(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4768726号
(P4768726)

(45)発行日　平成23年9月7日(2011.9.7)　(24)登録日　平成23年6月24日(2011.6.24)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 8/02	***(2006.01)***	B01J	8/02	A
B01J 23/88	***(2006.01)***	B01J	23/88	Z

請求項の数 10　(全 11 頁)

(21)出願番号	特願2007-511930 (P2007-511930)
(86)(22)出願日	平成17年4月22日 (2005.4.22)
(65)公表番号	特表2007-536078 (P2007-536078A)
(43)公表日	平成19年12月13日 (2007.12.13)
(86)国際出願番号	PCT/EP2005/004351
(87)国際公開番号	WO2005/113123
(87)国際公開日	平成17年12月1日 (2005.12.1)
審査請求日	平成18年11月7日 (2006.11.7)
(31)優先権主張番号	102004023249.0
(32)優先日	平成16年5月7日 (2004.5.7)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号	60/568,699
(32)優先日	平成16年5月7日 (2004.5.7)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)復代理人　100157451
弁理士　河辺　幸代
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接触管束の接触管を構造的に充填する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

個々の接触管が、異なる成形体の組成物を有する少なくとも２個の部分を含み、かつ、該部分が多数の接触管の間で均一に設けられるように、成形体で多数の接触管を充填する方法において、その際、

（１）対応する成形体の組成物の均一の量を多数の包装物のそれぞれへ詰め込み、そして、該包装物の同じ数を、該多数の接触管のそれぞれ別々の個々の１つの部分に移すことによって、該多数の接触管中へ充填された、該異なる成形体の組成物を有する少なくとも２個の部分は得られ、

（２）成形体の組成物は、形状、活性材料の化学的組成、活性材料の物理的性質若しくは活性材料の質量比の１以上の手段において異なる、２以上の触媒成形体種類の混合物

又は

触媒成形体および希薄成形体の混合物

からなり、

（３）該それぞれの包装物中の量および組成物は、異なる触媒成形体種類の質量又は数によって決定され、

（４）該多数の接触管のそれぞれ別の個々の１つの部分に移されるべき該包装物の数は１～１０の整数であり、

（５）該多数の接触管は、１０～５０ｍｍの内部直径を有する少なくとも１０００の接触管の束を有し、

および
（６）該それぞれの包装物が５０ｇ～５ｋｇの成形体を含む、
個々の接触管が、異なる成形体の組成物を有する少なくとも２個の部分を含み、かつ、該部分が多数の接触管の間で均一に設けられるように、成形体で多数の接触管を充填する方法。
【請求項２】
該成形体が１～２０ｍｍの最も長い寸法を有する請求項１に記載の方法。
【請求項３】
該それぞれの接触管が異なる成形体の組成物を有する少なくとも３つの異なる該部分を含む請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
該接触管の内径Ｄと包装物に含まれる触媒成形体の最も長い寸法Ｌの比が２：１～２０：１である請求項１から３までのいずれか１項記載の方法。
【請求項５】
該成形体の組成物は、複合金属酸素を含むＭｏ－、Ｂｉ－およびＦｅ－を有する触媒成形体、並びに／または、複合金属酸素を含むＭｏ－およびＶ－を有する触媒成形体を含む請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
該包装物が、該接触管の全ての決められた部分に供給するための成形体の十分な量で詰め込まれている請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
該包装物が、手動で該接触管に移される請求項１～６の何れかに記載の方法。
【請求項８】
触媒充填機の方法によって、該触媒の包装物を該接触管に移す、請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
触媒充填機が包装物の量部分の収容能力に相当する貯蔵容器を有する請求項８記載の方法。
【請求項１０】
接触管当たり移される包装物の数が、１～５である請求項１から９までのいずれか１項記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は接触管束の個々の接触管を均一な方法で下から上に段階的に触媒成形体からなる互いに識別できる組成物で充填する、接触管束の接触管を構造的に充填する方法に関する。
【０００２】
管束反応器（反応容器に含まれる接触管の束を有する反応器）の多くの場合に垂直に配置された管に存在する触媒固定床に接触して不均一接触気相反応を実施する方法がこのために必要な管束反応器と同様に知られている（例えばドイツ特許第４４３１９４９号、欧州特許第７００７１４号参照）。これらは吸熱気相反応または発熱気相反応であってもよい。両方の場合に反応混合物を、管束反応器のいわゆる接触管に存在する触媒固定床を通過させ、触媒表面に反応物質が滞留する時間の間に反応物質が部分的にまたは完全に反応する。接触管内の反応温度は、エネルギーを反応装置に導入するかまたは反応装置からエネルギーを除去するために、液状熱媒体（熱交換手段）を容器に収容された管束の接触管の周りを通過することにより調節される。その際熱媒体および反応ガス混合物が管束反応器を順流でまたは向流で通過することができる。
【０００３】
その際熱交換手段を簡単なやり方で実質的に直接接触管に対して縦方向に供給する可能

性のほかに、この縦方向の供給を反応容器全体にわたり実現できるか、または連続する偏向板により反応容器内部でこの縦方向の流れに重ねることができ、偏向板は横断面の部分を離れ、接触管に沿って配置され、管束の縦断面に熱媒体のメアンダー状の流れが生じる（例えばドイツ特許第４４３１９４９号、欧州特許第７００７１４号、ドイツ特許第２８３０７６５号、ドイツ特許第２２０１５２８号、ドイツ特許第２２３１５５７号およびドイツ特許第２３１０５１７号参照）。

【０００４】

必要により、実質的に空間で互いに分離される熱媒体を、接触管の周りに、管に沿って種々の位置に配置された管部分に通過することができる。特定の熱媒体が延びる管部分は一般に分離反応帯域を表す。この多帯域管束反応器の１つの有利な変形は、例えばドイツ特許第２８３０７６５号、ドイツ特許第２５１３４０５号、米国特許第３１４７０８４号、ドイツ特許第２２０１５２８号、欧州特許第３８３２２４号、およびドイツ特許第２９０３５８２号に記載される２帯域管束反応器である。

【０００５】

適当な熱媒体は例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよび／または硝酸ナトリウムのような塩の溶融物、ナトリウム、水銀および種々の金属の合金のような低溶融金属、イオン液（少なくとも１種の反対に荷電されたイオンが少なくとも１種の炭素原子を有するイオン液）であるが、水または高沸点有機溶剤（例えばＤｉｐｈｙｌとジメチルフタレートの混合物）のような一般的な液体も該当する。

【０００６】

接触管は一般にフェライト鋼またはステンレス鋼から形成され、しばしば数ｍｍ、例えば１～３ｍｍの壁厚を有する。その直径は一般に数ｃｍ、例えば１０～５０ｍｍ、しばしば２０～３０ｍｍである。管の長さは通常は数ｍの範囲である（接触管の長さは典型的に１～８ｍ、しばしば２～６ｍ、しばしば２～４ｍである）。容器に収容される接触管（作業管）の数は作業の観点から有利に少なくとも１０００、しばしば少なくとも３０００または５０００、しばしば少なくとも１００００である。反応器容器に収容される接触管の数はしばしば１５０００～３００００または４００００または５００００である。５００００より多くの接触管を有する管束反応器は排除する傾向にある。接触管は通常は容器内に実質的に均一に分配され、最も近い隣の接触管の中心内部軸の間の距離（接触管距離）が２５～５５ｍｍ、しばしば３５～４５ｍｍであるように有利に分配される（例えば欧州特許第４６８２９０号参照）。

【０００７】

一般に管束反応器の少なくとも一部の接触管（作業管）は作業の観点から有利に全体の長さにわたり均一であり（製造の精度の限界内で）、すなわちその内径、壁厚および長さが狭い許容誤差内で同じである（ＷＯ０３／０５９８５７号参照）。

【０００８】

前記の必要な特性は、管束反応器の最適な、実質的に問題のない運転を保証するために、しばしば均一に製造された接触管への触媒成形体の充填に該当する（例えばＷＯ０３／０５７６５３号参照）。特に管束反応器で実施される反応の最適な収率および選択率を達成するために、有利に反応器のすべての作業管が触媒床でできるだけ均一に充填されることが重要である。

【０００９】

作業管と例えば欧州特許第８７３７８３号に記載されるサーモ管は区別される。作業管は実施すべき化学反応を実際に行う接触管であるが、サーモ管は第１に接触管で反応温度を監視し、調節するために使用する。この目的のために、サーモ管は一般に触媒の固定床のほかに、中心に配置された熱電対の覆いを有し、覆いは温度センサーのみが備えられ、サーモ管を縦方向に進行する。一般に管束反応器のサーモ管の数は作業管の数よりきわめて少ない。サーモ管の数は一般に２０以下である。

【００１０】

前記のことは特に管束反応器で行われ、この間にかなり多くの量の熱が放出する、少な

くとも１種の有機化合物の不均一接触気相部分酸化に該当する。

【００１１】

記載できる例はプロペンのアクロレインおよび／またはアクリル酸への変換（例えばドイツ特許第２３５１１５１号参照）、ｔ－ブタノール、イソブテン、イソブタン、イソブチルアルデヒド、またはｔ－ブタノールのメチルエーテルのメタクロレインおよび／またはメタクリル酸への変換（例えばドイツ特許第２５２６２３８号、欧州特許第９２０９７号、欧州特許第５８９２７号、ドイツ特許第４１３２２６３号、ドイツ特許第４１３２６８４号、およびドイツ特許第４０２２２１２号参照）、アクロレインのアクリル酸への変換、メタクロレインのメタクリル酸への変換（例えばドイツ特許第２５２６２３８号）、ｏ－キシレンまたはナフタレンの無水フタル酸への変換（例えばドイツ特許第５２２８７１号参照）およびブタジエンの無水マレイン酸への変換（例えばドイツ特許第２１０６７９６号およびドイツ特許第１６２４９２１号）、ｎ－ブタンの無水マレイン酸への変換（例えば英国特許第１４６４１９８号および英国特許第１２９２３５４号）、インダンの例えばアントラキノンへの変換（例えばドイツ特許第２０２５４３０号）、エチレンのエチレンオキシドへのまたはプロピレンのプロピレンオキシドへの変換（例えばドイツ特許第１２５４１３７号、ドイツ特許第２１５９３４６号、欧州特許第３７２９７２号、ＷＯ８９／０７１０号、ドイツ特許第４３１１６０８号）、プロピレンおよび／またはアクロレインのアクリロニトリルへの変換（例えばドイツ特許第２３５１１５１号）、イソブテンおよび／またはメタクロレインのメタクリロニトリルへの変換（すなわち部分酸化の用語は本発明の目的のために、部分的アンモ酸化、すなわちアンモニアの存在での部分酸化を含む）、炭化水素の酸化による脱水素（例えばドイツ特許第２３５１１５１号）、プロパンのアクリロニトリルまたはアクロレインおよび／またはアクリル酸への変換（例えばドイツ特許第１０１０３１２９７号、欧州特許第１０９０６８４号、欧州特許第６０８８３８号、ドイツ特許第１００４６６７２号、欧州特許第５２９８５３号、ＷＯ０１／９６２７０号およびドイツ特許第１００２８５８２号等参照）である。

【００１２】

管束反応器および管形反応器に配置された触媒の固定床上で不均一接触気相反応を実施するために使用される触媒は一般に種々の形状の成形体を製造するために成形できる活性材料である（触媒成形体と呼ばれる）。これらの成形体の例は球、ペレット、押出品、リング、らせん、角錐、円筒、プリズム、立方形、立方体等である。

【００１３】

成形体は最も簡単な場合は触媒活性材料のみからなり、前記材料は場合により不活性材料で希釈されてもよい。これらの成形体は一般に全活性触媒と呼ばれる。

【００１４】

全活性触媒の場合は、成形は、例えば触媒活性粉末（例えば粉末状活性多成分酸化物組成物）を圧縮し、所望の触媒形状を製造する（例えばタブレット形成、焼結、スクリュー押出またはラム押出により）ことにより行うことができる。

【００１５】

選択的に、触媒不活性材料（不活性材料）を活性材料で被覆することにより成形を達成できる。全活性触媒成形体と同様に、この不活性担体は規則的なまたは不規則的な形状を有することができる。最も簡単な場合は、例えば不活性担体の表面を、液体結合剤を使用して湿らせ、引き続き粉末状活性材料を湿らせた表面に塗布し、結合剤が表面に付着することにより被覆を行うことができる。得られた触媒は被覆触媒と呼ばれる。

【００１６】

多くの不均一接触気相反応に適した不活性担体は多孔質または非孔質酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化珪素または珪酸塩、例えば珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウム（例えばタイプＣ２２０ＣｅｒａｍＴｅｃのステアタイト）およびステンレス鋼またはアルミニウムのような金属である。

【００１７】

幾何学的不活性(本発明の範囲で、不活性は一般に反応ガス混合物が反応条件下で希薄

な成形体のみを含有する充填物を通過する場合に、反応物質の変換率が５モル％以下、一般に２モル％以下であることを意味する)担体に活性材料を被覆する代わりに、担体は多くの場合に触媒活性物質の溶液を含浸させ、引き続き溶剤を蒸発することもできる。この方法から生じる触媒成形体は一般に担持されたまたは含浸された触媒と呼ばれる。

【００１８】

触媒成形体の最も長い直径（触媒成形体表面の２点間の最も長い可能な直接接触する線）は一般に１～２０ｍｍ、しばしば２～１５ｍｍ、しばしば３または４～１０または８または６ｍｍである。リングの場合は壁厚は一般に０．５～６ｍｍ、しばしば１～４または３または２ｍｍである。

【００１９】

使用される活性材料は特にしばしば貴金属（例えばＡｇ）または１種または１種より多くの他の元素といっしょに酸化物を含有する酸化物材料（多元素酸化物材料、例えば多金属酸化物材料）である。

【００２０】

管束反応器の管に存在する触媒の固定床上のきわめて少ない不均一接触気相反応においてのみ触媒の固定床は個々の接触管に沿って均一であり、接触管を完全に充填する触媒成形体の１つの床からなる。

【００２１】

むしろ大部分の場合に接触管充填物は互いの上に配置された触媒充填物の多種の部分からなる。それぞれの個々の床部分は触媒成形体の均一床からなる。しかしその組成は一般に１つの床部分から次の床部分に移行する場合に突然変化する。これは接触管中の構造化された充填物（または床）とも呼ばれる。

【００２２】

これらの接触管中の構造化された充填物の例は、特に欧州特許第９７９８１３号、欧州特許第９００７４号、欧州特許第４５６８３７号、欧州特許第１１０６５９８号、米国特許第５１９８５８１号および米国特許第４２０３９０３号に記載されている。

【００２３】

最も簡単な場合は、反応管中の触媒充填物の２つの異なる部分が、１種類の活性材料を有する触媒成形体が、活性材料を有しない、異なる割合の不活性成形体で希釈された（希釈成形体として知られている、最も簡単な場合は不活性担体であってもよいが、金属から形成される成形体であってもよい）点でのみ互いに異なっていてもよい。この希釈成形体は触媒成形体として同じ形状または異なる形状（その可能な最も長い寸法範囲は一般に触媒成形体の場合と同じ限界に支配される）を有することができる。接触管に沿って連続して、それぞれの場合に実施される気相反応の要求に個々に適合した、異なる希薄の程度を有する触媒充填物の部分を配置することにより多くの種類の希薄形状物（希薄構造物）を製造することができる。多くの場合に希薄構造物は反応ガス混合物の流動方向に希薄の程度が減少する（すなわち流動方向で比体積活性材料が増加し、反応物質濃度が高い所で比体積活性が低く、逆の場合も同じである）ように選択される。しかし必要により反対または完全に異なる希薄形状物（活性構造化）を選択することもできる。最も簡単な場合は、接触管中の構造化充填物は、（希薄成形体で希釈されていてもよい）活性材料を有する触媒成形体からなる触媒充填物の部分が例えば接触管の底部に配置され、その上に希薄成形体のみからなる触媒充填物の部分が存在する（希薄成形体のみからなるこれらの充填物の部分はこれ以後触媒成形体からなる充填物の部分と呼ぶ）ように存在してもよい。活性材料を有する同じ触媒成形体から形成される充填物の２つの部分を希薄成形体のみからなる部分により中断することもできる。

【００２４】

もちろん接触管中の充填物の部分に存在する活性材料を有する２種以上の異なる触媒成形体の部分に沿って変化しない混合物により活性構造化を生じることもできる。この場合に触媒成形体は形状のみが異なるかまたは活性材料の化学的組成のみが異なるかまたは活性材料の物理的組成が異なる（例えば細孔分布、比表面積等）かまたは不活性希薄成形体

に塗布される活性材料の質量比のみが異なってもよい。しかし触媒成形体は前記の相違する特徴の２個以上または全部が異なってもよい。更に触媒成形体は希薄触媒成形体を含むことができる。活性構造化の代わりに接触管の充填物は選択的構造化を有してもよい。選択的構造化は気相反応が引き続く反応として生じ、個々の活性材料が要求に合ったやり方で種々の引き続く反応工程に触媒作用できる場合が特に有利である。

【００２５】

全体として、接触管中の部分に（下から上に）構造化された充填物の場合に、反応管中の均一に充填された部分は１種のみの触媒成形体からなるかまたは１種のみの希薄成形体のみからなるかまたは触媒成形体の混合物からなるかまたは触媒成形体と希薄成形体の混合物からなるかまたは種々の希薄成形体の混合物であってもよい特定の組成の触媒成形体を表す。

【００２６】

構造化されたやり方で充填された接触管は定義により少なくとも２個、しばしば３または４個、しばしば５または６個、または７または８～１０またはそれ以上の充填物の部分を有し、充填物は含まれる触媒成形体の組成がその種類および／または量に関して異なり、すなわち一般に同じでない。

【００２７】

この構造化されたやり方で充填される接触管の均一な充填は、第１に、接触管部分に沿って変動しない触媒成形体の同じ組成物が相当する接触管部分に存在することだけが必要である。しかし第２に触媒成形体の同じ量の同じ組成物が相当する接触管部分に存在することが必要である。

【００２８】

多数（１００００以上）の接触管（作業管）の場合にこの目的を達成するために、触媒成形体のそれぞれの組成物の測定した部分を組成物を有する貯蔵容器からそれぞれの接触管に導入する技術水準の触媒充填装置が使用された（例えばドイツ特許第１９９３４３２４号、ＷＯ９８／１４３９２号および米国特許第４４０２６４３号参照）。ここで探求された主な種類のパラメーターは導入の均一な速度（すなわち充填の間に単位時間当たり導入されるそれぞれの触媒成形体組成物のきわめて一定の量）である。導入速度および導入時間を有する組成物が導入される部分および充填される部分の寸法を決定する。

【００２９】

しかし技術水準の方法は種々の欠点を有する。第１に導入速度が時間にわたり完全に十分に一定でなく、導入される部分のずれが生じる。これは特に導入される成形体が横に配置され、時折充填装置の成形体出口を部分的に閉塞することによる。触媒成形体の個々の組成物が１個より多い種類の成形体からなる場合は、貯蔵容器で部分的脱混合が起こり、これが最終的に種々の接触管中の相当する充填物の部分に比べてある程度の組成物の変動を生じる。個々の接触管中の充填物の１つの、同じ部分内で、充填物の部分に沿って組成物の変動が生じる。更に達成される充填物の速度がしばしば十分でない。充填物の速度は製造、すなわち気相反応が接触管の充填の間に中断されるので特に重要である。

【００３０】

従って本発明の課題は、構造化された方法で接触管の束の接触管を充填する改良された方法を提供することである。

【００３１】

接触管の束の個々の接触管を均一な方法で下から上に断面で触媒成形体の異なる組成で充填する、構造化された方法で接触管の束の接触管を充填する方法が見出され、まず触媒成形体の適当な組成物の均一な部分を形成し、前記部分を包装材料で包囲することにより触媒成形体の組成物の均一な量が充填された包みを製造し、多数の包みをそれぞれの個々の接触管に移すことにより、接触管中の充填物の特定の部分を製造することを特徴とする。１つの接触管に移される包みのこの数は一般に１以上である。

【００３２】

本発明により前記部分の均一性間隔は一般に（すべての均一に製造される部分の数平均

にもとづく）±１質量％未満または０．３質量％未満または０．１質量％未満であり、好ましい場合は０．０１質量％未満である。この相対的均一性間隔が小さいほど、ここの包みに存在する部分が大きい。

【００３３】

本発明の方法は一般に最も長い直径Ｌが反応管の内径Ｄより（かなり）小さい触媒成形体に適用できる。しかしこの直径と同じ程度の大きさの直径も一般的である。Ｄ／Ｌ比はしばしば２：１または３：１～２０：１または４：１～１０：１である。

【００３４】

触媒成形体で充填された包みに存在する量は有利に５０ｇ～５ｋｇであり、充填物の部分の所望の長さに適合し、適当な形状の透明な管中の注入試験で予め決定される。１つの部分の量はしばしば１００ｇ～３ｋｇであり、しばしば２００ｇまたは３００ｇ～２ｋｇであり、すなわち量は例えば４００ｇ、６００ｇ、８００ｇ、１０００ｇ、１２００ｇ、１４００ｇ、１６００ｇおよび１８００ｇ等であってもよい。これは一般にｌまたはｍｌでの数的に類似の充填物体積（すなわち２５または５０ｍｌ～５または１０ｌの範囲）に相当する。

【００３５】

本発明により、包みの量はきわめて有利に包みを反応管に移した場合に、管中の充填物のすべての所望の部分を生じる量である。しかし充填物部分の増加した均一性を達成するために、１つの部分に相当する量は充填物の所望の部分の製造が１より多い（しばしば２～１０、しばしば２～５）移される包みを必要とする量であってもよい。

【００３６】

包装は紙袋、他の材料から製造される袋、大袋、箱、缶、コンパートメント、バケツ、枠箱、かご、ドラム缶、ビン等であってもよい。包装材料として、活性材料に依存して、紙、厚紙、木材、ガラス、セラミック材料、金属（シートおよびホイル）、プラスチック、フォーム等を使用できる。包装手段および包装方法の選択は活性材料の種類だけでなく、包装後に期待される、例えば保存中の、外部の影響の種類に依存する。例えば耐熱性、衝撃安定性、光不透過性、空気不透過性、水蒸気不透過性等が要求される。

【００３７】

例えば減圧下で包装した触媒成形体密閉し、特に簡単に包みを積層できる収縮フィルムを使用して前記部分を包装することが有利である。例えば包装材料が揮発性可塑剤または残留モノマーのような異種物質を排出し、包みの保存中に存在し、触媒活性表面を閉塞することにより、包装材料が触媒の特性に不利に作用しないことが保証されるように一般に注意しなければならない。

【００３８】

本発明により、特に活性材料が多元素酸化物、例えば多金属酸化物である場合に、透明ポリエチレン（高密度、低密度または中密度）が特に有利な包装材料である。２５℃で１．０ｇ／ｍ^{2}／ｄ^{1}（ｄ＝日）以下である包装の水分（水蒸気）透過性が一般に有利である。この目的のために、例えばアルミニウム被覆袋または液晶ポリエステルフィルムからなる袋を使用できる。有利な手段は袋であり、特にプラスチック（例えばポリエチレン）から製造され、気密に溶接して閉鎖できる場合が有利である。

【００３９】

均一な量の触媒成形体の組成物が充填され、本発明により使用される包みの製造は該当する充填工程の前に包装装置によりきわめて効率よく、速い速度で行うことができる。分配装置が本発明の方法に特に有利である。この包装装置の組み合わせの場合に、包装品は分配のために製造された形で存在する（たとえばロールの形で用意されたフィルムから包装品自体を製造する包装装置が頻繁に使用されているにもかかわらず）。包装装置は基本的部材として、充填される材料を部品の質量または数により分配する配量装置、実際に充填する装置および例えばひねる、回転する、折る、付着して接合する、溶接することにより、溝／ばね原理によりまたはファスナーと取り付けにより包装品をゆるくから強固にまで閉鎖する閉鎖装置からなる

本発明により導入される触媒成形体の組成物が１より多い種類の成形体を有する場合は、組成物の均一な部分の本発明による製造は有利に以下のように行う。

【００４０】

まずそれぞれの種類の成形体を大量に、できるだけ大きな均一性を有して製造する。

【００４１】

引き続きそれぞれの種類の成形体の均一な部分を部品の質量または数により個々の種類の成形体のために用意された配量装置を使用して連続的に製造し、個々の種類の成形体のために用意されたコンベアベルトに入れる。個々のコンベアベルトは個々の種類の成形体の均一な部分を適当な速度で搬送する。コンベアベルトはその端部で一緒になり、所望の量の個々の種類の成形体を包みに排出する。これにより包みの内容物が量および組成に関して区別できない包みが製造される。

【００４２】

接触管の充填は簡単なやり方で、接触管の寸法および充填物部分の所望の長さから予め計算した、および相当する形状の透明な反応管での注入試験で測定した数の包みを移すことにより行うことができ、触媒成形体の組成物が充填された包みをそれぞれの接触管に移す。本発明の方法において、個々の包みに包装される量は個々の接触管に導入される量より常に少ないかまたは等しい。同じ数の包みをそれぞれの接触管に移す場合がしばしば存在する。本発明により接触管に移す数は有利に整数である。充填物部分のために用意されたそれぞれの包みは同じ組成および量を有するので、種々の接触管上で特に均一である充填物部分がこうして本発明により短い時間で製造できる。

【００４３】

接触管に包みを移す最も簡単な方法は手による。しかしきわめて均一なかさ密度を得るように接触管に包みを移すためには、ドイツ特許第１９９３４３２４号に記載されるばら材料を管に充填する装置により移動を行うこともできる。この装置は特定の数の分配管を有し、分配管は充填される接触管に同時におろすことができる。この装置は分配管当たり１つの貯蔵容器を有し、貯蔵容器は注入口および搬送シュートによりそれぞれの分配管に接続されている。個々の運転可能な配量帯域により、それぞれの貯蔵容器から搬送シュートに排出されるばら座量の流れは接触管に導入する所望の速度のに制限される。本発明により充填される包みをそれぞれの接触管に直接移す代わりに、包みを消費により連続して前記充填装置のそれぞれの貯蔵容器により（貯蔵容器の容量は有利に１つの包みの含量または１または２個の包みの含量に相当する）それぞれの接触管にきわめて均一な搬送速度で移すことができる。貯蔵容器は任意の時点で充填される触媒成形体の多くの量の組成物を含有しないので、これは当然貯蔵容器中の成形体の脱混合を阻止し、導入速度の安定性がきわめて均一なかさ密度を生じる。典型的な搬送速度は毎分成形体５００個から毎分成形体４００００個であってもよい。

【００４４】

特に有利な充填装置は互いに接続され、本発明の方法の連続的実施を実質的に可能にする貯蔵容器のカスケードを有する。

【００４５】

この配置でのそれぞれの貯蔵容器の上に第２の貯蔵容器が存在し、この容器は下にある貯蔵容器の内容物が完全に排出される前に１つの包みに相当する部分を充填することができる。

【００４６】

互いに上に配置された貯蔵容器は種々の分配管に接続することができる。

【００４７】

本発明の方法は、例えば包みに存在する触媒成形体の活性材料がＭｏ、ＢｉおよびＦＥを含有する多金属酸化物（例えばドイツ特許第４４４２３４６号の一般式ＩＩの酸化物）および／またはＭｏおよびＶを含有する多金属酸化物（例えばドイツ特許第４４４２３４６号の一般式Ｉの酸化物）である場合に適している。しかし包みに存在する触媒成形体の活性材料がＶおよびＰを含有する多金属酸化物（例えば欧州特許第３０２５０９号、例え

ば無水マレイン酸の製造のための）またはＶおよびＣｓを含有する多金属酸化物（例えば欧州特許第１０８４１１５号、欧州特許第１１１７４８４号、または欧州特許第１３１４６７号、例えば無水フタル酸の製造のための）またはＭｏおよびＰを含有する多金属酸化物（例えばドイツ特許第４３２９９０７号、例えばメタクリル酸の製造のための）である場合も適している。

【００４８】

本発明に関して勧められる方法は、プロペンおよび／またはアクロレインのアクリル酸への不均一接触部分酸化のための刊行物、欧州特許第７０００８９３号、欧州特許第７００７１４号、ドイツ特許第１０３３７７８８号、ドイツ特許第１０３１３２１０号、ドイツ特許第１０３１３２１４号、ドイツ特許第１０３１３２１３号、ドイツ特許第１０３１３２１２号、ドイツ特許第１０３１３２１１号、ドイツ特許第１０３１３２０８号、ドイツ特許第１０３１３２０９号に勧められる構造化された接触管充填物を接触管の部分に充填するために特に有用である。使用される包装材料は水蒸気を極めて透過し、気密な方法で閉鎖される包装材料であるべきである。特開平１５－１０６９５号の勧めはこの目的を追求できる。必要な場合はドイツ特許第１０３３７９９８号で勧められる充填助剤を使用できる。これは本発明の範囲で引用された技術水準で勧められる充填手段に該当する。

【００４９】

本発明の方法は、本発明の方法を使用して達成できる充填物均一性の高い程度に関しておよび本発明の方法を使用して実現できる同じ充填均一性と組み合わせた高い充填速度にかんして優れている。両方とも部分の配分と充填が空間および時間的に互いに分離される事実に少なくない程度で依存する。本発明の方法を使用する場合の充填物の均一な部分の長さは典型的に２０ｃｍ～８００ｃｍ、しばしば５０ｃｍ～２００ｃｍである。

【００５０】

本発明により、特定の色を有する触媒成形体の同じ組成物を含有する包みを用意することが特に有利である。充填物の所望の部分を製造するために包みを個々の反応管に移した後に、それぞれの反応管を引き続き有利にこの工程が終了したことを示すために同じ色のキャップで閉鎖することができる。これは反応管が１回より多く触媒成形体の１つの同じ組成物で充填されることを回避するきわめて簡単なやり方を構成する。選択的に、反応管の充填高さを測定棒により調べることができる。

【００５１】

実施例および比較例

Ａ）ドイツ特許第１００４６９５７号の例１に記載される方法を使用して、５ｍｍ×３ｍｍ×２ｍｍ（外径×長さ×内径）の形状を有する完全活性触媒リング７０ｋｇを製造した。

【００５２】

活性材料の化学量論は以下のとおりであった。

$[B_2W_2O_9 \times 2WO_3]_{0.5} \times [Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x]_1$

完全活性触媒リング７０ｋｇを、７ｍｍ×７ｍｍ×４ｍｍの形状を有するステアタイトリング３０ｋｇと均一に混合し、内径３５ｍｍの長さ６ｍの透明なプラスチック管に、ドイツ特許第１９９３４３２４号に記載される触媒充填装置を使用して、プラスチック管が完全に充填するまでこの混合物を充填させた。この充填法において、すべての均一な混合物を貯蔵容器に配置し、プラスチック管をこれから充填した。

【００５３】

この方法で充填されたプラスチック管の目による検査は多くの充填高さで不均一な帯域を示した。

【００５４】

Ｂ）完全活性触媒リング７０ｋｇおよびＡ）からのステアタイトリング３０ｋｇをポリエチレンの袋に導入した。これらの充填したポリエチレン袋５５個を連続してＡ）と同じ触媒充填装置の貯蔵容器に移し、Ａ）と同じ充填速度で触媒充填装置によりＡ）と同じプ

ラスチック管に移した。

【００５５】

この方法で充填されたプラスチック管の目による検査は不均一な帯域を示さなかった。

【００５６】

Ｃ）Ａ）からの完全活性触媒リング（形状５ｍｍ×３ｍｍ×２ｍｍ）および同じ形状（５ｍｍ×３ｍｍ×２ｍｍ）のステアタイトリングを使用して、完全活性触媒リング３５７ｇ／ステアタイトリング１５３ｇの組成物Ｉの部分を包装装置を使用してポリエチレン袋に充填した（包みＩ）。充填した組成物Ｉの全量は５．６８５メートルトンであった。

【００５７】

更にＡからの完全活性触媒リングのみからなる組成物ＩＩ　８３５ｇの部分をポリエチレン袋に充填した（包みＩＩ）。充填した組成物ＩＩの全量は９．３０８メートルトンであった。

【００５８】

フェライト鋼から形成され、内径２５．４ｍｍ（壁厚２ｍｍ）および長さ３．２０ｍを有する１１１４８個の接触管を、ドイツ特許第１９９３４３２４号に記載される触媒充填装置を使用して最初に１つの包みＩＩをすべての管に、引き続き１つの包みＩをすべての管に連続して移すことにより充填した。個々の管の充填時間の均一な間隔は時間平均に対して±５秒未満であった。平均充填時間は４５秒であった。空気供給量３０００Ｎｌ／ｌ・ｈでの２００個のランダムに選択した個々の充填管での圧力低下測定は±３％未満の数平均圧力低下に関する均一性間隔を生じた。

【００５９】

充填した管はプロペンのアクロレインへの部分酸化に適している。ＷＯ０３／０５７６５３号により勧められる均一性を改良する再充填は必要でなかった。

【００６０】

２００４年５月７日出願の米国特許６０／５６８６９９号は引用により本発明に含まれる。前記思想に関して本発明の多くの変更および変形が可能である。従って本発明は付随するクレームの範囲で、ここに具体的に記載されるもの以外の方法で実施できることが推測できる。

フロントページの続き

(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
(72)発明者 マーティン ディーテルレ
ドイツ連邦共和国 マンハイム シュタミッツシュトラーセ １９
(72)発明者 クヌート エーガー
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ ドナースベルクシュトラーセ １
(72)発明者 クラウス ヨアヒム ミュラー－エンゲル
ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー バーンホーフシュトラーセ ５４
(72)発明者 ウルリヒ ハモン
ドイツ連邦共和国 マンハイム カルミートシュトラーセ ８
(72)発明者 フォルカー シュリープハーケ
ドイツ連邦共和国 シファーシュタット カイザー－コンラート－シュトラーセ ２９

審査官 三崎 仁

(56)参考文献 特開２００３－００１０９４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０２３１０９０７（ＵＳ，Ａ）
特表平０７－５０８４６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５２４６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１９７５３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１４４１２５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２９６３３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J8/00-8/46
B01J21/00-38/74