

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 2/16 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

F26B 3/08 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480027792.6

[43] 公开日 2006年11月1日

[11] 公开号 CN 1856352A

[22] 申请日 2004.9.24

[21] 申请号 200480027792.6

[30] 优先权

[32] 2003.9.26 [33] DE [31] 10344845.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/010748 2004.9.24

[87] 国际公布 WO2005/030380 德 2005.4.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.24

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 S·内托 W·拉梅尔 S·施特克

J·齐尔克 F·罗索夫斯基

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

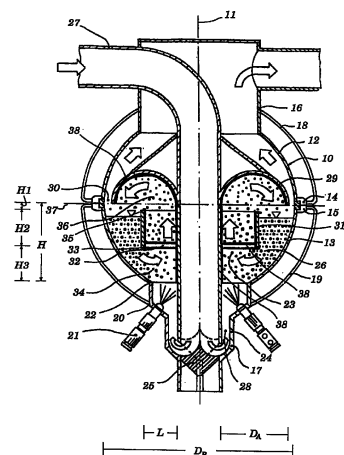
[54] 发明名称

用于在流化床中混合、干燥和涂覆粉状、颗粒或成型疏松材料的设备

[57] 摘要

本发明涉及一种用于在流化床中混合、干燥和涂覆粉状、颗粒或成型疏松材料的设备，特别是用于生产气相氧化用担载催化剂的工艺中的设备，其包括：用于容纳所述疏松材料的容器(10)，其中在容器(10)的下部区域(13)中提供碗状凹部(17)；用于供入气体的中心管(27)，其中所述中心管在容器(10)的上部区域(12)进入所述容器、在容器(10)中基本上沿着轴向向下延伸并通向凹部(17)；基本上呈环形的偏转屏(29)，其被固定制处于容器(10)的上部区域(12)的中心管(27)；导环(31)，其位于容器(10)的下部区域(13)中并以距离L基本同心地环绕中心管(27)的部分长度，从而使得在所述凹部的上边缘(22)处的容器(10)壁与所述导环(31)的下端(33)之间形成第一孔口(34)以及在所述偏转屏(29)与所述导环(31)的上边缘(35)之间形成第二孔口

(36)；和用于将流体供入容器(10)的装置(21)，例如阀门(21)。所述设备的特征在于为中心管(27)的外壁至少部分地提供非粘性涂层(38)。在一个优选实施方案中，中心管(27)的壁与导环(31)的壁之间的距离L大于第一孔口(34)的开放高度H3。本发明还涉及一种使用这种设备生产担载催化剂的方法。



1. 一种用于在流化床中混合、干燥和涂覆粉状、颗粒或成型疏松材料的设备，其包括：

用于容纳所述疏松材料的容器（10），其中在容器（10）的下部区域（13）中提供碗状凹部（17），

用于供入气体的中心管（27），其中所述中心管在容器（10）的上部区域（12）进入所述容器、在容器（10）中基本上沿着轴向向下延伸并通向凹部（17），

基本上呈环形的偏转屏（29），其被固定至处于容器（10）的上部区域（12）的中心管（27），

导环（31），其位于容器（10）的下部区域（13）中并以距离 L 基本同心地环绕中心管（27）的部分长度，从而使得在所述凹部的上边缘（22）处的容器（10）壁与所述导环（31）的下端（33）之间形成第一孔口（34）以及在所述偏转屏（29）与所述导环（31）的上边缘（35）之间形成第二孔口（36），和

用于将流体供入容器（10）的装置（21），其中为中心管（27）的外壁至少部分地提供减小附着作用的涂层（38）。

2. 根据权利要求 1 的设备，其中在偏转屏（29）下方为中心管（27）的外壁提供减小附着作用的涂层（38）。

3. 根据权利要求 1 或 2 的设备，其中通过提供有减小附着作用的涂层（38）的支撑件（32）将导环（31）固定至中心管（27）。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的设备，其中为偏转屏（29）的下侧和/或导环（31）的内壁提供减小附着作用的涂层（38）。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的设备，其中减小附着作用的涂层（38）是氟化的、优选全氟化的烯键式不饱和烃的聚合物。

6. 根据权利要求 5 的设备，其中减小附着作用的涂层（38）是含氟聚合物，例如聚四氟乙烯。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的设备, 其中在中心管 (27) 的壁与导环 (31) 的壁之间的距离 L 大于第一孔口 (34) 的开放高度 H_3 。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的设备, 其中在中心管 (27) 的壁与导环 (31) 的壁之间的距离 L 小于偏转屏 (29) 的直径 D_A 的 $2/3$, 优选小于直径 D_A 的一半。

9. 根据权利要求 7 或 8 的设备, 其中当使用尺寸较大的疏松材料 (26) 时, 距离 L 较大。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的设备, 其中导环 (31) 的高度 H_2 为凹部 (17) 的上边缘 (22) 与容器的中心轴 (37) 之间距离 H 的 $1/3 \sim 2/3$ 。

11. 根据权利要求 1~10 中任一项的设备, 其中导环 (31) 的直径基本上相应于所述容器直径的一半。

12. 一种生产担载催化剂的方法, 其包括在根据权利要求 1~11 中任一项的设备中使所述催化剂载体流化和通过向其喷涂含有催化剂的悬浮体而对其进行涂覆。

用于在流化床中混合、干燥和涂覆粉状、颗粒或成型疏松材料的设备

本发明涉及用于在流化床中混合、干燥和涂覆粉状、颗粒或成型疏松材料的设备以及使用这种设备生产担载催化剂的方法，特别涉及生产用于气相氧化的担载催化剂的方法。

许多羧酸和/或酸酐在工业上通过在固定床反应器中催化气相氧化芳族烃例如苯、二甲苯类、萘、甲苯或均四甲苯而制得。以这种方式，可以获得例如苯甲酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸或均苯四酸酐。一般地，将含氧气体和待氧化原料的混合物通过其中存在催化剂床的管。为了调节温度，这些管被传热介质例如盐熔体环绕。

作为这些氧化反应的催化剂，已发现采用其中催化活性组合物以壳体形式施涂在惰性载体材料例如块滑石上的涂覆催化剂是有用的。这些涂覆催化剂的催化活性组合物的催化活性成分一般是二氧化钛和五氧化二钒。此外，在所述催化活性组合物中可以存在少量的许多其它作为影响催化剂活性和选择性的助催化剂的氧化化合物。

为了生产这种涂覆催化剂，将所述活性组合物的成分和/或其前体化合物或者其原料的含水悬浮体在升高的温度下喷涂到所述载体材料上，直至所述活性组合物的重量对应于催化剂总重量的所期望比例。流化床设备对此特别有用。在这些设备中，使所述载体材料在上升气流、特别是空气中流化。这些设备通常包括圆锥体或球形容器，其中流化气体从下部或顶部经中心管或经下降至底部附近的管而供入。将该悬浮体从顶部、从侧面或从底部经喷嘴喷入所述流化床内。

DE-A 8 72 928 描述了包括圆柱体容器的流化床设备，该容器具有终止于桶型部分的锥形下部。该容器在顶部通过盖体封闭，管通过此该盖体并向下伸入所述桶部分。在该容器的上部，所述向下伸出的管被伞型撞击板

围绕。所述向下伸出的管被直径更大但长度更短的外管包围，该外管同样向下伸入该容器的桶型部分，但终止于距所述撞击板一定距离处。另一撞击板安装在距该向下伸出的管的下端一定距离处。在该设备中，将通过所述向下伸出的管吹送空气通过所述外管沿着向上的方向吹出，并通过撞击板使其转向向外。将所述颗粒材料通过该容器的收缩下部输送到下部撞击板上，并通过所述空气流将其携带进入所述外管。该设备的缺点是仅能中度流化所述颗粒材料，并且存在与此有关的所述外管的下部孔口会被堵塞的风险。特别地，由于所述外管的上边缘与所述撞击板之间的间距小，因此所述颗粒材料会发生损坏和磨损。

EP-A 1 03 894 描述了包括旋转对称容器的流化床设备，该容器的直径向下减小，其下部通向碗状体。管从顶部沿轴向向下伸入该碗状体内，以使在所述向下伸出的管与所述碗状体壁之间形成狭窄的环形间隙。偏转屏设置在该向下伸出的管的上部 1/3 处。在该流化床设备中，从所述环形间隙出来向上进入该容器内的气流携带所述材料向上完全环绕所述向下伸出的管，并且通过偏转屏使所述材料转向向外，并沿着该容器下部的收敛内壁向下行进回到所述碗状体附近，从那里所述材料再次被携带向上环绕所述向下伸出的管。这导致所述材料在该容器中的均匀循环。如果所述气体的流速足够，那么这种循环甚至可以采取对所述材料完全流化的形式。这类流化的缺点是必须使用所述气流的大部分动能来克服在沿着所述向下伸出的管上升的料流与从侧面向内流动的颗粒材料之间的摩擦力。在较大设备和床高的情况下以及在对冲击敏感的材料例如陶瓷环的情况下，这会导致不期望比例的损坏材料。

可以克服这些缺点的一种流化床设备是 DE-A 40 06 935 中描述的设备，其具有本发明权利要求 1 前序部分的特征。该已知设备包括其下部转变成碗状凹部的球形容器和在该容器中沿着轴向向下延伸并终止于所述凹部的中心管，其中在该容器的上部内环状偏转屏被固定至所述中心管，并且该设备在所述容器的下部内具有导环，该导环的直径大于所述中心管的直径并且与该中心管同心设置以使第一环形孔口在从所述容器下部到所述

碗状凹部的过渡之间保持开放以及第二环孔口在所述偏转屏与所述导环之间保持开放。所述导环的直径大于或等于所述碗状凹部的直径。此外，所述导环的直径小于或等于所述第一孔口的自由高度。所述导环本身的高度处于从所述第一孔口下面和所述第二孔口顶部的总高度的 $1/3 \sim 2/3$ 的范围。在该设备中，通过所述中心管供入的气体射流在所述导环和中心管之间向上输送所述流化材料直至该材料被所述偏转屏转向，同时存在于所述导环和容器壁之间空间中的颗粒材料在重力作用下行进到在所述导环底边缘与所述容器下部之间的第一环形孔口内，并且在那里被所述气流再次流化和向上输送。通过处于该容器下部内的导环将所述下降的颗粒材料与所述流化的向上运动的颗粒分离可导致施加在所述颗粒上的摩擦力和冲击力显著减小，从而使得所述材料的循环在所述导环存在下比在另外相同过程中不存在导环下进行得显著更迅速、更完全、更温和。因而，可以在与不包括导环的设备相比明显更温和的条件下以减少量的传输气体实现具有较低比例的损坏材料的令人满意的流化作用。

DE-A 40 06 935 流化床设备的缺点是操作期间会在中心管和其它组件上形成沉积物，以致在 7 或 8 次涂覆工艺之后必须对该容器内部进行昂贵的清洁操作。此外，通过所述已知设备不能均匀地涂覆外径大于 7 mm 的载体材料、特别是环。

本发明的目的是提供用于在流化床中混合、干燥和涂覆粉状、颗粒或成型疏松材料、特别是催化剂载体的流化床设备，其允许更长的操作时间并且可以均匀地涂覆甚至较大的催化剂载体。本发明的另一目的是提供使用这种设备生产担载催化剂的方法。

我们已发现该目的可通过如本发明权利要求 1 所要求保护的设备来实现。有利的实施方案公开在从属权利要求中。

本发明提供了用于在流化床中混合、干燥和涂覆粉状、颗粒或成型疏松材料的设备，其包括用于容纳所述疏松材料的容器，其中在该容器的下部区域提供碗状凹部；用于供入气体的中心管，其中所述中心管在该容器的上部区域进入该容器、在该容器中基本上沿着轴向向下延伸并通向所述

凹部；基本上呈环形的偏转屏，其被固定至处于该容器的上部区域的所述中心管；导环，其位于该容器的下部区域中并以距离 L 基本同心地环绕所述中心管的部分长度，从而使得在所述凹部的上边缘处的容器壁与所述导环的下端之间形成第一孔口以及在所述偏转屏与所述导环的上边缘之间形成第二孔口；和用于将流体、优选悬浮体供入该容器的装置，其中该悬浮体优选包含催化活性材料或其前体或原料。在本发明的设备中，为所述中心管的外壁、优选在所述偏转屏下方的外壁区至少部分地提供减小附着作用的涂层。

所述中心管外壁的涂层可明显减少沉积物的形成。仅在大约 15 次涂覆工艺之后才会在所述容器中出现所述空气流的明显扰动，由此有必要进行清洁。在通常的涂覆工艺中，这意味着仅要求每天清洁一次，而不是如迄今为止的情况那样要求每天清洁至少两次。此外，所述减小附着作用的涂层可简化对该容器内部的清洁操作。总之，本发明的设备可以提高日生产能力超过 20%。

所述导环通常经支撑件固定至所述中心管。这种情况下，优选地同样为该支撑件提供所述减小附着作用的涂层。

优选地同样为所述偏转屏的下面和/或所述导环的内壁提供所述减小附着作用的涂层，以进一步减少沉积物的形成和与此有关的对所述空气流的损害。

可以使用在设备的操作条件下呈惰性的任何减小附着作用的涂层。该减小附着作用的涂层优选是氟化的、优选全氟化的烯键式不饱和烃的聚合物，例如含氟聚合物如聚四氟乙烯。但是，也可以使用陶瓷材料或复合材料，其填充有分级的陶瓷、不锈钢或聚合物颗粒并可以除了提供减小附着作用之外还提供高水平的防磨损作用。

在本发明设备的一个优选实施方案中，所述中心管的壁与所述导环的壁之间的距离大于第一孔口的开放高度。这种设置使得可以以一层或两层均匀地涂覆较大的载体材料，例如直径为 8 mm 和以上的载体。此外，可以以较高的密度涂覆所述载体材料。

所述中心管的壁与所述导环的壁之间的距离优选小于所述偏转屏直径的 2/3。该直径特别优选小于所述偏转屏直径的一半。

所述中心管的壁与所述导环的壁之间的距离有利地和所述疏松或颗粒材料的尺寸匹配，其中在所述材料具有较大颗粒尺寸的情况下选择在上述范围内相应较大的距离。

所述导环的高度优选处于所述凹部的上边缘与所述容器的中心轴之间距离的 1/3~2/3 的范围。

所述导环的外径优选基本上相应于该容器直径的一半，这可保证所述颗粒材料即例如所述载体材料的有效循环。

本发明还提供了生产担载催化剂的方法，其包括在本发明设备中使所述催化剂载体流化和通过向其喷涂含有催化剂的悬浮体而对其进行涂覆。本发明的方法优选用于生产通过气相氧化合成苯甲酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸或均苯四酸酐所用的担载催化剂。

以下参照附图中所描绘的本发明设备的实施方案来说明本发明。

在附图中，图 1 示意性地示出了根据本发明用于涂覆催化剂载体的流化床设备的纵剖面。

用于在流化床中涂覆催化剂载体的设备包括内径为 D_B 的球形容器 10，并且环绕容器的竖轴 11 旋转对称。容器 10 具有上部 12 和下部 13，在所描绘的实施例中其分别具体部分球形形状，并且优选由玻璃或钢制成。所述容器的这两部分 12、13 通过法兰 14、15 在其圆周处连结。

所述容器的上部 12 上叠置配件 16，而所述容器的下部 13 在底部转变成碗状凹部 17。轭状件 18 和 19 连接到叠置的配件 16 和凹部 17 上，并且被夹持在一起，例如通过常用的自定心夹具或类似的快拆紧固件，以使得容器的上部 12 和下部 13 迅速分开用于清洁。这种状态下，通常通过支承结构（未示出）经叠置的配件 16 来支撑容器的上部 12，或通过支承结构经凹部 17 来支撑容器的下部 13。

凹部 17 具有加宽的上部 20，其中设置多个朝上的稍微向内倾斜的喷嘴 21 用于喷涂所述流化的催化剂载体材料 23。在凹部 17 的上边缘 22 的

下方，存在筒状壁 24，在其下方更远处是部分地由高度可调的封闭体 25 形成的偏转区。在如虚线所示的该封闭体的开放状态下，未流化的材料 26 可以向下沿着凹部 17 的内壁流走。

中心管 27 以弯曲的形式通过叠置的配件 16 进入容器 10 的内部，并然后在容器 10 中沿着轴向向下延伸，终止于碗状凹部 17 底部之前不远处。距该底部的最大距离大致相应于中心管 27 的半径。与凹部 17 的筒状部分 24 一起，所述中心管勾划出筒状环形空间 28。中心管 27 的外端可以连接到鼓风机（未示出）的压力侧，该鼓风机输送空气或另外的惰性气体通过容器 10。

在所述容器的上部 12 内，环形偏转屏 29 连接到中心管 27 上，该偏转屏的直径为 D_A （此处是该环的宽度）并且其边缘位于垂直于容器的轴 11 的平面，即所描绘的实施例中处于水平面。在所述偏转屏与容器 10 的内壁之间，环形孔口 30 保持开放，以使所述气体可以向上流过偏转屏 30 进入可连接到鼓风机（同样未示出）的吸入侧的叠置配件 16 内。

在容器的下部 13 中，导环 31 通过数根肋材 32 固定到中心管 27 上，以使它与中心管 27 同心。如果希望，导环 31 也可以固定到容器 10 的壁上。导环 31 的直径大于中心管 27 的直径。

中心管 27 的直径优选等于或大于碗状凹部 17 在筒状部分 24 中的直径。

在图 1 中， H_1 表示导环 31 的上边缘 34 与容器的中心轴 37 之间的距离。导环的高度 H_2 优选为凹部 17 的上边缘 22 与容器的中心轴 37 之间距离 H ($H = H_1 + H_2 + H_3$) 的 $1/3 \sim 2/3$ 。在导环 31 的底边缘 33 与凹部 17 的上边缘 22 之间，具有开放高度 H_3 的第一环形孔口 34 保持开放，以使得所述颗粒材料可以在重力作用下进入喷嘴 21 的区域以及进入导环 31 与中心管 27 之间的区域，在那里通过流化将其向上输送。所述导环可以以其高度可调的方式安装。中心管 27 的壁与导环 31 的壁之间的距离 L 大于第一孔口 34 的开放高度 H_3 。

此外，第二环形孔口 36 在导环 31 的上边缘 35 与偏转屏 29 之间保持

开放，流化颗粒的料流由此转向。

容器 10 包含被混合、干燥或涂覆或经历两种或更多种这些工艺的组合的粉状、颗粒或成型材料。在该图中，显示材料 26 处于非流化床状态，而材料 23 表示所述材料的流化部分。

操作中，所提及的鼓风机沿图 1 中箭头方向通过所述设备吸取被加热且干燥的惰性气体或空气，容器内部的压力可以低于环境压力。同时或者交替地，通过喷嘴 21 喷入固态、粉状或液态材料。这些材料在到达该设备的任何壁之前沉积到流化材料 23 上。为了最大限度地减少喷入的材料在中心管 27、偏转屏 29、导环 31 和支撑件 32 上的沉积，这些组件具有 5 mm 厚的减小附着作用的聚四氟乙烯层 38。

本发明设备特别可用于涂覆担载催化剂，例如用于制备邻苯二甲酸酐的催化剂。常规催化剂载体的形状为球体、圆柱体、环状或柱状，并且颗粒尺寸（直径或长度）为 5~15 mm。用于生产所述载体的常用材料是刚玉、矾土、硅胶或瓷料。

为了涂覆所述成型的催化剂载体，通过经向下伸出的管 27 供入的空气流（优选 70~130℃）使载体床流化。优选通过喷嘴 21 将所述活性催化剂成分作为溶液或悬浮体、特别是含水悬浮体喷涂到在流化床中保持运动的催化剂颗粒上。当含水悬浮体喷涂到载体上时，水碰到所述载体立即蒸发。

通过下面的实施例来说明本发明。

实施例 1（用于合成邻苯二甲酸酐的在常规载体环上的单层催化剂）

将 47.44 kg 锐钛矿（BET 表面积 = 9 m²/g）、20.34 kg 锐钛矿（BET 表面积 = 20 m²/g）、5.32 kg 五氧化二钒、1.33 kg 氧化铈和 0.30 kg 碳酸铯悬浮在 195 升去离子水中，并将该混合物搅拌 18 小时以实现均匀分布。向该悬浮体中加入 30.6 kg 呈 50 重量%浓度的水分散体形式的含有乙酸乙酯与月桂酸乙烯酯的共聚物的有机粘结剂。

在如图 1 所示的具有内径为 500 mm、高度 H₂ = 205 mm 的导环的流化床设备（H₁ = 65 mm、H₃ = 130 mm、H = 400 mm、L = 92.5 mm、

$D_A=262.5$ mm、 $D_B=1000$ mm) 中, 将 60 kg 的该悬浮体喷涂到 150 kg 尺寸为 7 mm × 7 mm × 4 mm (外径 × 高 × 内径) 的环状块滑石 (硅酸镁) 上并使其干燥。从偏转屏 29 下方至导所述环底边缘的中心管 27 的外壁以及支撑件 32 都涂有聚四氟乙烯 (Teflon[®]) (涂层厚度: 5 mm)。

操作参数如下:

流入空气的温度: 109 °C

流出空气的温度: 66 °C

悬浮体的进料速率: 2.25 kg/min

空气流量: 6000 m³/h

所用涂料的重量是成品催化剂的总重量的 8.0%。以此方式施用的催化活性组合物即催化剂壳体在 450 °C 下煅烧 1 小时后包含 7.12 重量%钒 (按 V₂O₅ 计算)、1.8 重量%锑 (按 Sb₂O₃ 计算)、0.33 重量%铯 (按 Cs 计算) 和 90.75 重量%二氧化钛。通过扫描电子显微术 (SEM) 测量层厚。为此, 将样品嵌入树脂中, 并通过金刚石锯分开。所述环均匀地涂有 70~100 μm 厚的层。

在 15 次连续的涂覆工艺中也得到该均匀涂层, 在这些工艺之间不必清洁设备。

对比实施例 2

如实施例 1 所述对催化剂载体进行涂覆, 但是中心管 27 的外壁和支撑件 32 未涂覆 Teflon。

在进行 15 次涂覆之后, 在所述中心管外壁上发现 1~2 cm 催化剂粉末沉积物。该沉积物导致在喷嘴 (21) 附近 (例如孔口 34 中) 空气流动的扰动, 以致块滑石环上不均匀地涂有该活性组合物。

因此, 实施例 2 的流化床设备在进行 7~8 次涂覆工艺之后要求彻底清洁, 这既耗时又会降低生产能力。

实施例 3

在实施例 1 中所述类型的流化床设备中, 其中所述导环的内径为 500 mm、高度 H2 为 255 mm (H3 = 80 mm), 将与实施例 1 相同的悬浮体 (60 kg) 喷涂到 150 kg 尺寸为 7 mm × 7 mm × 4 mm 的环状块滑石上, 并使其干燥。所得的涂覆催化剂具有与实施例 1 中相同的组成。层厚为 70~100 μm 并且均匀。

该结果表明所述活性组合物被均匀地施涂到所述载体上。此外, 在该涂覆设备中没有发现沉积物。

实施例 4 (在较大载体环上的单层催化剂)

在图 1 所示的具有内径为 530 mm、高度 H2 为 255 mm (H1 = 35 mm、H3 = 110 mm、L = 107.5 mm) 的导环的流化床设备中加热 150 kg 尺寸为 8 mm × 6 mm × 5 mm 的环状块滑石, 并对其喷涂含有 140.02 kg BET 表面积为 21 m²/g 锐钛矿、11.776 kg 五氧化二钒、31.505 kg 草酸、5.153 kg 三氧化二锑、0.868 kg 磷酸氢铵、0.238 kg 硫酸铯、215.637 kg 水和 44.808 kg 甲酰胺以及 33.75 kg 含有丙烯酸/马来酸 (重量比 = 75:25) 共聚物的有机粘结剂的悬浮体, 直至所施涂层的重量相应于成品催化剂 (于 450°C 热处理 1 小时后) 的总重量的 10.5%。以此方式施用的催化活性组合物即催化剂壳体平均包含 0.15 重量%磷 (按 P 计算)、7.5 重量%钒 (按 V₂O₅ 计算)、3.2 重量%锑 (按 Sb₂O₃ 计算)、0.1 重量%铯 (按 Cs 计算) 和 89.05 重量%二氧化钛。

从偏转屏 (29) 下方至所述导环底边缘的中心管 (27) 的外壁以及支撑件 (32) 涂有 Teflon (层厚: 5 mm)。

操作参数如下:

流入空气的温度: 97°C

流出空气的温度: 67°C

悬浮体的进料速率: 2.25 kg/min

空气流量: 6500 m³/h

该结果表明所述导环尺寸的优化使得可以均匀地涂覆较大环（与实施例1相比而言）。该活性组合物被均匀地施涂到所述载体上。层厚为100~200 μm 。在流化床设备中没有发现沉积物。

对比实施例5

如实施例4所述对催化剂载体进行涂覆，但是中心管27的外壁和支撑件32未涂覆Teflon。

在进行15次涂覆之后，在所述中心管外壁上发现1~2 cm 催化剂粉末沉积物，并且这导致在所述涂覆催化剂上的不均匀层。

对比实施例6

如实施例4中所述对催化剂载体进行涂覆，但是安装内径为500 mm、高度H2为205 mm的导环（H1 = 65 mm、H3 = 130 mm、L = 92.5 mm）。将与实施例4相同的悬浮体喷涂到150 kg尺寸为8 mm × 6 mm × 5 mm的环状块滑石上，并使其干燥。所得的涂覆催化剂具有与实施例4中相同的组成。

该结果表明所述活性组合物没有被均匀地施涂到所述载体上。层厚不超过约100 μm 。此外，发现10~20重量%的磨损材料。

实施例7

如实施例4中所述对催化剂载体进行涂覆，但是安装内径为530 mm、高度H2为260 mm的导环（H1 = 40 mm、H3 = 100 mm、L = 107.5 mm）。将与实施例4相同的悬浮体喷涂到150 kg尺寸为8 mm × 6 mm × 5 mm的环状块滑石上，并使其干燥。所得的涂覆催化剂具有与实施例4中相同的组成。

该结果表明所述活性组合物被均匀地施涂到所述载体上。层厚为100~200 μm 。此外，在该流化床设备中没有发现沉积物。

实施例 8 (用于合成马来酸酐的在常规载体环上的单层催化剂)

将 6.1 m^3 异丁醇置于搅拌的 8 m^3 钢/珐琅容器中, 该容器装有缓冲器、可以通过加压水从外部加热并且已采用氮气使其呈惰性。在开启三级叶轮式搅拌器之后, 在回流下将所述异丁醇加热到 90°C 。在该温度下, 开始经螺旋输送机加入 736 kg 五氧化二钒。在经过约 20 分钟已加入所期望量五氧化二钒的约 $2/3$ 之后, 开始泵入 900 kg 105% 浓度的磷酸, 同时继续加入五氧化二钒。为了清洁该泵, 向该容器中泵入另外 0.2 m^3 异丁醇。随后在回流下将所述反应混合物加热到约 $100\sim 108^\circ\text{C}$, 并在这些条件下保持 14 小时。随后将所述热悬浮体排入先前已用氮气使其呈惰性且被加热的压力过滤器中, 并在约 100°C 和高达 0.35 MPa abs 的过滤器上方压力下进行过滤。通过连续将 100°C 氮气通过滤饼并同时通过高度可调的位于中心的搅拌器进行搅拌而将该滤饼吹约干半小时。吹干后, 将该固体加热到约 155°C , 并将过滤器抽空至 15 kPa abs (150 mbar abs) 压力。进行干燥直到被干燥的催化剂前体中的残留异丁醇含量 < 2 重量%。

随后在长为 6.5 m 、内径为 0.9 m 且具有内螺旋的旋转管中于空气中对所述干燥粉末处理 2 小时。该管的旋转速度为 0.4 rpm 。将所述粉末以 60 kg/h 速率供入该旋转管。进入该管的空气流量为 $100 \text{ m}^3/\text{h}$ 。直接在旋转管外面测得的 5 个等长加热区的温度为 250°C 、 300°C 、 340°C 、 340°C 和 340°C 。当冷却至室温后, 将 VPO 前体与 1 重量%石墨密切混合, 并在辊式压实机中将其压紧。筛分出在所述压紧材料中颗粒尺寸 $< 400 \mu\text{m}$ 的细粒, 并将其供回所述压紧工艺中。将颗粒尺寸 $\geq 400 \mu\text{m}$ 的粗材料与另外 2 重量%石墨混合, 并在压片机中压片以得到 $5 \times 3 \times 2.5 \text{ mm}$ (外径 \times 高 \times 中心孔的直径) 的横向压缩强度为 11 N 的中空圆柱体。为了得到所需量的催化剂前体, 处理若干批料。

将所得的约 2.7 公制吨 $5 \times 3 \times 2.5 \text{ mm}$ 中空圆柱体以在可渗透气体的输送带上 $9\sim 10 \text{ cm}$ 的床高连续输送通过带式煅烧设备, 该煅烧设备包括两个串连的相同带式煅烧单元并具有总共 8 个煅烧区。最初将第一 1.4 公制吨用于设定该带式煅烧设备的操作参数。由于它们不构成均匀材料, 因此

下面不必另外考虑它们。

在大气压力下操作该带式煅烧设备。在煅烧区 4 与 5 之间，存在密封过渡区。这 8 个煅烧区分别装有风扇，以产生气体循环。向这 8 个煅烧区分别供应所需量的所期望的新鲜气体。为了获得所期望的大气压力，排出适量的气体。每个煅烧区中单位时间内循环的气体量大於单位时间内供入或排出的气体量。在每两个连续的煅烧区之间，在每种情况下存在隔离壁，其在催化剂前体料流区中开放，以减少气体的交换。每个煅烧区的长度为 1.45 m。设定输送带的速度从而获得以每个煅烧区计所期望的停留时间约 2 小时。所述各区如表 1 中所示的方式操作。

表 1: 带式煅烧设备的操作参数

区	温度	供入的新鲜气体
煅烧区 1	加热到 250℃	空气
煅烧区 2	保持在 250℃	空气
煅烧区 3	保持在 250℃	空气
煅烧区 4	加热到 310℃	空气
过渡区	冷却到 200℃	空气
煅烧区 5	加热到 425℃	N ₂
煅烧区 6	保持在 425℃	N ₂ /H ₂ O 气 (1:1)
煅烧区 7	保持在 425℃	N ₂ /H ₂ O 气 (1:1)
煅烧区 8	冷却到室温	N ₂

以此方式，连续生产约 1.3 公制吨的成品催化剂。该催化剂的代表性平均样品具有如下数据：

*钒的平均氧化态 (V_{ox}) : 4.15

*平均 BET 表面积 (m^2/g) : 25

*横向压缩强度 (LCS) : 9.4 N

将 150 kg 所述煅烧前体与 3.8 升去离子水混合。向该悬浮体中加入 30.6 g 乙酰丙酮合钼。将该悬浮体在球磨机 (6 个直径为 35 mm 的球, 5 个直径为 30 mm 的球, 2 个直径为 25 mm 的球,) 中彻夜研磨。接着加入

300 g 聚乙酸乙烯酯分散体 (Vinnapas 分散体 LL8550, 固体含量 50%)。将该混合物再研磨 30 分钟。将该悬浮体转移到玻璃容器中并使其达到约 7.5 升。

将 150 kg 载体 (Aluminagres 的块滑石环, 几何尺寸为 3.7 mm × 2.7 mm × 2.05 mm, 外径 × 高 × 内径) 置于如图 1 所示的具有内径为 500 mm、高为 205 mm 的导环的流化床设备中。在 3 小时内, 将所述悬浮体喷涂到该载体环上, 并使其干燥。所述活性组合物的比例为 49.4 重量% (于 400 °C 在空气中烧尽所述有机化合物而测得)

从偏转屏 (29) 下方至所述导环底边缘的中心管 (27) 的外壁以及支撑件 (32) 涂有 Teflon (厚度: 5 mm) (如实施例 1 中)。

操作参数如下:

流入空气的温度: 109 °C

流出空气的温度: 66 °C

悬浮体的进料速率: 2.25 kg/min

空气流量: 6000 m³/h

该结果表明所述活性组合物被均匀地施涂到所述载体上。层厚为 600~750 μm, 并且在所述环上是均匀的。此外, 在所述流化床设备中或在支撑件或者中心管的外壁上没有发现沉积物。

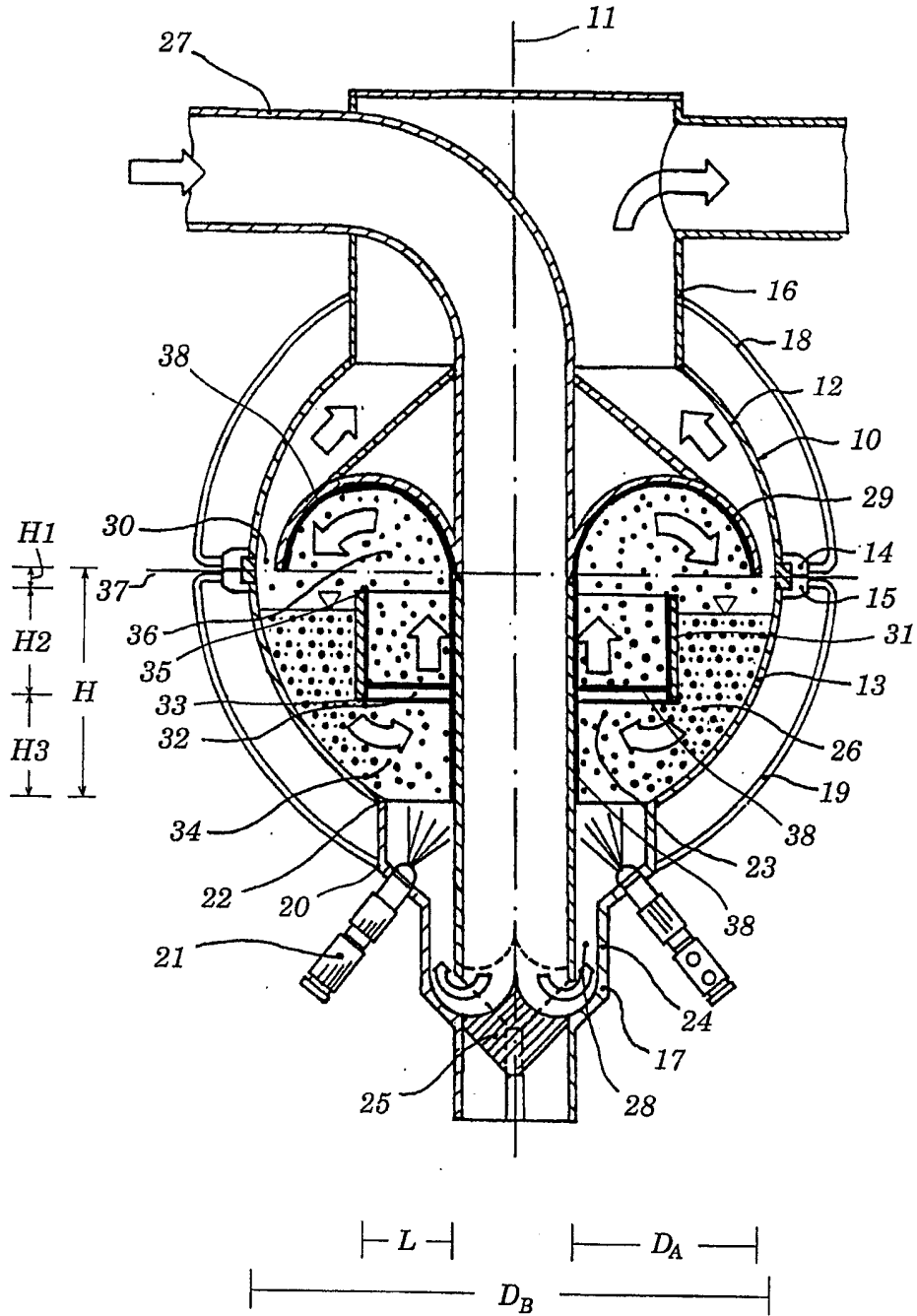


图 1