

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-506540

(P2007-506540A)

(43) 公表日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 8/24 (2006.01)	BO1J 8/24	4G004
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00 Z	4G070
BO1J 23/22 (2006.01)	BO1J 23/22 Z	4G169
BO1J 27/198 (2006.01)	BO1J 27/198 Z	
BO1J 2/00 (2006.01)	BO1J 2/00 B	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-527360 (P2006-527360)
 (86) (22) 出願日 平成16年9月24日 (2004. 9. 24)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年4月27日 (2006. 4. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/010748
 (87) 国際公開番号 W02005/030380
 (87) 国際公開日 平成17年4月7日 (2005. 4. 7)
 (31) 優先権主張番号 10344845. 4
 (32) 優先日 平成15年9月26日 (2003. 9. 26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

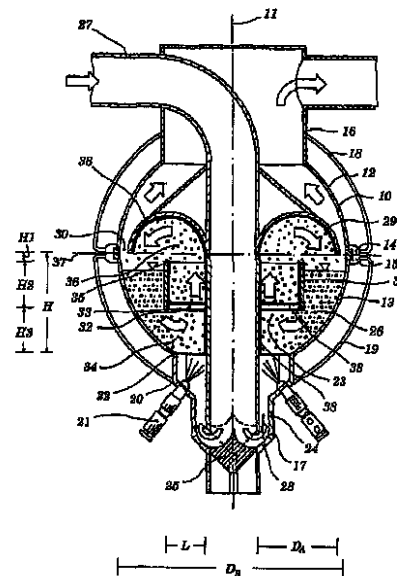
(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
 BASF Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ルートビヒシャフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動床中で粉末状、粒状または成形したばら材料を混合し、乾燥し、被覆する装置および前記装置を使用して担持触媒を製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、特に気相酸化のための担持触媒を製造する方法に使用する、流動床中で粉末状、粒状または成形したばら材料を混合し、乾燥し、被覆する装置に関し、前記装置はばら材料を取り入れる容器(10)を有し、前記容器(10)の下側部分(13)に鉢状のくぼみ(17)が用意され、ガスを供給する中心管(27)を有し、中心管は容器(10)の上側部分(12)で容器に導入し、前記中心管は容器(10)内に実質的に軸方向に下に向かって伸びており、くぼみ(17)に通じており、容器(10)の上側部分(12)で中心管(27)に固定されている、実質的に環状のそらせ板(29)を有し、容器(10)の下側部分(13)に配置され、中心管(27)を実質的に同心状に距離(L)で長さの部分を、くぼみの上側端部(22)の容器(10)の壁と案内リング(31)の下側端部(33)の間に第1開口(34)が形成され、そらせ板(29)と案内リング(31)の上側端部(35)の間に第2開口(36)が形成されるように包囲する案内リング(31)を有し、容器(10)に流体を供給する手段、例えば弁(21)を有



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流動床中で粉末状、粒状または成形したばら材料を混合し、乾燥し、被覆する装置であり、前記装置はばら材料を取り入れる容器(10)を有し、前記容器(10)の下側部分(13)に鉢状のくぼみ(17)が用意され、ガスを供給する中心管(27)を有し、中心管は容器(10)の上側部分(12)で容器に導入し、前記中心管は容器(10)内に実質的に軸方向に下に向かって伸びており、くぼみ(17)に通じており、容器(10)の上側部分(12)で中心管(27)に固定されている、実質的に環状の、そらせ板(29)を有し、容器(10)の下側部分(13)に配置され、中心管(27)を実質的に同心状に距離(L)で長さの部分を、くぼみの上側端部(22)の容器(10)の壁と案内リング(31)の下側端部(33)の間に第1開口(34)が形成され、そらせ板(29)と案内リング(31)の上側端部(35)の間に第2開口(36)が形成されるように包囲する案内リング(31)を有し、容器(10)に流体を供給する手段(21)を有する、流動床中で粉末状、粒状または成形したばら材料を混合し、乾燥し、被覆する装置において、中心管(27)の外壁に少なくとも部分的に付着を減少する被覆(38)が備えられていることを特徴とする流動床中で粉末状、粒状または成形したばら材料を混合し、乾燥し、被覆する装置。

10

【請求項 2】

中心管(27)の外壁に、そらせ板(29)の下に付着を減少する被覆(38)が備えられている請求項1記載の装置。

20

【請求項 3】

案内リング(31)が付着を減少する被覆(38)が備えられている支柱(32)により中心管(27)に固定されている請求項1または2記載の装置。

【請求項 4】

そらせ板(29)の下側および/または案内リング(31)の内側壁に付着を減少する被覆(38)が備えられている請求項1から3までのいずれか1項記載の装置。

【請求項 5】

付着を減少する被覆(38)がフッ素化された、有利に過フッ素化された、エチレン性不飽和炭化水素のポリマーである請求項1から4までのいずれか1項記載の装置。

【請求項 6】

付着を減少する被覆(38)がポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロポリマーである請求項5記載の装置。

30

【請求項 7】

中心管(27)の壁と案内リング(31)の壁の間の距離(L)が第1開口(34)の開口の内法高さ(H3)より大きい請求項1から6までのいずれか1項記載の装置。

【請求項 8】

中心管(27)の壁と案内リング(31)の壁の間の距離(L)がそらせ板(29)の直径(D_A)の2/3より小さく、有利に直径(D_A)の半分より小さい請求項1から7までのいずれか1項記載の装置。

【請求項 9】

使用するばら材料(26)の寸法が大きくなるほど、距離(L)が大きくなる請求項7または8記載の装置。

40

【請求項 10】

案内リング(31)の高さ(H2)がくぼみ(17)の上側端部(22)と容器の中心軸(37)の間の距離(H)の1/3~2/3の範囲内である請求項1から9までのいずれか1項記載の装置。

【請求項 11】

案内リング(31)の直径が実質的に容器の直径の半分に相当する請求項1から10までのいずれか1項記載の装置。

【請求項 12】

50

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の装置中で触媒担体を流動化させ、触媒担体に触媒含有懸濁液を噴霧することにより被覆することを特徴とする、担持触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流動床中で粉末状、粒状または成形したばら材料を混合し、乾燥し、被覆する装置および前記装置を使用して担持触媒を製造する方法、特に気相酸化のための担持触媒を製造する方法に関する。

【0002】

多くのカルボン酸および/またはカルボン酸無水物は工業的に固定床反応器中でベンゼン、キシレン、ナフタレン、トルエンまたはデュレンのような芳香族炭化水素の接触気相酸化により製造される。この方法で例えば安息香酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、またはピロメリット酸無水物を得ることができる。一般に酸素含有ガスと酸化される出発物質の混合物を触媒床が存在する管に導入する。温度を調節するために、熱伝達媒体、例えば溶融塩により管が包囲される。

【0003】

これらの酸化反応の触媒として、触媒活性組成物がシェルの形でステアタイトのような不活性担持物質に被覆された被覆触媒を使用することが有利であると示された。これらの被覆触媒の触媒活性組成物の触媒活性成分は一般に二酸化チタンおよび五酸化バナジウムである。更に触媒の活性および選択性に影響を与える推進剤として作用する少量のほかの多くの酸化物化合物が触媒活性組成物に存在することができる。

【0004】

前記被覆触媒を製造するために、活性組成物および/またはその前駆化合物またはその供給源の成分の水性懸濁液を担持物質に高温で活性組成物の質量が触媒の全質量の所望の割合に相当するまで噴霧する。この目的のために流動床装置が特に有用である、これらの装置において、上昇するガス流、特に空気中で担体材料を流動化する。前記装置は一般に円錐状または球状容器を有し、容器に流動ガスを下からまたは上から中央の管または底面の近くに降下する管により導入する。懸濁液を流動床にノズルにより上から、側面からまたは下から注入する。

【0005】

ドイツ特許第 872928 号は狭くなる下側部分を有し、下側部分がバケツの形の断面で終了するシリンダー容器を有する流動床装置を記載する。容器は上でふたにより閉鎖され、管がふたを通過し、下方にバケツ断面に伸びる。容器の上側部分で下方に伸びる管がかさ形の衝突板に包囲されている。下方に伸びる管は前記管より直径は大きい、長さは短い外管により包囲され、外管は同様に容器のバケツ形断面に伸びるが、衝突シールドから間隔をおいて終了する。他の衝突板が下方に伸びる管の下側端部から距離をおいて配置される。この装置では下方に伸びる管により吹き込まれる空気が外管により上側方向に吹き出され、衝突シールドにより外部に偏向される。粒子材料を容器のくびれた下側部分により下側衝突板に搬送し、空気流により外管に運ばれる。この装置の欠点は粒子材料の中等程度の流動化および関係する外管の下側開口の閉塞の危険である。特に外管の上側端部と衝突シールドの間の少ない距離の結果として粒子材料の損傷および摩耗が生じる。

【0006】

欧州特許第 103894 号は回転対称容器を有する流動床装置を記載し、前記容器は下側方向に直径が小さくなり、下側部分が鉢に開口する。管は軸方向に上から下に鉢に伸びており、下に伸びる管と鉢壁の間に狭い環状間隙が形成される。下方に伸びる管の上側の 1/3 に偏向シールドが配置されている。この流動床装置では環状間隙から上に容器に排出されるガス流が材料を下に伸びる管の周りに上方に搬送し、偏向シールドにより材料が外部に偏向され、下方に鉢の近くの容器後部の下側部分の集中する内壁に沿って移動し、鉢から材料が再び下に伸びる管の周りに上に運ばれる。これにより容器中の材料の均一な

10

20

30

40

50

循環が生じる。ガスの流速が十分な場合はこの循環は材料の完全な流動化の形を取る。この形式の流動化の欠点は下方に伸びる管に沿って上昇する流れと側面から内部に流入する粒子材料の摩擦力を克服するために、かなりの部分の動力学エネルギーを使用しなければならないことである。かなり大きい装置および床高さの場合におよび衝撃に弱い材料、例えばセラミックリングの場合にこれは破断材料の好ましくない割合を生じる。

【0007】

これらの欠点を克服する流動床装置はドイツ特許第4006935号に記載される装置であり、本発明の請求項1の前提部分の特徴を有する。公知の装置は球状容器を有し、前記容器は下側部分で鉢状くぼみに到達し、中心管が容器に軸方向に下に伸びており、くぼみで終了し、環状そらせ板が容器の上側部分で中心管に固定され、容器の下側部分で案内リングが中心管より大きい直径を有し、中心管に同軸に配置され、容器の下側部分から鉢状くぼみへの移行部分の間で第1環状開口が自由に解放され、第2環状開口がそらせ板と案内リングの間で自由に解放される。案内リングの直径は鉢形くぼみの直径より大きいかまたは等しい。更に案内リングの直径が第1開口の自由高さより小さいまたは等しい。案内リングの高さは第1開口の下側と第2開口の頭部の間の全部の高さの $1/3 \sim 2/3$ の範囲内である。この装置において、流動化された材料を中心管により導入されるジェットガスによりそらせ板により偏向されるまで、案内リングと中心管の間に上方に搬送し、一方案内リングと容器壁の間の空間に存在する粒子材料が重力下に案内リングの底部縁部と容器の下側部分の間の第1環状開口に移動し、ここで再び流動化され、ガス流により上方に搬送される。容器の下側部分での案内リングによる流動化された上方に移動する粒子からの下降する粒子材料の分離は粒子に作用する摩擦力および衝突力の顕著な減少を生じ、材料の循環が、そうでなければ同じ方法で案内リングを使用しないより、案内リングの存在でより速く、より完全に、より穏やかに行われる。従って破断材料の割合を少なくして案内リングを有しない装置と比較してかなり温和な条件下で搬送ガスの量を少なくして十分な流動化が達成される。

【0008】

ドイツ特許第4006935号の流動床装置の欠点は運転中に中心管および他の部品に沈積物が形成され、7回または8回の被覆工程の後に容器内部の費用のかかる洗浄が必要であることである。更に7mmより大きい外径を有する担体材料、特にリングは公知の装置により均一に被覆できない。

【0009】

本発明の課題は、長い運転時間を可能にし、かなり多くの触媒担体を均一に被覆できる、粉末状、粒状または成形したばら材料、特に触媒担体を流動床中で、混合し、乾燥し、被覆する流動床装置を提供することである。本発明のもう1つの課題は、前記装置を使用して担体触媒を製造する方法を提供することである。

【0010】

前記課題は、請求項1記載の装置により解決される。有利な構成は従属請求項に記載される。

【0011】

本発明は、流動床中で粉末状、粒状または成形したばら材料を混合し、乾燥し、被覆する装置に関し、前記装置はばら材料を取り入れる容器を有し、前記容器の下側部分に鉢状のくぼみが用意され、ガスを供給する中心管を有し、中心管は容器の上側部分で容器に導入し、前記中心管は容器内に実質的に軸方向に下に向かって伸びており、くぼみに通じており、容器の上側部分で中心管に固定されている、実質的に環状のそらせ板を有し、容器の下側部分に配置され、中心管を実質的に同心状に距離Lで長さの部分、くぼみの上側端部の容器の壁と案内リングの下側端部の間に第1開口が形成され、そらせ板と案内リングの上側端部の間に第2開口が形成されるように包囲する案内リングを有し、容器に流体、有利に懸濁液を供給する手段を有し、懸濁液が有利に触媒活性材料またはその前駆物質または供給源を有する。本発明の装置において、中心管の外壁に、有利にそらせ板の下側の外壁の領域に、少なくとも部分的に付着を減少する被覆が備えられている。

【0012】

中心管の外壁の被覆は沈積物の形成を著しく減少する。約15回の被覆工程の後で、容器中で空気流の感じられる混乱が生じる場合にのみ洗浄が必要となる。一般的な被覆工程において、これはこれまでの場合のように1日に少なくとも2回の代わりに1日に1回のみ必要であることを意味する。更に付着を減少する被覆は容器内部の洗浄を容易にする。全体として本発明の装置は毎日の製造能力を20%より多く高めることを可能にする。

【0013】

案内リングは一般に支柱により中心管に固定される。この場合に支柱は有利に付着を減少する被覆が備えられている。

【0014】

そらせ板の下側および/または案内リングの内壁は有利に沈積物の形成および関係する空気流の損傷を減少するために、付着を減少する被覆が備えられている。

10

【0015】

装置の運転条件下で不活性な任意の付着を減少する被覆を使用できる。付着を減少する被覆は有利にフッ素化された、有利に過フッ素化されたエチレン性不飽和炭化水素のポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロポリマーである。しかし高品質セラミック、ステンレス鋼またはポリマー粒子が充填され、付着を減少する作用のほかに高い程度の摩擦保護を生じる、セラミック材料または複合材料を使用することもできる。

【0016】

本発明の装置の1つの有利な構成において、中心管の壁と案内リングの壁の間の距離が第1開口の開口高さより大きい。この装置はかなり大きい担体材料、例えば8mm以上の直径を有する担体を均一に1つの層または2つの層で被覆できる。更に担体材料は高い密度で被覆できる。

20

【0017】

中心管の壁と案内リングの壁の間の距離は有利にそらせ板の直径の2/3より小さい。この直径は特に有利にそらせ板の直径の半分より小さい。

【0018】

中心管の壁と案内リングの壁の間の距離は有利にばら材料または粒子材料の寸法に適合し、材料の粒径が大きい場合に前記限界内で相当して大きい距離が選択される。

30

【0019】

案内リングの高さは有利にくぼみの上側縁部と容器の中心軸の間の距離の1/3~2/3の範囲にある。

【0020】

案内リングの外径は有利に容器の直径の半分にほぼ相当し、粒子材料、例えば担体材料の有効な循環を保証する。

【0021】

本発明は更に担体触媒の製造方法に関し、前記方法は本発明の装置中で触媒担体を流動化させ、触媒含有懸濁液を噴霧することにより被覆することからなる。本発明の方法は有利に気相酸化により安息香酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、またはピロメリット酸無水物を製造するための担持触媒の製造に使用される。

40

【0022】

本発明を以下に図面に示された本発明の装置の構成に関して説明する。

【0023】

図1に触媒担体を被覆する本発明による流動床装置の縦断面図が示される。

【0024】

流動床中で触媒担体を被覆する装置は内径 D_0 を有する球状容器10からなり、垂直な容器軸11を中心に回転対称である。容器10は上側部分12および下側部分13を有し、これらはそれぞれ示された例では球の部分の形を有し、有利にガラスまたは鋼からなる。容器の2つの部分12, 13は周辺でフランジ14, 15により結合している。

50

【0025】

容器の上側部分12は留め具16が上に配置され、一方容器の下側部分13は底部で鉢状くぼみ17に達する。2つの枠18および19は上に配置された留め具16およびくぼみ17に結合し、例えば一般的な自己中心クリップまたは同様の急速に離れる固定リングにより一緒に止められ、洗浄のために容器の部分12、13が急速に離れる。この状態で一般に容器の上側部品12を上に配置された留め具16により支持構造（図示されていない）により支持し、または容器の下側部分13をくぼみ17により支持構造により支持する。

【0026】

くぼみ17は拡大した上側断面20を有し、前記断面に、流動化された触媒担体材料23を噴霧するために、上側に向いた、わずかに内側に傾いた複数のノズル21が配置されている。くぼみ17の上側縁部22の下にシリンダー壁24が存在し、前記壁はくぼみ部分により更に下に続き、くぼみ部分が部分的に高さを調節できる閉鎖部品25により形成される。破線で示される閉鎖部品の開放位置に、流動化されない材料26がくぼみ17の内壁に沿って下側方向に流出できる。

10

【0027】

中心管27は曲面の形で上に配置された留め具16を通り内部に導入し、軸方向に下側に容器10に伸び、鉢状くぼみ17の底部の直前で終了する。底部からの最大距離は中心管27の半径にほぼ相当する。くぼみ17のシリンダー部分24と一緒に中心管はシリンダー状環状空間28の輪郭を描く。中心管27の外部端部は容器10により空気または他の不活性ガスを搬送する（図示されていない）送風機の圧力面に接続することができる。

20

【0028】

容器の上側部分12内部で直径 D_A （ここでリングの幅）を有し、縁部が容器の軸11に垂直な平面、すなわち図示された例では水平面に存在する環状そらせ板29が中心管27に結合する。そらせ板と容器10の内壁の間に環状開口30が自由に開放され、ガスが上にそらせ板30を通過して上に配置された留め具16に流れることができ、留め具は送風機（図示されていない）の吸入面に接続できる。

【0029】

容器の下側部分13内部で案内リング31が多くのリブ32により中心管27に固定され、案内リングは中心管27と同心円状である。場合により案内リング31を容器10の壁に固定することができる。案内リング31は中心管27より大きい直径を有する。

30

【0030】

中心管27の直径は有利にシリンダー部分24の鉢形くぼみ17の直径より大きいまたは等しい。

【0031】

図1においてH1は案内リング31の上側端部34および容器の中心軸37の間の距離を表す。案内リングの高さH2は有利にくぼみ17の上側端部22と容器の中心軸37の間の距離Hの $1/3 \sim 2/3$ である（ $H = H_1 + H_2 + H_3$ ）。案内リング31の底部縁部33とくぼみ17の上側縁部22の間に、開口高さH3を有する環状第1開口34が自由に開放され、粒子材料が重力下でノズル21の領域におよび案内リング31と中心管27の間の領域に導入することができ、ここで流動化により上に搬送される。案内リングは高さが調節できるように設置できる。中心管27の壁と案内リング31の壁の間の距離Lは第1開口34の開口高さH3より大きい。

40

【0032】

更に環状第2開口36が案内リング31の上側縁部35とそらせ板29の間で開放され、流動化された粒子流がここに偏向される。

【0033】

容器10は粉末状、粒状または成形した材料を含有し、該材料はこれらの工程の2個以上の組合せで混合し、乾燥し、被覆され、または処理される。図面には材料26が流動化されない状態で示され、材料23は材料の流動化された部分を表す。

50

【0034】

運転中に前記送風機が空気または不活性ガスを加熱した、乾燥状態で図1の矢印の方向に図示された装置により排出し、容器の内部圧力は周囲圧力より低くできる。同時にまたは選択的に固体、粉末または液体材料をノズル21により噴霧する。これらの材料は装置の任意の壁に達する前に流動化された材料23に沈積する。中心管27、そらせ板29および支柱32での噴霧した材料の沈積を最小にするために、これらの部品はポリテトラフルオロエチレンの厚さ5mmの付着を減少する層38を有する。

【0035】

本発明の装置は担体触媒、例えば無水フタル酸を製造する触媒の被覆に特に有用である。従来の触媒担体は球、シリンダー、リングまたは円柱の形を有し、5～15mmの粒度（直径または長さ）を有する。担体を製造するための通常の方法は鋼玉、アルミナ、シリカゲルまたは磁器である。

10

【0036】

成形触媒担体を被覆するために、担体床を、有利に70～130で、空気流により流動化し、下に突出する管27により供給する。活性触媒成分を有利に溶液または懸濁液、特に水性懸濁液として、ノズル21により流動床で動く触媒粒子に噴霧する。水性懸濁液を担体に噴霧する場合は、担体が衝突して水が直ちに蒸発する。

【0037】

本発明を以下の実施例により説明する。

【0038】

例1（無水フタル酸を製造する通常の方法の担体リングでの単層触媒）

アナターゼ（BET表面積 = $9 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）47.44 kg、アナターゼ（BET表面積 = $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）20.34 kg、五酸化バナジウム5.32 kg、酸化アンチモン1.33 kgおよび炭酸セシウム0.30 kgを脱イオン水195 lに懸濁させ、混合物を18時間攪拌して均一に分散した。50質量%水性分散液の形の酢酸ビニルおよびラウリン酸ビニルの有機結合剤30.6 kgをこの懸濁液に添加した。

20

【0039】

内径500mmおよび高さ $H_2 = 205 \text{ mm}$ を有する案内リングを有する図1に示される流動床装置（ $H_1 = 65 \text{ mm}$ 、 $H_3 = 130 \text{ mm}$ 、 $H = 400 \text{ mm}$ 、 $L = 92.5 \text{ mm}$ 、 $D_A = 262.5 \text{ mm}$ 、 $D_B = 1000 \text{ mm}$ ）中でこの懸濁液60 kgを7mm x 7mm x 4mm（外径 x 高さ x 内径）の寸法を有するリングの形のステアタイト（珪酸マグネシウム）150 kgに噴霧し、乾燥した。そらせ板29の下の、案内リングの底部端部までの中心管27および支柱32の外壁をポリテトラフルオロエチレン（Teflon（登録商標））で被覆した（被膜厚さ5mm）。

30

【0040】

運転パラメータは以下のとおりである。

流入空気温度：109

流出空気温度：66

懸濁液の供給速度：2.25 kg / 分

空気流：6000 m^3 / h 。

40

【0041】

被覆した被膜の質量は完成した触媒の全質量の8.0%であった、こうして被覆した触媒活性組成物、すなわち触媒シェルは450で1時間焼成後にバナジウム7.12質量%（ V_2O_5 として計算して）、アンチモン1.8質量%（ Sb_2O_3 として計算して）、セシウム0.33質量%（Csとして計算して）および二酸化チタン90.75質量%を含有した。走査電子顕微鏡（SEM）により層厚さを測定した。この目的のために試料を樹脂に埋め込み、ダイヤモンドソーにより分けた。リングは厚さ70～100 μm を有する層で均一に被覆された。

【0042】

この均一な被膜は15回の連続する被覆工程で得られ、装置の洗浄が必要でなかった。

50

【0043】

比較例 2

触媒担体の被覆を例 1 に記載されるように行ったが、中心管 27 および支柱 32 の外壁はテフロン (Teflon) で被覆しなかった。

【0044】

被覆を 15 回行った後に、中心管の外壁に 1 ~ 2 cm の触媒粉末の沈積物が見出された。この沈積物はノズル 21 の近くで (例えば開口 34 で) 空気流の乱流を生じ、活性組成物を有するステアタイトリングの不均一な被膜が得られた。

【0045】

従って例 2 の流動床装置は 7 ~ 8 回の被覆工程の実施後に集中的洗浄を必要とし、これが時間を消費し、製造能力の減少を生じる。 10

【0046】

例 3

案内リングが内径 500 mm および高さ H 2255 mm (H3 = 80 mm) を有する例 1 に記載される形式の流動床装置で、例 1 と同じ懸濁液 (60 kg) を 7 mm x 7 mm x 4 mm の寸法を有するリングの形のステアタイト 150 kg に噴霧し、乾燥した。得られた被覆触媒は例 1 と同じ組成を有した。層厚さは 70 ~ 100 μm であり、均一であった。

【0047】

例 4 (大きい担体リングでの単層触媒)

8 mm x 6 mm x 5 mm の寸法を有するリングの形のステアタイト 150 kg を内径 530 mm および高さ H 2255 mm (H1 = 35 mm、H3 = 110 mm、L = 107.5 mm) を有する案内リングを有する図 1 に示される流動床装置中で加熱し、BET 表面積 21 m² / g を有するアナターゼ 140.02 kg、五酸化バナジウム 11.776 kg、稼酸 31.505 kg、三酸化アンチモン 5.153 kg、リン酸水素アンモニウム 0.868 kg、硫酸セシウム 0.238 g、水 215.637 kg およびホルムアミド 44.808 kg を含有する懸濁液を、アクリル酸 / マレイン酸 (質量比 = 75 : 25) のコポリマーを含有する有機結合剤 33.75 kg と一緒に、(450 で 1 時間の熱処理の後に) 被覆された層の質量が完成した触媒の全質量の 10.5% に相当するまで噴霧した。 30
 こうして被覆した触媒活性組成物、すなわち触媒シェルは平均してリン 0.15 質量% (P として計算して)、バナジウム 7.5 質量% (V₂O₅ として計算して)、アンチモン 3.2 質量% (Sb₂O₃ として計算して)、セシウム 0.1 質量% (Cs として計算して) および二酸化チタン 89.05 質量% を含有した。

【0048】

それら板 29 の下から案内リングの底部縁部の下までの中心管 27 および支柱 32 の外壁をテフロン (Teflon) で被覆した (層厚さ 5 mm)。

【0049】

運転パラメーターは以下のとおりである。

流入空気温度 : 97

流出空気温度 : 67 40

懸濁液の供給速度 : 2.25 kg / 分

空気流 : 6500 m³ / h。

【0050】

結果は案内リングの寸法の最適化が (例 1 に比較して) 大きいリングの均一な被覆を可能にすることを示す。活性組成物を担体に均一に被覆した、層厚さは 100 ~ 200 μm であった。流動床装置に沈積物が見出されなかった。

【0051】

比較例 5

例 4 に記載されるように触媒担体の被覆を行ったが、中心管 27 および支柱 32 の外壁をテフロンで被覆しなかつた。

【0052】

15回被覆を行った後に、1～2cnの触媒粉末の沈積物が中心管の外壁に見出され、これは被覆触媒に不均一な層を生じる。

【0053】

比較例6

例4に記載されるように触媒担体の被覆を行ったが、内径500mmおよび高さH2205mmを有する案内リングを設置した(H1=65mm、H3=130mm、L=92.5mm)。例4と同じ懸濁液を8mm×6mm×5mmの寸法を有するリングの形のステアタイト150kgに噴霧し、乾燥した。得られた被覆触媒は例4と同じ組成を有した。

10

【0054】

結果は活性組成物が担体に均一に被覆されなかったことを示す。層厚さは約100μm以下であった。更に摩耗した材料10～20質量%が見出された。

【0055】

例7

例4に記載されるように触媒担体の被覆を行ったが、案内リングは内径530mmおよび高さH2260mmを有した(H1=40mm、H3=100mm、L=107.5mm)。例4と同じ懸濁液を8mm×6mm×5mmの寸法を有するリングの形のステアタイト150kgに噴霧し、乾燥した。得られた被覆触媒は例4と同じ組成を有した。

20

【0056】

結果は活性組成物が担体に均一に被覆されたことを示す。層厚さは約100～200μmであった。更に流動床装置に沈積物が見出されなかった。

【0057】

例8(無水マレイン酸を製造するための一般的な担体リングでの単層触媒)

イソブタノール6.1m³を、緩衝液を有し、圧縮水により外部加熱することができ、窒素で不活性にされた、攪拌した8m³鋼/エナメル容器に入れた。三工程の羽根車攪拌機を始動後、イソブタノールを還流下に90に加熱した。この温度でスクリュウコンベアーにより五酸化バナジウム736kgの添加を開始した。約20分後に所望の量の約2/3の五酸化バナジウムを添加後に、105%リン酸900kgの搬送を開始し、この間に五酸化バナジウムの添加を継続した。ポンプを浄化するために、イソブタノール更に0.2m³を容器に供給した。反応混合物を引き続き還流下に約100～108に加熱し、これらの条件下で14時間放置した。熱い懸濁液を引き続き予め窒素で不活性にした圧力フィルターに導入し、加熱し、約100および絶対圧力0.35MPaまでのフィルターより高い圧力で濾過を実施した。100で窒素を連続的に導入し、同時に高さを調節できる中心に配置された攪拌機により攪拌することによりフィルターケーキを約30分間吹き込み乾燥した。吹き込み乾燥後、固形物を約155に加熱し、フィルターを絶対圧力15kPaに排気した(絶対圧力150ミリバール)。乾燥した触媒前駆物質中の残留イソプロパノール含量2質量%未満まで乾燥した。

30

【0058】

乾燥した粉末を引き続き長さ6.5m、内径0.9mおよび内部らせんを有する回転管中で空気中で2時間処理した。管の回転速度は0.4rpmであった。粉末を回転管に60kg/hの速度で供給した。管への空気流は100m³/hであった。回転管の外部で直接測定した5個の同じ長さの加熱帯域の温度は250、300、340、340および340であった。室温に冷却後、VPO前駆物質を黒鉛1質量%と緊密に混合し、ローラー圧縮機で圧縮した。圧縮材料中の400μm未満の粒度を有する微粒子を濾過し、圧縮行程に返送した。400μm以上の粒度を有する粗粒材料を黒鉛更に2質量%と混合し、タブレット器でタブレット化し、11Nの横方向の圧縮強さを有する、5×3×2.5mm(外径×高さ×中心ホールの直径)の中空シリンダーを生じた。必要な量の触媒前駆物質を得るために、連続バッチで処理した。

40

【0059】

50

得られた $5 \times 3 \times 2.5$ mm の中空シリンダー約 2.7 メートルトン を連続的にガス透過性コンベアベルト上の 9 ~ 10 cm の床高さで連続して接続された 2 つの同じベルト焼成装置からなり、全部で 8 個の焼成帯域を有するベルト焼成装置に搬送した。まず 1.4 メートルトン を最初にベルト焼成装置の運転パラメーターを設定するために使用した。これは均一な材料を形成しなかったので、以下で考慮されない。

【0060】

ベルト焼成装置を大気圧で運転した。焼成帯域 4 と 5 の間に封入された移行帯域が存在した。8 個の焼成帯域のそれぞれにガス循環を生じるためにファンが備えられていた。8 個の焼成帯域のそれぞれに所望の量の新鮮なガスが供給された。所望の大気圧を得るために、適当な量のガスを排出した。それぞれの焼成帯域で単位時間当たりの循環するガス量は単位時間当たりの供給または排出されるガスの量より大きい。それぞれ 2 つの連続する焼成帯域の間にそれぞれ 1 つの隔壁が存在し、隔壁は、ガス交換を減少するために、触媒前駆物質の流れの部分で開放されている。それぞれの焼成帯域の長さは 1.45 m であった。コンベアベルトの速度は焼成帯域当たり約 2 時間の所望の滞留時間を達成するように調節された。個々の帯域は表 1 に示されるように運転した。

10

【0061】

【表 1】

表 1 ベルト焼成装置の運転パラメーター

帯域	温度	供給される新鮮ガス
焼成帯域 1	250°C に加熱	空気
焼成帯域 2	250°C に保つ	空気
焼成帯域 3	250°C に保つ	空気
焼成帯域 4	310°C に加熱	空気
移行帯域	200°C に加熱	空気
焼成帯域 5	425°C に加熱	N ₂
焼成帯域 6	425°C に保つ	N ₂ /H ₂ O 蒸気 (1:1)
焼成帯域 7	425°C に保つ	N ₂ /H ₂ O 蒸気 (1:1)
焼成帯域 8	室温に冷却	N ₂

20

30

【0062】

この方法で約 1.3 メートルトンの完成した触媒を連続的に製造した。この触媒の代表的平均試料は以下のデータを有した。

バナジウムの平均酸化状態 (V_{ox}) : 4.15

平均 BET 表面積 (m² / g) : 25

横方向の圧縮強さ (LCS) : 9.4 N。

【0063】

焼成した前駆物質 150 kg を脱イオン水 3.8 l と混合した。モリブデンアセチルアセトネート 30.6 kg をこの懸濁液に添加した。懸濁液をボールミルで夜通し粉碎した (直径 35 mm を有する 6 個のボール、直径 30 mm を有する 5 個のボール、および直径 25 mm を有する 2 個のボール)。ポリ酢酸ビニル分散液 (Vinnapas dispersion LL 8550、固形分 50%) 300 g を引き続き添加した。混合物を更に 30 分粉碎した。懸濁液をガラス容器に移し、約 7.5 l にしたた。

40

【0064】

担体 (ステアタイトリング、3.7 mm × 2.7 mm × 2.05 mm (外径 × 高さ × 内径) の形状を有するアルミナグレス) 150 kg を、内径 500 mm および高さ 205 mm を有する案内リングを有する図 1 に示される流動床装置に入れた。3 時間にわたり懸濁液を担体リングに噴霧し、乾燥した。活性組成物の割合は 49.4 質量% であった (空气中

50

、400 で有機化合物を燃焼することにより決定した)。

【0065】

それら板29の下の、案内リングの底部縁部までの中心管(27)および支柱32の外壁をテフロン(厚さ5mm)で被覆した(例1と同様)。

【0066】

運転パラメーターは以下のとおりである。

流入空気温度：109

流出空気温度：66

懸濁液の供給速度：2.25 kg / 分

空気流：6000 m³ / h。

【0067】

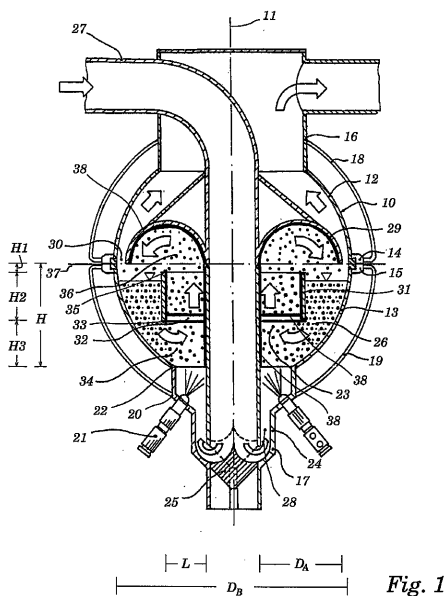
結果は活性組成物を担体に均一に被覆したことを示す。層厚さは600～750 μmであり、リング上で均一である。更に流動床装置にまたは中心管または支柱の外壁に沈積物が見出されなかった。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】触媒担体を被覆する本発明による流動床装置の縦断面図である。

【図1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP2004/010748
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J2/16 B01J8/18 F26B3/08 B01J37/02		
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 7 B01J F26B		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 40 06 935 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH, 8000 MUENCHEN, DE) 12 September 1991 (1991-09-12) cited in the application claims 1-5; figure 1	1-12
Y	US 2003/178514 A1 (MAKINO NOBUYASU ET AL) 25 September 2003 (2003-09-25) paragraph '0012! paragraph '0060! paragraph '0063! paragraph '0065! - paragraph '0066!; figure 2	1-12
A	US 4 740 390 A (KUELLING ET AL) 26 April 1988 (1988-04-26) column 4, line 61 - column 5, line 7	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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		*I* 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. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 17 February 2005		Date of mailing of the international search report 28/02/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cubas Alcaraz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010748

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 335 402 B1 (MIHAN SHAHRAM ET AL) 1 January 2002 (2002-01-01) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/010748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4006935 A1	12-09-1991	NONE	
US 2003178514 A1	25-09-2003	JP 2003280263 A EP 1351098 A2	02-10-2003 08-10-2003
US 4740390 A	26-04-1988	CH 666828 A5 AT 42221 T DE 3662842 D1 EP 0228633 A1 JP 1606840 C JP 2034652 B JP 62160125 A	31-08-1988 15-05-1989 24-05-1989 15-07-1987 13-06-1991 06-08-1990 16-07-1987
US 6335402 B1	01-01-2002	DE 19835467 A1 AU 5419299 A DE 59904475 D1 WO 0007716 A1 EP 1113870 A1 JP 2003504170 T	17-02-2000 28-02-2000 10-04-2003 17-02-2000 11-07-2001 04-02-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP/EP2004/010748

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	B01J2/16	B01J8/18 F26B3/08 B01J37/02
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 B01J F26B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 40 06 935 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH, 8000 MUENCHEN, DE) 12. September 1991 (1991-09-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5; Abbildung 1	1-12
Y	US 2003/178514 A1 (MAKINO NOBUYASU ET AL) 25. September 2003 (2003-09-25) Absatz '0012! Absatz '0060! Absatz '0063! Absatz '0065! - Absatz '0066!; Abbildung 2	1-12
A	US 4 740 390 A (KUELLING ET AL) 26. April 1988 (1988-04-26) Spalte 4, Zeile 61 - Spalte 5, Zeile 7 ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. Februar 2005		28/02/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Cubas Alcaraz, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010748

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 335 402 B1 (MIHAN SHAHRAM ET AL) 1. Januar 2002 (2002-01-01) Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4006935	A1	12-09-1991	KEINE	
US 2003178514	A1	25-09-2003	JP 2003280263 A EP 1351098 A2	02-10-2003 08-10-2003
US 4740390	A	26-04-1988	CH 666828 A5 AT 42221 T DE 3662842 D1 EP 0228633 A1 JP 1606840 C JP 2034652 B JP 62160125 A	31-08-1988 15-05-1989 24-05-1989 15-07-1987 13-06-1991 06-08-1990 16-07-1987
US 6335402	B1	01-01-2002	DE 19835467 A1 AU 5419299 A DE 59904475 D1 WO 0007716 A1 EP 1113870 A1 JP 2003504170 T	17-02-2000 28-02-2000 10-04-2003 17-02-2000 11-07-2001 04-02-2003

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74) 代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72) 発明者 ザームエル ネット
ドイツ連邦共和国 マンハイム 39 エル7

(72) 発明者 ヴォルフガング ルンメル
ドイツ連邦共和国 ケルン グロイエラー シュトラーセ 155

(72) 発明者 ゼバスティアン シュトルク
ドイツ連邦共和国 マンハイム ウーラントシュトラーセ 37アー

(72) 発明者 ユルゲン チュールケ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー ザンクト - クラーラ - クロスター - ヴェーク 23

(72) 発明者 フランク ロゾフスキー
ドイツ連邦共和国 マンハイム ブルクシュトラーセ 28

Fターム(参考) 4G004 BA02

4G070 AA01 AB10 BB32 BB37 CA06 CA07 CA17 CA30 CB03 CB05
CB10 DA02 DA21
4G169 AA03 AA08 BA04B BA15B BB14B BC06B BC10B BC26B BC54B CB14
CB15 DA06 FB07 FB57 FB79

【要約の続き】

する。本発明の装置において、中心管(27)の外壁に少なくとも部分的に付着を減少する被覆(38)が備えられている。有利な構成において、中心管(27)の壁と案内リング(31)の壁の間の距離(L)が第1開口(34)の開口の高さ(H3)より大きい。本発明は更に前記装置を使用して担持触媒を製造する方法に関する。