

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は（メタ）アクリル酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、工業化されている、気相酸化反応に用いられる触媒は、プラントの定期修理等の関係である一定の期間使用されることが前提となっている。使用期間の過ぎた触媒は反応管より抜き出され、新しく製造された触媒と交換される。抜き出された触媒や使用された反応管には、反応ガス中に含まれる不純物等による被毒や炭化物の付着が認められる。これらは、触媒使用期間内における反応成績低下や圧力損失上昇の原因となっている。このような事情を背景として、例えば以下の各種提案がなされている。

[0003] 特許文献1には、処理剤を反応管内の触媒層の上部または反応器の上管板の上部に配置し、前段反応層で生成した触媒阻害物質の後段触媒への付着を抑制する技術が記載されている。特許文献2には、前段触媒層と後段触媒層との間に不活性物質を充填して不活性物質層を設け、前段反応層からの反応ガスが通過する際に、反応ガス中に含まれる不純物を除去し、後段触媒層の触媒性能が劣化することを防止する技術が記載されている。特許文献3には、モリブデン化合物を被覆させた不活性担体を使用する技術が記載されている。しかし、該技術は、効果はあるものの反応成績が十分とは言えず、製造コストが上昇する課題があり、更なる改良が求められている。さらに、特許文献4には、酸化反応時のホットスポットの発生を回避し、触媒の選択性や寿命を改善することを目的として、触媒と不活性物質を混合して用いることが記載されている。また、特許文献5には、触媒層の入口部分に不活性物質または予熱層充填物を充填し、反応ガスを冷却または予熱することや、触媒層の出口部分に不活性物質を充填し、空筒でのガス滞在時間を短くして逐次反応を抑制することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2008-24644号公報
特許文献2：特開平11-130722号公報
特許文献3：特開2010-90116号公報
特許文献4：特公昭53-030688号公報
特許文献5：特開昭63-216835号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、前記特許文献に記載された技術を用いて（メタ）アクリル酸の製造を行う場合、炭化物が副生し、また、十分な（メタ）アクリル酸収率が得られないため、更なる改良が求められている。
- [0006] 本発明は、炭化物の生成を抑制でき、（メタ）アクリル酸の収率を向上させることができる（メタ）アクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明に係る（メタ）アクリル酸の製造方法は、充填材を含む充填材層と、少なくともモリブデン及びバナジウムを含む触媒を含む触媒層と、を備える固定床反応器を用いて、（メタ）アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して（メタ）アクリル酸を製造する方法であって、前記充填材が、前記気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された使用済みの充填材を含み、前記充填材層中には前記触媒が、該充填材全量に対して0.001～0.15質量％存在している。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、炭化物の生成を抑制でき、（メタ）アクリル酸の収率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例における触媒存在率と、触媒中の炭素量および連続運転後の収率との関係を示すグラフである。

[図2]実施例における触媒存在率と、反応温度300℃までの運転時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に係る（メタ）アクリル酸の製造方法は、充填材を含む充填材層と、少なくともモリブデン及びバナジウムを含む触媒を含む触媒層と、を備える固定床反応器を用いて、（メタ）アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して（メタ）アクリル酸を製造する方法であって、前記充填材が、前記気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された使用済みの充填材を含み、前記充填材層中には前記触媒が、該充填材全量に対して0.001～0.15質量％存在している。

[0011] 本発明者等は、気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された使用済みの充填材を充填材層で再使用するにあたり、触媒成分の付着した充填材を充填材層に使用し、反応成績の向上確認のための寿命検討をした。その結果、充填材層中の充填材全量に対する触媒の存在量（以下、触媒存在率とも示す）が0.15質量％を超えていると、0.15質量％以下である場合と比較して、反応成績が低下することを見出した。触媒存在率が0.15質量％を超えていると、炭化物が生成し、触媒性能が低下する。一方、触媒存在率が0.001～0.15質量％の範囲内であると、反応管や触媒に付着する炭化物の生成を抑制でき、反応成績を向上させることができることを見出し、本発明に至った。

[0012] 充填材層中に触媒が存在する状態で反応することで、反応管や触媒へ付着する炭化物の生成を抑制できる理由は明らかではない。しかしながら、原料ガス中に含まれるごく微量の炭化物の前駆体が、充填材層において、適量の触媒と接触することにより、その後の触媒層における炭化物生成が抑制されると考えられる。なお、触媒存在率が0.001質量％未満の場合、後述するように洗浄コストも増大する。

[0013] 炭化物の生成を抑制することによる（メタ）アクリル酸収率の更なる向上と洗浄コストの観点から、触媒存在率は、0.001～0.1質量％が好ましく、0.001～0.05質量％がより好ましい。なお、前記触媒が充填時に粉化または割れること等により、その一部が充填材層中の充填材の隙間に移動する場合がある。充填材層に存在する触媒は充填材に付着しているか否かに関わらず、前記炭素物の生成を抑制する効果がある。したがって、触媒存在率を算出する際の触媒質量は、この充填材層中に移動し、充填材の隙間に存在する触媒を含め、存在形態によらず充填材層中に存在する触媒の合計質量である。また、「充填材全量」とは、付着している触媒を含まない充填材自体の全体の質量を示す。また、充填材の隙間に触媒が存在せず、触媒の付着した充填材と、触媒の付着していない充填材との混合物を用いる場合には、触媒存在率は平均値で示される値である。即ち、この場合触媒存在率は、該混合物中の充填材全量に対する、触媒の付着した充填材に付着している触媒の量の割合で示される値である。

[0014] 充填材の隙間に存在する触媒は、炭化物の生成を抑制する効果を持っているが、同時に反応ガスの通り道を塞ぐことにつながり、圧力損失を上昇させてしまう。したがって、粉化しにくい、または粉化しない触媒を用いることが好ましい。また、触媒充填方法についても、触媒を粉化させないように、例えば触媒充填時に反応管下部よりクッションとなる空気を供給したり、触媒や充填材を袋に詰めて充填したりすることが好ましく、触媒や充填材を袋に詰めて充填することがより好ましい。充填材の隙間に触媒が存在しない場合は、充填材に付着した触媒の量のみを考慮し、触媒存在率を算出すればよい。

[0015] 充填材層に含まれる充填材には、触媒が該充填材全量に対して0.001～0.1質量％付着していることが好ましく、0.001～0.05質量％付着していることがより好ましい。

[0016] 充填材層中の充填材は、気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された使用済みの充填材を含む。充填材層中の充填材として、新品、即ち未使用の

充填材を常に使用すると、コストの増加、廃棄物の増加に繋がる。そこで、充填および抜き取りを繰り返すことによる損失分や、割れ、変形等により再使用できなくなったものを除去した分を未使用の充填材で補充しながら、反応を終了した後に充填材層中の充填材を触媒と一緒に抜き取り、触媒と分離後、繰り返し再使用する。また、充填材層中の充填材として使用済みの充填材を用いる場合、使用済みの充填材には触媒層の触媒が付着しているため、後述する洗浄を行うことにより、該充填材を用いて容易に触媒存在率を前記範囲内とすることができる。なお、使用済みの充填材に付着している触媒は使用中または使用済みの触媒である。また、本発明では充填材層中の充填材として、未使用の触媒を付着させた未使用の充填材や、触媒の付着していない未使用の充填材を、使用済みの充填材と適宜混合させた充填材を用いてもよい。

[0017] 充填材層中の充填材に含まれる使用済みの充填材の量は、触媒存在率が0.001～0.15質量%となる範囲内であれば特に限定されないが、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%、即ち充填材層中の充填材が全て使用済みの充填材からなることがさらに好ましい。

[0018] 前記使用済みの充填材は、気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された充填材を洗浄したものであることが好ましい。気相接触酸化後の余剰に触媒が付着した充填材を洗浄することにより、該充填材を用いて容易に触媒存在率を前記範囲内とすることができる。

[0019] 本発明者等の知見によれば、充填材に付着した触媒は、触媒成分を溶解することができる洗浄液を使用すれば、容易に除去することができる。前記洗浄液としては、触媒と充填材自身に影響を与えず、付着した触媒を溶かすことができるものであれば特に限定されない。しかしながら、該洗浄液としては、上水、脱イオン水（以下、DI水とも示す）、アルカリ水溶液等を用いることが好ましく、高い洗浄性の観点から、脱イオン水、1～5質量%のアンモニア水溶液（以下、安水とも示す）がより好ましい。特に、より高い洗

浄性の観点から、アンモニア水溶液に使用済みの充填材を浸け置きした後、脱イオン水で洗浄することがさらに好ましい。なお、触媒の付着量は洗浄時間を長くすれば少なくすることができる。また、洗浄液としてアンモニア水溶液を用いる場合には、アンモニアの濃度を高くすることで触媒の付着量を少なくすることができる。洗浄した充填材の乾燥方法は特に限定されず、自然乾燥、熱風乾燥等を用いることができる。

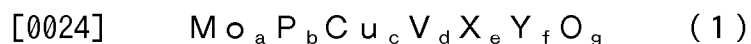
[0020] また、前記洗浄液による洗浄以外にも、気相接触酸化後の充填材の表面をブラシやヤスリ等により機械的に研磨し、余剰に付着した触媒を取り除いてもよい。該研磨による洗浄も、本発明における洗浄に含まれる。なお、前記洗浄を行う場合、洗浄を行った充填材のみを用いて触媒存在率が0.001～0.15質量%の範囲内となるように前記洗浄を行えばよい。洗浄によって触媒の付着量は少なくできるが、充填材の触媒存在率が0.001質量%未満の領域まで洗浄すると洗浄に多大な時間がかかり、使用するアンモニア量が増加し、洗浄コストが高くなる。また、前記洗浄を行った充填材と、未使用の充填材とを混合した混合物を調製し、平均値として触媒存在率を0.001～0.15質量%としてもよい。この場合、触媒存在率が0.001～0.15質量%となれば両者の混合比は特に限定されないが、洗浄にかかる費用、廃棄費用、未使用の充填材の購入費用等のバランスから、該混合比を適宜選択することが好ましい。

[0021] さらに、気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された後の充填材に対し、前記洗浄を行わずにそのまま用いてもよい。この場合、触媒存在率が0.001～0.15質量%の範囲内であれば、該充填材のみをそのまま充填材層に用いることができる。また、触媒存在率が前記範囲を超える場合には、触媒の付着していない未使用の充填材を混合した混合物を調製し、平均値として触媒存在率を0.001～0.15質量%として充填材層に用いることができる。

[0022] 充填材層中の充填材の材質は反応に使用される温度以上の耐熱性があるものであれば特に限定はなく、例えばシリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、

マグネシア、チタニア、SUS（ステンレス鋼）等の充填材が用いられる。また、充填材の形状についても特に限定はなく、例えば球状、円柱状、円筒状、コイル状、板状等が挙げられ、カスケードミニリング、テラレット、ポールリング、サドル型、メダルパックなどの不規則充填物も利用できる。充填材の大きさは、反応管に充填する際にブリッジを組むもの、圧力損失を大きく上昇させるものでなければよく、触媒と同程度の大きさのものが好ましい。経済性の観点から、セラミックボール、コイルスプリングが好ましく、シリカ・アルミナ製のセラミックボール、SUS製のコイルスプリングがより好ましい。これらの充填材は、一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0023] 本発明において（メタ）アクリル酸の製造に用いられる触媒は、少なくともモリブデン及びバナジウムを含めば特に限定されないが、下記式（１）で表される化合物を用いることが、本発明の効果をより高く得られる観点から好ましい。なお、下記式（１）で表される化合物の元素組成は原料の仕込み量から算出した値である。



（式中、Mo、P、Cu、V及びOはそれぞれモリブデン、リン、銅、バナジウム及び酸素を表す。Xは鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、クロム、タングステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を表す。Yはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素を表す。a～gは原子組成比を示し、aが１２とき、bは０、 $1 \leq b \leq 3$ 、cは０、 $0.1 \leq c \leq 3$ 、dは０、 $0.1 \leq d \leq 3$ 、eは $0 \leq e \leq 10$ 、fは０、 $0.1 \leq f \leq 3$ 、gは各原子全体の原子価を満足するのに必要な酸素原子比を示す。）。

[0025] 本発明で用いられる触媒を調製する方法は、触媒成分の著しい偏在を伴わ

ない限り、特に限定されない。該方法としては、例えば沈殿法、共沈法、含浸法等が挙げられる。触媒の調製に用いられる原料としては、例えば各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物等を単独で、または組み合わせて使用することができる。具体的には、モリブデン原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデン等が使用できる。リン原料としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が使用できる。バナジウム原料としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム等が使用できる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0026] 触媒の形状としては、特に限定されないが、例えば球形粒状、円柱形ペレット状、リング形状、あるいは成形後に粉碎分級した顆粒状などが挙げられる。また、触媒の大きさとしては、触媒径が0.1 mm以上、10 mm以下であることが好ましい。触媒径が0.1 mm以上であることにより、反応管内の圧力損失を小さくすることができる。また、触媒径が10 mm以下であることにより、触媒活性が向上する。

[0027] 触媒を活性化させる観点から、触媒に対し熱処理を行うことが好ましい。該熱処理の条件は、特に限定されないが、酸素濃度が0.1～10容量%の含酸素ガス流通下、300～500℃で少なくとも0.5時間以上熱処理を行うことが、(メタ)アクリル酸収率を向上させることができる観点から好ましい。酸素濃度が0.1容量%以上であることにより、触媒が十分に活性化される。また、酸素濃度が10容量%以下であることにより、(メタ)アクリル酸の選択率が向上する。熱処理温度が300℃以上であることにより、触媒が十分に活性化される。また、熱処理温度が500℃以下であることにより、触媒構造の崩壊を防ぐことができる。酸素濃度は1～7容量%がより好ましい。また、熱処理温度は360～390℃がより好ましい。なお、熱処理温度は、熱媒を導入する導入口から半径1 mの範囲内の点で測定した温度である。熱処理時間は、生産性及び触媒活性を扱いやすい範囲に制御する観点から、5時間以上、50時間以下が好ましい。

- [0028] 本発明では、充填材を含む充填材層と、モリブデン及びバナジウムを含む触媒を含む触媒層と、を備える固定床反応器を用いて、（メタ）アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して（メタ）アクリル酸を製造する。
- [0029] 本発明に係る方法に用いられる固定床反応器の形式は、特に限定されないが、例えば、多管式熱交換型、単管式熱交換型、自己熱交換型、多段断熱型、断熱型等が挙げられる。工業的には固定床多管式熱交換型反応器が好ましく使用される。
- [0030] 固定床反応器は、充填材層と触媒層を備える。例えば、固定床反応器は、充填材層と触媒層を内部に備える反応管を備える。該充填材層側から（メタ）アクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを供給し、（メタ）アクロレインの気相接触酸化反応を行う。充填材層と触媒層とは互いに接していることが好ましい。充填材層の長さについては、反応ガスを十分に冷却または、予熱出来る範囲であれば特に限定されないが、例えば100～1000mmとすることができる。また、固定床反応器は、酸化反応時のホットスポットの発生を回避し、触媒の選択性や寿命を改善することを目的として、充填材層と触媒層との間に充填材と触媒との混合物を含む混合層を備えていてもよい。さらに、固定床反応器は、空塔でのガス滞在時間を短くして逐次反応を抑制する観点から、出口側に充填材を含む出口層を備えていてもよい。出口層の長さについては、反応ガスを十分に予熱出来る範囲であれば特に限定されないが、例えば10～1000mmとすることができる。
- [0031] 原料ガス中の（メタ）アクロレインの濃度は特に限定されないが、1～20容量%が好ましく、3～10容量%がより好ましい。また、反応のスタートアップ時は、原料ガス中の（メタ）アクロレインの濃度を段階的に増やして、反応負荷を段階的に上げていくことができる。また、原料の（メタ）アクロレインは、水、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよく、これらの不純物は反応に実質的な影響を与えない。
- [0032] 酸素源としては空気を用いることが経済的であるが、必要であれば純酸素で富化した空気を用いることもできる。原料ガス中の酸素濃度は、（メタ）

アクロレインに対するモル比で0.3～4が好ましく、0.4～2.5がより好ましい。窒素、水蒸気、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて原料ガスを希釈してもよい。これらの不活性ガスは、原料（メタ）アクロレインを蒸発させる際のキャリアガスとしても用いることができる。原料（メタ）アクロレイン、酸素含有ガス、および不活性ガスは、別々に反応器へ供給してもよいし、反応器に供給する前に混合し、混合物として反応器へ供給してもよい。

[0033] 反応圧力は常圧から数気圧までが好ましく、20～200kPaがより好ましい。反応温度は230～450℃が好ましく、250～400℃がより好ましく、250～350℃がさらに好ましい。

実施例

[0034] 以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、「部」は「質量部」を示す。

[0035] 実施例および比較例中の原料メタクロレインの反応率、生成するメタクリル酸の選択率、メタクリル酸の収率は、下記式（2）～（4）により算出した。

[0036] $\text{メタクロレインの反応率} [\%] = A / B \times 100 \quad (2)$

$\text{メタクリル酸の選択率} [\%] = C / A \times 100 \quad (3)$

$\text{メタクリル酸の収率} [\%] = C / B \times 100 \quad (4)$

ここで、Aは反応したメタクロレインのモル数、Bは供給した原料メタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。

[0037] 充填材層中の全充填材質量に対する、充填材層中に存在する触媒の質量の割合（触媒存在率）は、下記式（5）により算出した。

[0038] $\text{触媒存在率} [\text{質量}\%] = E / D \times 100 \quad (5)$

ここで、Dは充填材層中の充填材自体の全質量である。Eは充填材層中に存在する触媒の質量であり、充填材に付着した触媒の質量と充填材層中の充填材の隙間に存在する触媒の質量の合計である。

[0039] なお、質量の測定には0.1mgまで測定できる天秤を使用した。

[0040] [実施例 1]

純水 400 部に、三酸化モリブデン 100 部、メタバナジン酸アンモニウム 5.4 部、85 質量%リン酸水溶液 10.0 部、三酸化アンチモン 2.5 部および硝酸銅 (I) 3 水和物 1.4 部を溶解させた。これを攪拌しながら 95℃ に昇温し、液温を 95℃ に保ちつつ 180 分攪拌した。その後、液温を 50℃ にし、60 質量%ヒ酸水溶液 2.7 部を添加した後、純水 20 部に溶解した硝酸セシウム 4.5 部を添加した。その後、液温を 70℃ に保持し、純水 20 部に溶解した水酸化カリウム 2.3 部を滴下した後、25 質量%のアンモニア水溶液 25.3 部を添加した。さらに、硝酸ビスマス 8.5 部を純水 3.0 部に溶解した溶液を滴下し、硝酸セリウム 5.0 部を純水 3.0 部に溶解した溶液を滴下し、引き続き攪拌を 15 分行った。得られた触媒原料を含むスラリーを乾燥し、平均粒子径 30 μm の粉末触媒を得た。酸素を除く該粉末触媒の元素組成は $P_{1.5}Mo_{12}V_{0.8}Cu_{0.1}K_{0.7}Cs_{0.4}Bi_{0.3}Sb_{0.3}Ce_{0.2}As_{0.2}$ であった。なお、該粉末触媒の元素組成は原料の仕込み量から算出した値である。該粉末触媒 97000 g をグラファイト粉末 3000 g とよく混合した後、外径 4 mm、高さ 4 mm の円柱状に打錠成型し、グラファイト 3 質量%を含むメタクロレインの気相接触酸化反応に利用可能な固体触媒 Z1 を得た。

[0041] 次いで、内径 3 cm、長さ 6 m のステンレス製反応管を備える固定床反応器を準備した。該反応管を水で洗浄して付着物を完全に落とし乾燥した後に、該反応管内に外径 7 mm の未使用のセラミックボール 250.8063 g を落下させ、充填密度 1.25 kg/L で充填して充填材層を形成した。その後、固体触媒 Z1 を 3500 g 充填し、触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。

[0042] 次いで、反応管を加熱する熱媒浴の温度を 380℃ まで 25℃/h r の速度で昇温させた後、380℃ で 12 時間保持して固体触媒 Z1 を焼成した。なお、昇温開始から 380℃ で温度を保持する間は反応管上部から空気を 1

000NL/hで流通させた。

[0043] 次いで、熱媒浴の温度を290℃に設定し、メタクロレイン5容積%、酸素12容積%、水蒸気10容積%及び窒素73容積%の混合ガス3000NL/hを反応管下部より流通させて、メタクロレインの気相接触酸化を240時間行った。反応管入口圧力はゲージ圧で110kPaであった。

[0044] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボールY1を得た。Y1の質量は259.6096gであった。その後、Y1をDI水で30分間流水洗浄し、自然乾燥して洗浄セラミックボールX1を251.0563g得た。

[0045] 次いで、上記反応管をDI水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥して、洗浄セラミックボールX1を251.0563g充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は0.100質量%であった。その後、未使用の固体触媒Z1を1600gと未使用の前記セラミックボール400gとを均一に混合し、触媒が粉化しないよう注意しながら充填し混合層を形成した。また、未使用の固体触媒Z1を1900g充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填し出口層を形成した。

[0046] 次いで、前記と同じ条件で固体触媒Z1を焼成した。その後、熱媒浴の温度を290℃に設定し、メタクロレイン5容積%、酸素12容積%、水蒸気10容積%及び窒素73容積%の混合ガス3000NL/hを反応管下部より流通させて、メタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で110kPaであった。反応開始から24時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は78.5%、メタクリル酸の選択率は78.3%、メタクリル酸の収率は61.5%であった。また、反応管の入口圧と出口圧との差圧（以下、差圧と示す）は35kPaであった。

[0047] 次いで、メタクロレインの反応率を78%に保つように熱媒浴の温度を制

御しながら、熱媒浴温度が300℃になるまで連続テストを実施した。連続運転期間は8712時間であった。熱媒浴温度が300℃になった時点でのメタクロレインの反応率は78.3%、メタクリル酸の選択率は80.6%、メタクリル酸の収率は63.1%、差圧は35kPaであった。

[0048] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、炭化物の量を測定するため、抜き取った使用済み触媒の最下層50gを有機元素分析して、触媒中の全炭素量を測定した。有機元素分析の測定には自動元素分析器（商品名：EA1110CHNS-O、Amco社製）を用いた。測定の結果、触媒中の炭素量は3.015質量%であった。また、前記最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は3.083質量%であった。

[0049] [実施例2]

実施例1で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記セラミックボール250.7029gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を3500g充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例1と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例1と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0050] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボールY2を得た。Y2の質量は260.8313gであった。その後、Y2をDI水で60分間流水洗浄し、自然乾燥して洗浄セラミックボールX2を250.8046g得た。

[0051] 次いで、上記反応管をDI水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した

後、乾燥して、洗浄セラミックボール×2を250.8046g充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は0.041質量%であった。その後、未使用の固体触媒Z1を1600gと未使用の前記セラミックボール400gとを均一に混合し、触媒が粉化しないよう混合物を充填し混合層を形成した。また、未使用の固体触媒Z1を1900g充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填させて出口層を形成した。

[0052] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例1と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で110kPaであった。反応開始から24時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は78.6%、メタクリル酸の選択率は78.3%、メタクリル酸の収率は61.5%、差圧は35kPaであった。

[0053] 次いで、実施例1と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は8880時間であった。熱媒浴温度が300℃になった時点でのメタクロレインの反応率は78.5%、メタクリル酸の選択率は80.5%、メタクリル酸の収率は63.2%、差圧は35kPaであった。

[0054] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例1と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は3.079質量%であった。また、最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は3.054質量%であった。

[0055] [実施例3]

実施例2で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記セラミックボール250.3238gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を3500g充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、

出口層を形成した。その後、実施例 1 と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例 1 と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0056] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボール Y 3 を得た。Y 3 の質量は 261.3986 g であった。その後、Y 3 を 1 質量%アンモニア水に 60 分間浸け置き洗浄した後、DI 水で 30 分流水洗浄し、自然乾燥して洗浄セラミックボール X 3 を 250.3421 g 得た。

[0057] 次いで、上記反応管を DI 水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥して、洗浄セラミックボール X 3 を 250.3421 g 充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は 0.007 質量% であった。その後、未使用の固体触媒 Z 1 を 1600 g と未使用の前記セラミックボール 400 g とを均一に混合し、触媒が粉化しないよう混合物を充填し混合層を形成した。また、未使用の固体触媒 Z 1 を 1900 g 充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填し出口層を形成した。

[0058] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例 1 と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で 110 kPa であった。反応開始から 24 時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は 78.4%、メタクリル酸の選択率は 78.6%、メタクリル酸の収率は 61.6%、差圧は 35 kPa であった。

[0059] 次いで、実施例 1 と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は 8784 時間であった。熱媒浴温度が 300℃ になった時点でのメタクロレインの反応率は 78.7%、メタクリル酸の選択率は 80.4%、メタクリル酸の収率は 63.3%、差圧は 35 kPa であった。

[0060] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例 1 と同様に触媒中の全炭素量を

測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は3.023質量%であった。また、最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は3.012質量%であった。

[0061] [実施例4]

実施例3で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記セラミックボール250.7172gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を3500g充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例1と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例1と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0062] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボールY4を得た。Y4の質量は259.4105gであった。その後、Y4の表面に付着した触媒を金属ブラシで落とし、研磨セラミックボールX4を250.9629g得た。

[0063] 次いで、上記反応管をDI水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥して、研磨セラミックボールX4を250.9629g充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は0.098質量%であった。その後、未使用の固体触媒Z1を1600gと未使用の前記セラミックボール400gを均一に混合し、混合物を充填し混合層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。また、未使用の固体触媒Z1を1900g充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填し出口層を形成した。

[0064] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例1と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で110

kPaであった。反応開始から24時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は78.4%、メタクリル酸の選択率は78.6%、メタクリル酸の収率は61.6%、差圧は35kPaであった。

[0065] 次いで、実施例1と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は8832時間であった。熱媒浴温度が300℃になった時点でのメタクロレインの反応率は78.2%、メタクリル酸の選択率は80.7%、メタクリル酸の収率は63.1%、差圧は35kPaであった。

[0066] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例1と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は3.163質量%であった。また、最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は3.268質量%であった。

[0067] [実施例5]

実施例4で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記セラミックボール150.6190gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を3500g充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例1と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例1と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0068] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボールY5を得た。Y5の質量は155.2692gであった。その後、Y5をDI水で40分流水洗浄し、自然乾燥して洗浄セラミックボールX5を150.7197g得た。

[0069] 次いで、上記反応管をDI水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した

後、乾燥した。未使用の前記セラミックボール100.2596gと洗浄セラミックボールX5とをよく混合し、この混合品を250.9793g充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は0.040質量%であった。その後、未使用の固体触媒Z1を1600gと未使用の前記セラミックボール400gとを均一に混合し、混合物を充填し混合層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。また、未使用の固体触媒Z1を1900g充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填させ出口層を形成した。

[0070] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例1と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で110kPaであった。反応開始から24時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は78.6%、メタクリル酸の選択率は78.3%、メタクリル酸の収率は61.5%、差圧は35kPaであった。

[0071] 次いで、実施例1と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は8712時間であった。熱媒浴温度が300℃になった時点でのメタクロレインの反応率は78.5%、メタクリル酸の選択率は80.5%、メタクリル酸の収率は63.2%、差圧は35kPaであった。

[0072] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例1と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は3.028質量%であった。また、最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は3.119質量%であった。

[0073] [実施例6]

実施例5で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の高さ6mm、直径6mmφSUS製コイルスプリング250.6282gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を3500g充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化さ

せないよう注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例 1 と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例 1 と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0074] 次いで、充填材層の S U S 製コイルスプリングと出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層の S U S 製コイルスプリングと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着した S U S 製コイルスプリング Y 6 を得た。Y 6 の質量は 2 6 1 . 3 9 8 6 g であった。その後、Y 6 を 1 質量%アンモニア水に 3 6 時間浸け置き洗浄した後、D I 水で 3 0 分流水洗浄し、自然乾燥して洗浄 S U S 製コイルスプリング X 6 を 2 5 0 . 6 3 1 9 g 得た。

[0075] 次いで、上記反応管を D I 水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥して、洗浄 S U S 製コイルスプリング X 6 を 2 5 0 . 6 3 1 9 g 充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は 0 . 0 0 1 質量%であった。その後、未使用の固体触媒 Z 1 を 1 6 0 0 g と未使用の前記 S U S 製コイルスプリング 4 0 0 g とを均一に混合し、混合物を充填し混合層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。また、未使用の固体触媒 Z 1 を 1 9 0 0 g 充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填し出口層を形成した。

[0076] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例 1 と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で 1 1 0 k P a であった。反応開始から 2 4 時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は 7 8 . 5 %、メタクリル酸の選択率は 7 8 . 5 %、メタクリル酸の収率は 6 1 . 6 %、差圧は 3 5 k P a であった。

[0077] 次いで、実施例 1 と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は 8 8 8 0 時間であった。熱媒浴温度が 3 0 0 °C になった時点でのメタクロレインの反応率は 7 8 . 6 %、メタクリル酸の選択率は 8 0 . 4 %、メタクリル酸の

収率は63.2%、差圧は35kPaであった。

[0078] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例1と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は3.014質量%であった。また、最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は3.019質量%であった。

[0079] [比較例1]

実施例6で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記セラミックボール250.4472gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を3500g充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例1と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例1と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0080] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボールY7を得た。Y7の質量は260.3894gであった。

[0081] 次いで、上記反応管をDI水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥して、触媒が付着したセラミックボールY7を260.3894gを充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は3.970質量%であった。その後、未使用の固体触媒Z1を1600gと未使用の前記セラミックボール400gとを均一に混合し、混合物を充填し混合層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。また、未使用の固体触媒Z1を1900g充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填し出口層を形成した。

[0082] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例 1 と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で 110 kPa であった。反応開始から 24 時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は 78.6%、メタクリル酸の選択率は 78.4%、メタクリル酸の収率は 61.6%、差圧は 35 kPa であった。

[0083] 次いで、実施例 1 と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は 7800 時間であった。熱媒浴温度が 300℃ になった時点でのメタクロレインの反応率は 78.6%、メタクリル酸の選択率は 79.1%、メタクリル酸の収率は 62.2%、差圧は 37 kPa であり、差圧は 5.7% 上昇した。

[0084] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例 1 と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は 5.592 質量% であった。また、最下層 50 g 周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は 5.673 質量% であった。

[0085] [比較例 2]

比較例 1 で使用した反応管を DI 水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記セラミックボール 250.8957 g を充填し充填材層を形成した。また、固体触媒 Z1 を 3500 g 充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例 1 と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例 1 と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0086] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボール Y8 を得た。Y8 の質量は 261.2988 g であった。その後、Y8 を DI 水で 10 分流水洗浄し

、自然乾燥して洗浄セラミックボールX7を251.3977g得た。

[0087] 次いで、上記反応管をDI水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥して、洗浄セラミックボールX7を251.3239g充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は0.200質量%であった。その後、未使用の固体触媒Z1を1600gと未使用の前記セラミックボール400gとを均一に混合し、混合物を充填し混合層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。また、未使用の固体触媒Z1を1900g充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填し出口層を形成した。

[0088] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例1と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で110kPaであった。反応開始から24時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は78.6%、メタクリル酸の選択率は78.2%、メタクリル酸の収率は61.5%、差圧は35kPaであった。

[0089] 次いで、実施例1と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は7944時間であった。熱媒浴温度が300℃になった時点でのメタクロレインの反応率は78.3%、メタクリル酸の選択率は79.7%、メタクリル酸の収率は62.4%、差圧は37kPaであり、差圧は5.7%上昇した。

[0090] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例1と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は4.192質量%であった。また、最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は4.272質量%であった。

[0091] [比較例3]

比較例2で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記SUS製コイルスプリング250.6139gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を350

0 g 充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例 1 と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例 1 と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0092] 次いで、充填材層の SUS 製コイルスプリングと出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層の SUS 製コイルスプリングと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着した SUS 製コイルスプリング Y 9 を得た。Y 9 の質量は 263.9713 g であった。

[0093] 次いで、上記反応管を DI 水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥して、触媒の付着した SUS 製コイルスプリング Y 9 を 263.9713 g 充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は 5.320 質量% であった。その後、未使用の固体触媒 Z 1 を 1600 g と未使用の前記 SUS 製コイルスプリング 400 g とを均一に混合し、混合物を充填し混合層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。また、未使用の固体触媒 Z 1 を 1900 g 充填させて触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管の残りの空間部に充填させて出口層を形成した。

[0094] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例 1 と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で 110 kPa であった。反応開始から 24 時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は 78.3%、メタクリル酸の選択率は 78.6%、メタクリル酸の収率は 61.5%、差圧は 36 kPa であった。

[0095] 次いで、実施例 1 と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は 7728 時間であった。熱媒浴温度が 300℃ になった時点でのメタクロレインの反応率は 78.4%、メタクリル酸の選択率は 79.0%、メタクリル酸の

収率は61.9%、差圧は39kPaであり、差圧は8.3%上昇した。

[0096] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例1と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は6.731質量%であった。また、最下層50g周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は6.758質量%であった。

[0097] [比較例4]

比較例3で使用した反応管をDI水とブラシでよく洗浄した後、汚れを完全に除去し乾燥した。その後、未使用の前記セラミックボール150.3387gを充填し充填材層を形成した。また、固体触媒Z1を3500g充填し、触媒層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。さらに、未使用の前記セラミックボールを反応管上部空間部に充填し、出口層を形成した。その後、実施例1と同じ条件で触媒焼成を実施した。また、実施例1と同じ条件でメタクロレインの気相接触酸化を実施した。

[0098] 次いで、充填材層と出口層のセラミックボールが混ざらないように、充填材層と触媒層の一部、残りの触媒層と出口層に分割して、それぞれを反応管から抜き取った。抜き取った充填材層のセラミックボールと触媒とをふるいにより分別して、触媒の付着したセラミックボールY10を得た。Y10の質量は156.7213gであった。

[0099] 次いで、上記反応管をDI水とブラシでよく洗浄し汚れを完全に除去した後、乾燥した。未使用の前記セラミックボール100.8122gと触媒の付着したセラミックボールY10とをよく混合し、この混合品257.5335gを充填し、充填材層を形成した。触媒存在率は2.541質量%であった。その後、未使用の固体触媒Z1を1600gと未使用の前記セラミックボール400gとを均一に混合し、混合物を充填し混合層を形成した。この時触媒を粉化させないように注意しながら充填した。また、未使用の固体触媒Z1を1900g充填し触媒層を形成した。さらに、未使用の前記セラミ

ックボールを反応管の残りの空間部に充填し出口層を形成した。

[0100] 次いで、前記と同じ条件で触媒を焼成した。その後、実施例 1 と同様にメタクロレインの気相接触酸化を行った。反応管入口圧力はゲージ圧で 110 kPa であった。反応開始から 24 時間後の反応生成物を分析した結果、メタクロレインの反応率は 78.5%、メタクリル酸の選択率は 78.2%、メタクリル酸の収率は 61.4%、差圧は 35 kPa であった。

[0101] 次いで、実施例 1 と同様に連続テストを実施した。連続運転期間は 7896 時間であった。熱媒浴温度が 300℃ になった時点でのメタクロレインの反応率は 78.6%、メタクリル酸の選択率は 79.3%、メタクリル酸の収率は 62.3%、差圧は 37 kPa であり、差圧は 5.7% 上昇した。

[0102] 次いで、反応を停止し冷却した後、反応管下部より反応管内の触媒とセラミックボールを抜き取った。その後、実施例 1 と同様に触媒中の全炭素量を測定した。測定の結果、触媒中の炭素量は 4.649 質量% であった。また、最下層 50 g 周辺の反応管表面に付着した触媒等の付着物をブラシで削り取り、上記と同様に全炭素量を測定した。測定の結果、反応管表面に付着した触媒等の付着物中の炭素量は 4.775% であった。

[0103] 実施例 1 から 6、比較例 1 から 4 の結果を表 1 に示す。また、触媒存在率と、触媒中の炭素量および連続運転後の収率との関係を図 1 に示す。また、触媒存在率と、反応温度 300℃ までの運転時間との関係を図 2 に示す。触媒存在率を 0.001～0.15 質量% の範囲内にすることで、触媒製造時に使用したグラファイトとほぼ同量の炭素量が確認されただけで、反応による炭化物の付着量を抑制することができ、メタクリル酸の収率が向上した。これに対し、触媒存在率が 0.15 質量% を超える比較例 1 から 4 では、いずれも実施例と比較して炭化物の付着量が増大しており、メタクリル酸の収率が低下した。

[0104]

[表1]

	充填材	触媒存在率 [質量%]	洗浄方法	洗浄条件	24時間後の 収率[%]	24時間後 の差圧 [kPa]	反応温度300℃ までの運転時間 [hr]	連続運転後 の収率 [%]	連続運転 後の差圧 [kPa]	触媒中の 炭素量 [質量%]	反応管付着 炭素量 [質量%]
実施例1	セラミックボール	0.100	DI水	30分流水洗浄	61.5	35	8712	63.1	35	3.015	3.083
実施例2	セラミックボール	0.041	DI水	60分流水洗浄	61.5	35	8880	63.2	35	3.079	3.054
実施例3	セラミックボール	0.007	1%安水+DI水	60分浸け置き +30分流水	61.6	35	8784	63.3	35	3.023	3.012
実施例4	セラミックボール	0.098	ブラシ研磨	-	61.6	35	8832	63.1	35	3.163	3.268
実施例5	セラミックボール	0.040	DI水	40分流水洗浄	61.5	35	8712	63.2	35	3.028	3.119
実施例6	SUS製スプリング	0.001	1%安水+DI水	36時間浸け置き +30分流水	61.6	35	8880	63.2	35	3.014	3.019
比較例1	セラミックボール	3.970	未洗浄	-	61.6	35	7800	62.2	37	5.592	5.673
比較例2	セラミックボール	0.200	DI水	10分流水洗浄	61.5	35	7944	62.4	37	4.192	4.272
比較例3	SUS製スプリング	5.320	未洗浄	-	61.5	36	7728	61.9	39	6.731	6.758
比較例4	セラミックボール	2.541	未洗浄	-	61.4	35	7896	62.3	37	4.649	4.775

[0105] この出願は、2014年4月30日に出願された日本出願特願2014-093584を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0106] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 充填材を含む充填材層と、少なくともモリブデン及びバナジウムを含む触媒を含む触媒層と、を備える固定床反応器を用いて、(メタ)アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して(メタ)アクリル酸を製造する方法であって、
- 前記充填材が、前記気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された使用済みの充填材を含み、
- 前記充填材層中には前記触媒が、前記充填材全量に対して0.001～0.15質量%存在している(メタ)アクリル酸の製造方法。
- [請求項2] 前記充填材層中には前記触媒が、該充填材全量に対して0.001～0.1質量%存在している請求項1に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。
- [請求項3] 前記充填材層中には前記触媒が、該充填材全量に対して0.001～0.05質量%存在している請求項1に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。
- [請求項4] 充填材を含む充填材層と、少なくともモリブデン及びバナジウムを含む触媒を含む触媒層と、を備える固定床反応器を用いて、(メタ)アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化して(メタ)アクリル酸を製造する方法であって、
- 前記充填材が、前記気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された使用済みの充填材を含み、
- 前記充填材層に含まれる前記充填材には、前記触媒が該充填材全量に対して0.001～0.15質量%付着している(メタ)アクリル酸の製造方法。
- [請求項5] 前記充填材層に含まれる前記充填材には、前記触媒が該充填材全量に対して0.001～0.1質量%付着している請求項4に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。
- [請求項6] 前記充填材層に含まれる前記充填材には、前記触媒が該充填材全量

に対して0.001～0.05質量％付着している請求項4に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

〔請求項7〕 前記使用済みの充填材が、前記気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された充填材を洗浄したものである請求項1から6のいずれか1項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

〔請求項8〕 前記使用済みの充填材が、前記気相接触酸化の反応に少なくとも一度使用された充填材をアンモニア水溶液に浸け置きした後、脱イオン水で洗浄したものである請求項7に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

〔請求項9〕 前記充填材が、前記使用済みの充填材と、未使用の充填材との混合物である請求項1から8のいずれか1項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

〔請求項10〕 前記充填材が、シリカ・アルミナおよびSUSからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1から9のいずれか1項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

〔請求項11〕 前記充填材の形状が、球状およびコイル状からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1から10のいずれか1項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。

〔請求項12〕 前記充填材が、セラミックボールおよびSUS製コイルスプリングからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1から11のいずれか1項に記載の（メタ）アクリル酸の製造方法。