所述第二气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 B，并且所述第三气体分布管上存在多个开孔作为气体出口 C，更优选所述第一、第二和第三气体分布管各自具有 1‰至 60‰，优选 1‰-45‰，更优选 5‰至 30‰的开孔率。

9. 根据权利要求 6-8 任一项所述的气体分布单元，其特征在于，还包括

底部气体分布管，其位于所有所述至少一个气体分布管的下方，并以喷射角度β向上喷射气体，其中β为 0-80°，优选 30-60°;

优选，多个底部气体分布管联通以形成底部气体分布器。

10. 一种鼓泡床反应器，其特征在于，包括权利要求 1 至 4 中任意一项所述的气体分布单元，

优选，所述气体出口 A 在鼓泡床反应器中的高度为 hA，和所述气体出口 B 在鼓泡床反应器中的高度为 hB，其中 hA 和 hB 为鼓泡床反应器总高度 H 的 10-90%，优选 20-85%;

优选，hA 与 hB 之间的差为鼓泡床反应器总高度 H 的 5-70%，优选 10-60%。

11. 根据权利要求 10 所述的鼓泡床反应器，其特征在于，所述鼓泡床反应器中还包括至少一个催化剂床层，所述至少一个催化剂床层由催化剂颗粒构成，其中所述第一和第二气体分布管各自独立地位于所述至少一个催化剂床层中，

优选，第一和第二气体分布管分别位于第一和第二催化剂床层中，优选，第一和第二催化剂床层各自由催化剂颗粒构成，其中所述第一和第二催化剂床层中的催化剂颗粒的平均粒径分别为 P1 和 P2，并且 P1>P2;

更优选，所述鼓泡床反应器还包括至少一个底部气体分布器，其位于每个催化剂床层下方或位于所有催化剂床层下方，所述底部气体分布器由多个底部气体分布管联通形成并且底部气体分布管包括气体出

口以喷射角度β向上喷射气体，其中β为0-80°，优选30-60°。

12. 一种鼓泡床反应器，其特征在于，包括权利要求6至8中任意一项所述的气体分布单元，

优选，所述气体出口A在鼓泡床反应器中的高度为hA、所述气体出口B在鼓泡床反应器中的高度为hB、和所述气体出口C在鼓泡床反应器中的高度为hC，优选hA、hB和hC为鼓泡床反应器总高度H的10-90%，优选20-85%;

更优选，hA与hB之间的差为鼓泡床反应器总高度H的5-70%，优选10-60%，hB与hC之间的差为鼓泡床反应器总高度H的5-60%，优选10-50%，其中hB与hC之间的差与hA与hB之间的差相同或不同。

13. 根据权利要求12所述的气体分布单元，其特征在于，所述鼓泡床反应器中还包括至少一个催化剂床层，所述至少一个催化剂床层由催化剂颗粒构成，其中所述第一、第二和第三气体分布管各自独立地位于所述至少一个催化剂床层中，

优选，所述第一、第二和第三气体分布管分别位于第一、第二和第三催化剂床层中，优选，所述第一、第二和第三催化剂床层各自由催化剂颗粒构成，其中所述第一、第二和第三催化剂床层中的催化剂颗粒的平均粒径分别为P1、P2和P3，并且P1>P2>P3;

更优选，所述鼓泡床反应器还包括至少一个底部气体分布器，其位于每个催化剂床层下方或所有催化剂床层下方，所述底部气体分布器由多个底部气体分布管联通形成并且底部气体分布管包括气体出口以喷射角度β向上喷射气体，其中β为0-80°，优选30-60°。

14. 根据权利要求10至13任一项所述的鼓泡床反应器，其特征在于，还包括:

液体分布管，其在鼓泡床反应器中的高度大于所有所述至少一个气体分布管在鼓泡床反应器中的高度，并大于所有所述至少一个催化剂床层在鼓泡床反应器中的高度，并且其将液体原料输入鼓泡床反应器中;

优选，多个液体分布管联通以形成顶部液体分布器。

15. 一种反应方法，其特征在于，其包括步骤：使用如权利要求1至9中任意一项所述的气体分布单元将气体反应物喷射到鼓泡床反应

器中，与其中的液体反应物进行反应。

16. 根据权利要求 15 所述的反应方法，其特征在于，所述反应方法用于合成碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯，所述液体反应物分别为环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷，并且所述气体反应物为二氧化碳。

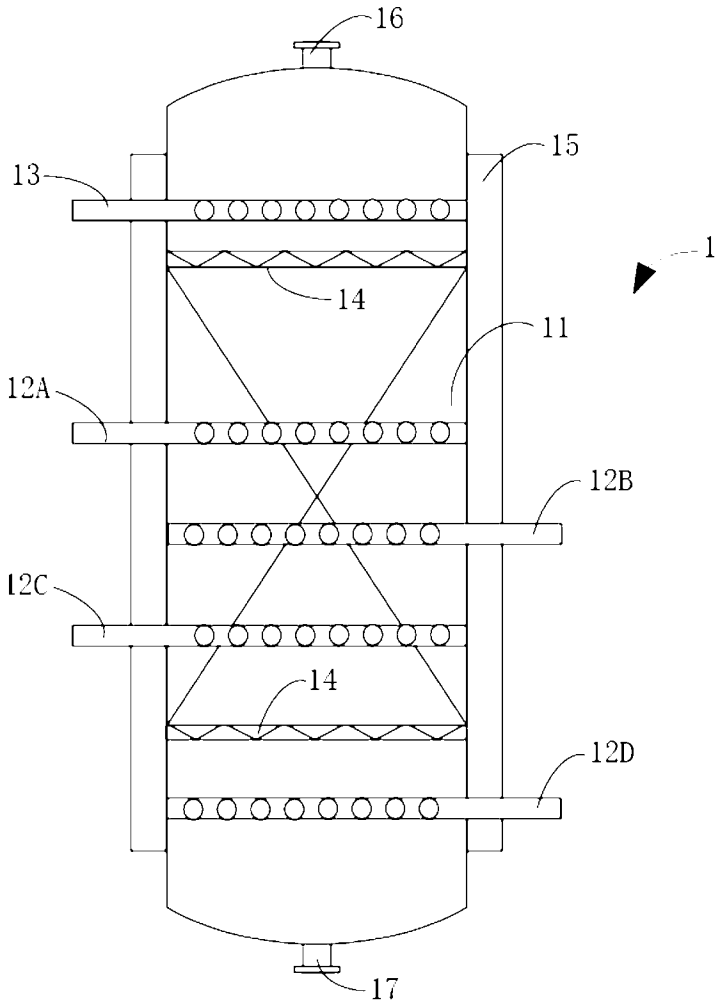

图 1

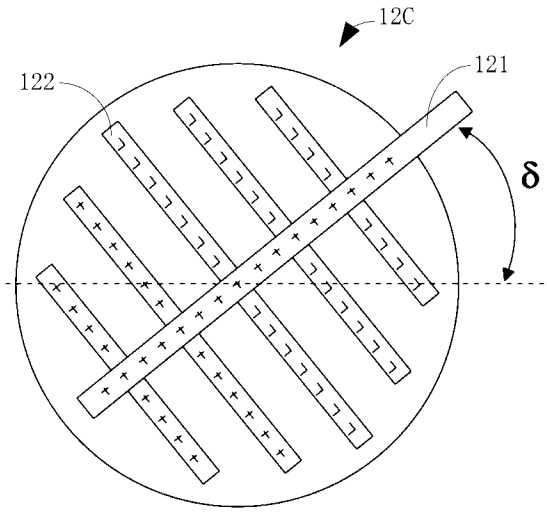

图 2

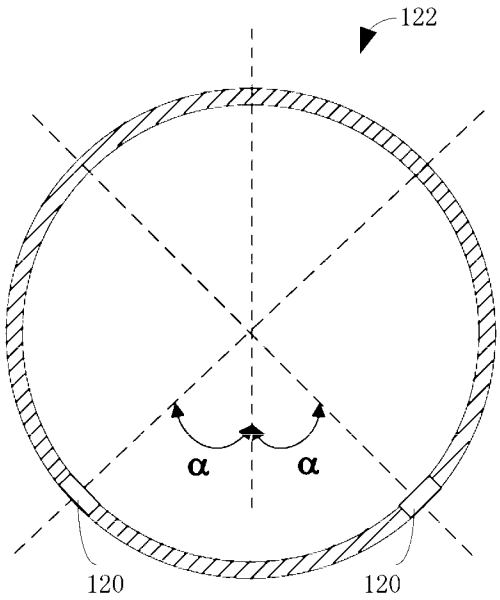

图 3

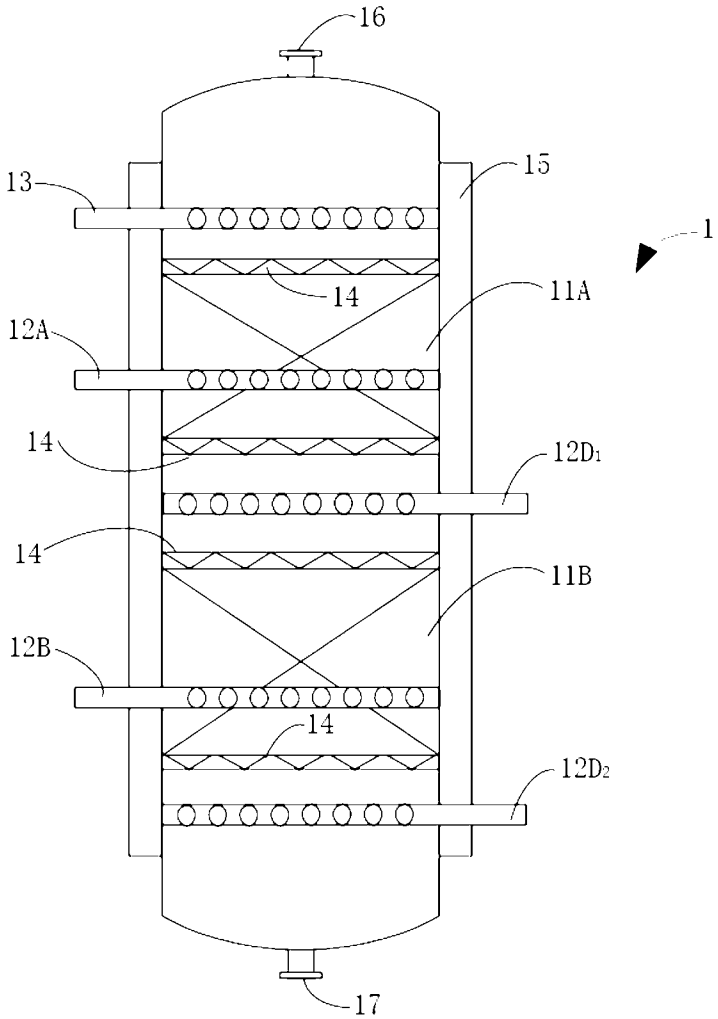

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/100542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J8/02(2006.01)i; C07D317/38(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: B01J, C07CD

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)

CNABS; CNTXT; VEN; DPWI; CNKI: 气体分布, 布气, 管, 孔, 口, 喷射, 角, gas distribution, gas distributor, pipe, tube, hole, opening, aperture, injection, jet, spray+, angle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 201760272 U (BEFAR GROUP CO., LTD.) 16 March 2011 (2011-03-16) description, paragraphs [0011]-[0012], and figures 1-3	1-3, 6-7, 10, 12, 14-16
X	CN 108261988 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORP. et al.) 10 July 2018 (2018-07-10) description, paragraphs [0054]-[0075], and figures 1-2	1-3, 6-7, 10, 12, 14-16
X	CN 108479640 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORP. et al.) 04 September 2018 (2018-09-04) description, paragraphs [0056]-[0076], and figures 1-2	1-3, 6-7, 10, 12, 14-16
X	CN 107387001 A (CNPC XIBU DRILLING ENGINEERING CO., LTD.) 24 November 2017 (2017-11-24) description, paragraphs [0016]-[0021], and figures 1-2	1-3, 6-7, 10, 12, 14-16
A	CN 105817185 A (BEIJING INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY) 03 August 2016 (2016-08-03) entire document	1-16

☑ 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	Date of mailing of the international search report
23 August 2024	**28 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/100542

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 201529518 U (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 21 July 2010 (2010-07-21) entire document	1-16
A	US 2014001095 A1 (EXXONMOBILE RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 02 January 2014 (2014-01-02) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/100542

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 201760272 U	16 March 2011	None	
CN 108261988 A	10 July 2018	None	
CN 108479640 A	04 September 2018	None	
CN 107387001 A	24 November 2017	None	
CN 105817185 A	03 August 2016	None	
CN 201529518 U	21 July 2010	None	
US 2014001095 A1	02 January 2014	US 9416324 B2	16 August 2016
		EP 2866927 A1	06 May 2015
		SG 11201406516 YA	27 November 2014
		CA 2872283 A1	03 January 2014
		WO 2014004656 A1	03 January 2014

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/100542

A. 主题的分类

B01J8/02(2006.01)i；C07D317/38(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: B01J, C07CD

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））

CNABS;CNTXT;VEN;DPWI;CNKI: 气体分布，布气，管，孔，口，喷射，角，gas distribution,gas distributor, pipe, tube, hole, opening, aperture, injection, jet, spray+, angle

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 201760272 U (滨化集团股份有限公司) 2011年3月16日 (2011 - 03 - 16) 说明书[0011]-[0012]段以及附图1-3	1-3、6-7、10、12、14-16
X	CN 108261988 A (中国海洋石油集团有限公司 等) 2018年7月10日 (2018 - 07 - 10) 说明书[0054]-[0075]段以及附图1-2	1-3、6-7、10、12、14-16
X	CN 108479640 A (中国海洋石油集团有限公司 等) 2018年9月4日 (2018 - 09 - 04) 说明书[0056]-[0076]段以及附图1-2	1-3、6-7、10、12、14-16
X	CN 107387001 A (中国石油集团西部钻探工程有限公司) 2017年11月24日 (2017 - 11 - 24) 说明书[0016]-[0021]段以及附图1-2	1-3、6-7、10、12、14-16
A	CN 105817185 A (北京石油化工学院) 2016年8月3日 (2016 - 08 - 03) 全文	1-16
A	CN 201529518 U (中国石油化工股份有限公司 等) 2010年7月21日 (2010 - 07 - 21) 全文	1-16
A	US 2014001095 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 2014年1月2日 (2014 - 01 - 02) 全文	1-16

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2024年8月23日	2024年8月28日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	雷军 电话号码 (+86) 010-62084747

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/100542

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	201760272	U	2011年3月16日	无			
CN	108261988	A	2018年7月10日	无			
CN	108479640	A	2018年9月4日	无			
CN	107387001	A	2017年11月24日	无			
CN	105817185	A	2016年8月3日	无			
CN	201529518	U	2010年7月21日	无			
US	2014001095	A1	2014年1月2日	US	9416324	B2	2016年8月16日
				EP	2866927	A1	2015年5月6日
				SG	11201406516	YA	2014年11月27日
				CA	2872283	A1	2014年1月3日
				WO	2014004656	A1	2014年1月3日