

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/039985 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/887 (2006.01) **C07C 255/08** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) **C07B 61/00** (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031717

(22) 国際出願日: 2019年8月9日(09.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-157543 2018年8月24日(24.08.2018) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 守屋 孝平(MORIYA, Kohei); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 福澤 章喜(FUKUZAWA, Akiyoshi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AMMOXIDATION CATALYST, AND METHOD FOR PRODUCING ACRYLONITRILE

(54) 発明の名称: アンモ酸化用触媒の製造方法、及び、アクリロニトリルの製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing an ammoxidation catalyst which enables synthesizing acrylonitrile with high yield. This method for producing an ammoxidation catalyst involves a preparation step for preparing a precursor slurry that will become the catalyst precursor, a drying step for drying the precursor slurry to obtain dry particles, and a firing step for firing the dry particles to obtain an ammoxidation catalyst, wherein the calorific value of the dried particles prior to firing, calculated from the area value of the exothermic peaks that have a maximum value in the range from 200°C to 300°C observed with TG-DTA measurement, is 45-200 J/g.

(57) 要約: 本発明は、高収率でアクリロニトリルを合成できるアンモ酸化用触媒の製造方法を提供することを目的とする。触媒の前駆体となる前駆体スラリーを調製する調製工程と、前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程と、前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程と、を有し、焼成前の乾燥粒子のTG-DTA測定により観測される200°Cから300°Cの範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量が、45 J/g以上、200 J/g以下である、アンモ酸化用触媒の製造方法。

WO 2020/039985 A1

明 細 書

発明の名称：

アンモ酸化用触媒の製造方法、及び、アクリロニトリルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は酸化物触媒の製造方法、並びに当該方法により製造された酸化物触媒を用いたアクリロニトリルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 分子状酸素とプロピレンとアンモニアとを反応させてアクリロニトリルを製造する方法は「アンモ酸化反応」として広く知られており、現在、工業的規模で実施されている。この反応において、良好なアクリロニトリル収率を達成するために複合酸化物触媒が利用されている。例えば、 $\text{Mo}-\text{Bi}-\text{Fe}$ 又は $\text{Fe}-\text{Sb}$ を必須成分とした触媒が工業的に用いられており、更に良好なアクリロニトリル収率を達成するために、金属組成の改良の検討が続けられている（例えば、特許文献1及び2参照）。

[0003] 一方、金属組成は共通であっても、触媒調製方法を工夫することでアクリロニトリル収率を向上させる試みも実施されている。例えば、特許文献3にはモリブデン、ビスマス、及び鉄を必須成分として含むアンモ酸化用触媒の調製方法において、原料スラリーに配位性有機化合物を添加する方法が記載されている。また、特許文献4にはモリブデン、ビスマス、及び鉄を必須成分として含むアンモ酸化用触媒の調製過程で熱分解性窒素化合物（金属は含まず、アンモニウム化合物、硝酸塩化合物、亜硝酸塩化合物、アミド化合物、ニトロ安息香酸化合物、及び水酸化アンモニウム化合物からなる群から選ばれる）を添加する方法が記載されている。

[0004] 触媒調製過程に添加剤を加える方法以外にも、例えば、特許文献5には触媒成分を含有するスラリーのpHを所定の範囲に調整する方法、特許文献6には工程途中においてスラリーを特定の条件下で一定時間保持する方法が開示されている。また、例えば、特許文献7にはモリブデン、ビスマス、鉄、

タングステン等を含むスラリーの温度を30～70℃の範囲に調節するアクリロニトリル製造用触媒の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第5491037号
特許文献2：特開平11-246504号公報
特許文献3：特許第6118016号
特許文献4：特表2015-536821号公報
特許文献5：特許第4159759号
特許文献6：特許第4425743号
特許文献7：特開2008-237963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、アクリロニトリルの収率向上の観点からこれらの触媒製造方法の改良はある程度の効果が見られるものの、未だに十分ではなく、更なる改良が望まれている。本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、高収率でアクリロニトリルを合成できるアンモ酸化用触媒の製造方法を提供することを目的とする。
- [0007] 本発明者らは金属組成が同じ複合酸化物であっても、触媒性能は同じとは限らないことを踏まえて、触媒成分を含むスラリーを乾燥して得られる乾燥粒子の状態に着目した。その結果、乾燥粒子を焼成する際の発熱量と最終的な触媒性能（アクリロニトリル収率）との間に相関関係を見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0008] すなわち本発明は以下のとおりである。

[1]

触媒の前駆体となる前駆体スラリーを調製する調製工程と、
前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程と、

前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程と、
を有し、

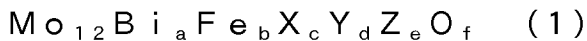
焼成前の乾燥粒子のTG-DTA測定により観測される200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量が、45 J/g以上、200 J/g以下である、アンモ酸化用触媒の製造方法。

[2]

前記発熱量が、80 J/g以上、200 J/g以下である、[1]に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

[3]

前記アンモ酸化用触媒が、下記一般式(1)で表される組成を有する複合金属酸化物を含む、[1]又は[2]に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。



(式(1)中、Xはニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウムからなる群より選ばれる1種類以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジウム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素を示す。aはモリブデン12原子に対するビスマスの原子比を示し、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ であり、bはモリブデン12原子に対する鉄の原子比を示し、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ であり、cはモリブデン12原子に対するXの原子比を示し、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ であり、dはモリブデン12原子に対するYの原子比を示し、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ であり、eはモリブデン12原子に対するZの原子比を示し、 $0.01 \leq e \leq 2.0$ であり、fはモリブデン12原子に対する酸素の原子比を示し、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

[4]

前記アンモ酸化用触媒が担体を含み、前記アンモ酸化用触媒における担体

の含有量が35～45質量%である、[1]～[3]のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

[5]

前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料にアンモニア水又は水を添加することを含む、[1]～[4]のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

[6]

前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料がモリブデン溶液を含み、モリブデン溶液にアンモニア水又は水を添加することを含む、[1]～[5]のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

[7]

前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程において、乾燥機の入口空気温度を180～280℃に保持し、出口温度を100～170℃に保持する、[1]～[6]のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

[8]

前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、本焼成の前に脱硝処理を含み、脱硝処理が150～450℃で1.5～3時間の加熱を行う、[1]～[7]のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

[9]

前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、本焼成温度が550～650℃である、[1]～[8]のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

[10]

触媒の前駆体となる前駆体スラリーを調製する調製工程と、
前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程と、
前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程と、

前記アンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させてアクリロニトリルを得る工程を含み、

焼成前の乾燥粒子の T G - D T A 測定により観測される 200℃ から 300℃ の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量が、45 J / g 以上、200 J / g 以下である、アクリロニトリルの製造方法。

[11]

前記発熱量が、80 J / g 以上、200 J / g 以下である、[10] に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[12]

前記分子状酸素源が空気であり、

プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比が、プロピレン / アンモニア / 空気の比で 1 / (0.8 ~ 1.4) / (7 ~ 12) の範囲である、[10] 又は [11] に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[13]

前記分子状酸素源が空気であり、

プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比が、プロピレン / アンモニア / 空気の比で 1 / (0.9 ~ 1.3) / (8 ~ 11) の範囲である、[10] 又は [11] に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[14]

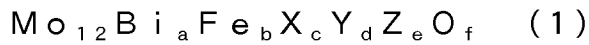
前記アンモ酸化用触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる温度が、350 ~ 550℃ の温度範囲である、[10] ~ [13] のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

[15]

前記アンモ酸化用触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる温度が、400 ~ 500℃ の温度範囲である、[10] ~ [13] のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

[16]

前記アンモ酸化用触媒が、下記一般式（１）で表される組成を有する複合金属酸化物を含む、〔１０〕～〔１５〕のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。



（式（１）中、Xはニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウムからなる群より選ばれる１種類以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群より選ばれる１種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる１種以上の元素を示す。aはモリブデン１２原子に対するビスマスの原子比を示し、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ であり、bはモリブデン１２原子に対する鉄の原子比を示し、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ であり、cはモリブデン１２原子に対するXの原子比を示し、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ であり、dはモリブデン１２原子に対するYの原子比を示し、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ であり、eはモリブデン１２原子に対するZの原子比を示し、 $0.01 \leq e \leq 2.0$ であり、fはモリブデン１２原子に対する酸素の原子比を示し、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。）

〔１７〕

前記アンモ酸化用触媒が担体を含み、前記アンモ酸化用触媒における担体の含有量が３５～４５質量％である、〔１０〕～〔１６〕のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

〔１８〕

前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料にアンモニア水又は水を添加することを含む、〔１０〕～〔１７〕のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

〔１９〕

前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料がモリブデン溶液を含み、モリブデン溶液にアンモニア水又は水を添加することを含む、〔１

0] ～ [18] のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

[20]

前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程において、乾燥機の入口空気温度を180～280℃に保持し、出口温度を100～170℃に保持する、[10]～[19]のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

[21]

前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、本焼成の前に脱硝処理を含み、脱硝処理が150～450℃で1.5～3時間の加熱を行う、[10]～[20]のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

[22]

前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、本焼成温度が550～650℃である、[10]～[21]のいずれかに記載のアクリロニトリルの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の製造方法で得られるアンモ酸化用触媒は、プロピレンのアンモ酸化反応において、良好なアクリロニトリル収率を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内で様々に変形が可能である。

[0011] 本実施形態のアンモ酸化用触媒の製造方法は、触媒の前駆体となる前駆体スラリーを調製する調製工程（工程1）、前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程（工程2）、前記乾燥粒子を焼成（例えば、脱硝工程及び本焼成工程）してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程（工程3）を有している。前記前駆体スラリーは、例えば、金属成分や担体などの触媒を構成する成分の原料を混合することにより得ることができる。また、焼成前の乾燥

粒子のTG-DTA測定により観測される200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は、45 J/g以上、200 J/g以下、好ましくは80 J/g以上、200 J/g以下、より好ましくは100 J/g以上、180 J/g以下である。焼成前の乾燥粒子の前記TG-DTA測定における発熱量（必要に応じて重量減少）は、例えば、工程1の様々な調製条件及び工程2の乾燥条件を最適化して組み合わせることにより制御することができる。

特に、工程1において、原料にアンモニア水又は水を添加する（好ましくは後述するモリブデン溶液にアンモニア水又は水を添加する）と、モリブデン含有溶液中のモリブデンの析出を抑制でき、上記発熱量が上記範囲内になりやすい傾向にある。

[0012] 乾燥粒子の焼成工程での発熱量及び重量減少は公知の方法により測定することができる。本実施形態においては、示差熱-熱重量同時測定（TG-DTA）を用いて、焼成前の乾燥粒子の発熱量を算出し、当該算出した発熱量を、乾燥粒子の焼成工程での発熱量として見積もることができる。示差熱保持測定とは、測定装置に設けられた熱電対の起電力により、リファレンスと試料との温度差を検出し、熱量変化を温度に対して測定するものであり、温度変化に対する熱量変化曲線はDTA曲線と呼ばれている。発熱反応が生じた場合は、DTA曲線において正のピークが現れることが知られている。熱重量測定とは試料の温度の上昇による試料の重量変化を温度に対して測定するものであり、温度変化に対する重量変化曲線はTG曲線と呼ばれている。熱重量測定と示差熱保持測定とを同時に測定する方法として示差熱-熱重量同時測定が知られている。この方法では加熱時における試料の重量変化と吸熱及び発熱反応とを同時に観測できるため、幅広く物質の組成や熱的特性の評価が可能である。

[0013] 本実施形態において、乾燥粒子の焼成工程中の発熱量及び重量減少は、示差熱-熱重量測定装置（株式会社Rigaku製、Thermo plus EVO2シリーズ TG8121）を用いて、焼成前の乾燥粒子のTG-

D T A測定を実施することにより見積もることができる。具体的には、まず、焼成前の乾燥粒子（20 mg）を白金製の試料容器（外径 5.2 mm、高さ 2.5 mmの円筒形のうつわ）に入れ、測定に供する。測定条件は空気雰囲気下、昇温速度を10℃/分、室温（20℃）から600℃を温度範囲とする。乾燥粒子の重量減少率は450℃時点での試料重量を測定開始時の試料重量で除したものと定義する。また、乾燥粒子の発熱量に関しては、上記装置及び条件により得られた測定値（単位： $\mu\text{m} \cdot \text{s} / \text{g}$ ）を発熱量が既知である標準物質（1. Pb 融解温度：327.5℃、融解エネルギー：23.1 J/g、2. Al 融解温度：660.3℃、融解エネルギー：399.9 J/g、3. Sn 融解温度：231.9℃、融解エネルギー：60.4 J/g）の測定結果から得られた検量線を用いて換算することにより、算出値（単位：J/g）を得る。なお、後述の実施例及び比較例の焼成前の乾燥粒子はいずれも示差熱保持測定において、X軸を温度、Y軸を発熱量としたときに、200℃から300℃の温度範囲に極大値を示す発熱反応に由来する正のD T Aピークを有していた。

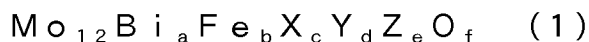
[0014] 焼成前の乾燥粒子のT G－D T A測定により観測される200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値が200 J/g以下の場合にはアクリロニトリル収率が向上する傾向にある。これは局所的な発熱や乾燥粒子に含有されている物質の急激な分解反応とそれに伴う気体の放出が抑制されることにより、アンモ酸化用触媒のヒビや欠けの発生頻度が減少することに起因していると考えられる。また、当該発熱ピークの面積値が45 J/g以上である場合も、アクリロニトリル収率が向上する傾向にある。T G－D T A測定は発熱反応と吸熱反応との総和の発熱量を測定しており、発熱量が多いことは乾燥粒子中で局所的な吸熱反応が発熱反応と同時に発生することが少ないことを示唆している。そのため、アンモ酸化用触媒を構成している結晶前駆体が均一に加熱され、結晶の成長程度が均一になることに起因していると予想される。

[0015] 焼成前の乾燥粒子のT G－D T A測定により測定される20℃から450

℃の範囲における熱重量減少率が35%以下である場合はアクリロニトリル収率が向上する傾向にある。これは乾燥粒子に含有されている物質の分解反応に伴う気体の放出量が抑制されることや測定試料が測定中に試料容器から散乱するほど気体の放出が抑制されることを示しており、アンモ酸化用触媒のヒビや欠けの発生頻度が減少することと関連している。

[0016] 乾燥粒子の焼成工程における重量変化率や発熱量は組成（金属組成、使用原料、金属成分と担体の質量比）や触媒の前駆体スラリー調製時に用いる添加剤の種類・量、pH調節に用いた酸及び塩基の量、乾燥条件などを最適化して組み合わせることにより、制御することができる。乾燥粒子の焼成工程中の重量変化や発熱量に関係する要件を満たしていれば、スラリー調製工程（工程1）や乾燥条件（工程2）及び、焼成工程（工程3）に関して、特に制限はない。

[0017] 本実施形態に用いるアンモ酸化用触媒の組成については特に限定されないが、一例として下記一般式（1）で表されるモリブデンと、ビスマスと、鉄と、を含有する組成が好ましい。モリブデンはプロピレンの吸着サイト及びアンモニアの活性サイトとしての役割を担っている。また、ビスマスはプロピレンを活性させ、 α 位水素を引き抜いて π アリル種を生成させる役割を担っている。さらに鉄は3価／2価のレドックスにより気相に存在する酸素を触媒活性点に供給する役割を担っている。このような組成を有することにより、アクリロニトリル選択率がより向上する傾向にある。



式（1）中、Xはニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウムからなる群より選ばれる1種類以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素を示す。aはモリブデン12原子に対するビスマスの原子比を示し、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ であり、好ましくは $0.15 \leq a$

≤ 1.0 であり、より好ましくは $0.2 \leq a \leq 0.7$ である。 b はモリブデン12原子に対する鉄の原子比を示し、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ であり、好ましくは $0.5 \leq b \leq 2.5$ であり、より好ましくは $1.0 \leq b \leq 2.0$ である。 c はモリブデン12原子に対する X の原子比を示し、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ であり、好ましくは $3.0 \leq c \leq 9.0$ であり、より好ましくは $5.0 \leq c \leq 8.5$ である。 d はモリブデン12原子に対する Y の原子比を示し、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ であり、好ましくは $0.2 \leq d \leq 2.0$ であり、より好ましくは $0.3 \leq d \leq 1.5$ である。 e はモリブデン12原子に対する Z の原子比を示し、 $0.01 \leq e \leq 2.0$ であり、好ましくは $0.05 \leq e \leq 1.0$ である。 f はモリブデン12原子に対する酸素の原子比を示し、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。

[0018] 本実施形態のアンモ酸化用触媒の製造方法は、例えば、金属成分や担体などの触媒を構成する成分の原料を混合し、触媒の前駆体となる前駆体スラリー（前駆体スラリー）を調製する工程（工程1）、前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る工程（工程2）、前記乾燥粒子を焼成（例えば、脱硝工程及び本焼成工程）してアンモ酸化用触媒を得る工程（工程3）を有している。

[0019] 工程（1）は、例えば、金属成分や担体などの触媒を構成する成分の原料を混合し、前駆体スラリーを調製する工程である。各金属元素の元素源としては、例えば、水又は酸性水溶液に可溶なアンモニウム塩、硝酸塩、有機酸塩等が挙げられる。これらは塩酸塩を使用した場合に生じる塩素の残留や硫酸塩を使用した場合に生じる硫黄の残留を生じない点で好ましい。

[0020] 担体の原料は通常用いられるものであれば、特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの酸化物が挙げられるが、中でもシリカが好ましい。シリカは他の酸化物と比較してそれ自体は不活性であり、活性触媒成分に対し良好なバインド作用を有する。

[0021] 前駆体スラリーを調製する際の各成分の混合順は特に限定されないが、例えば、上記一般式（1）で表される組成の実施形態に関する一例としては下

記の通りである。まず、温水に溶解させたモリブデンのアンモニウム塩（以下、モリブデン溶液と称する）をシリカゾル（以下、シリカ溶液と称する）に添加する。次にビスマス、セリウム、鉄、クロム、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト、ルビジウム、セシウム、カリウム等の各元素の元素源の硝酸塩を硝酸水溶液に溶解させた溶液（以下、金属硝酸塩水溶液と称する）を加え、前駆体スラリーが得られる。また、前駆体スラリー中には必ずしも触媒を構成するすべての元素を含有している必要はなく、前駆体スラリー中に含有されていない元素の原料は焼成工程までに各工程で添加してもよく、乾燥後の触媒に含浸するなどの方法により添加してもよい。

[0022] 前述の原料スラリーの調製法に対して、使用する硝酸の濃度調整や各種添加剤をシリカゾルやモリブデン溶液、金属硝酸塩水溶液に添加して、スラリーのpHを変化させることができる。本実施例形態においては、例えば、酸化モリブデンの析出抑制の観点でアンモニア水又は水をモリブデン溶液に添加している。本実施形態においては、アンモニア水又は水の添加により、スラリー中の金属の形態が変化したり、スラリー中の硝酸アンモニウム量が増加するなど理由を一つに限定することはできないが、アンモニア水又は水を添加するに従い、乾燥粒子の焼成工程における発熱量は増加する傾向にあり、発熱量を上記範囲内とすることができる。

アンモニア水の濃度は、例えば、5～30質量%程度であってもよい。

アンモニア水又は水の添加量は、例えば、モリブデン溶液100質量部に対して、1～10質量部程度であってもよい。

[0023] 前駆体スラリー調製時に加える添加剤に関しては、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどの水溶性ポリマーやアミン類、カルボン酸、アミノカルボン酸類、その他の有機酸を適宜、シリカゾルやモリブデン溶液、金属硝酸塩水溶液に添加して前駆体スラリーを調製することができる。これらの添加剤の中でも、シュウ酸、イミノ二酢酸、ピリジンがより好ましい。

[0024] 添加剤の分解及び燃焼時の発熱（吸熱）量は種類により異なるため、添加

量の増減と発熱（吸熱）量との関係を一義的に定義することはできないが、添加量を調節することにより、乾燥粒子の発熱量を調節することがアクリロニトリル収率向上の観点から好ましい。一般に添加剤の含有量は前駆体スラリーにおいてアンモ酸化用触媒を構成する金属元素の総和に対して、0.01～0.10モル当量となることが好ましい。より好ましくは0.02～0.07モル当量である。添加剤の含有量が0.01モル当量以上である場合、発熱量への影響が有り、添加剤の効果が発現する。また、添加剤の含有量が0.10モル当量以下であることにより、添加剤の分解及び燃焼時による重量減少が抑制され、乾燥粒子の重量変化率が抑制される。

[0025] アンモ酸化用触媒中の金属酸化物と担体との質量比率は金属酸化物：担体＝55：45～65：35であることが好ましい。担体の含有量を増加させた場合、金属原料由来の発熱量が減少する。また、実用条件下において耐破砕性や耐摩耗性といった強度の観点から担体の含有量が35質量%以上であることが好ましい。

[0026] 工程2は、前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る工程である。好ましくは、前駆体スラリーを噴霧乾燥し、乾燥粒子を得る工程である。前駆体スラリーを噴霧乾燥することによって流動層反応に適した球形微粒子を得ることができる。噴霧乾燥装置としては、回転円盤式、ノズル式等の一般的なものをを用いることができる。噴霧乾燥条件を調節することにより、乾燥粒子の焼成時の発熱量及び重量減少の制御や触媒の粒径調整が可能になる。得られるアンモ酸化用触媒を流動層触媒として用いる場合には、アンモ酸化用触媒の粒径は、好ましくは25～180 μm である。好ましい噴霧乾燥条件の一例を記載すると、乾燥器上部の中央に設置された、皿型回転子を備えた遠心式噴霧化装置を用い、乾燥器の入口空気温度を180～280℃、出口温度を100～170℃に保持する条件が挙げられる。

[0027] 工程3は、乾燥によって得られた乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る工程である。乾燥粒子は硝酸を含有し得るため、本焼成の前に脱硝処理を行うことが好ましい。脱硝処理は150～450℃で1.5～3時間の加

熱を行うことが好ましい。本焼成温度は、好ましくは550～650℃である。焼成温度が570℃以上であることにより、結晶成長が十分に進行し、得られるアンモ酸化用触媒のアクリロニトリル選択性がより向上する傾向にある。また、焼成温度が650℃以下であることにより、得られるアンモ酸化用触媒の表面積が増大し、プロピレンの反応活性がより向上する傾向にある。脱硝及び焼成の際に用いるガス雰囲気は、酸素を含んだ酸化性ガス雰囲気でも、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気でもよいが、空気を用いるのが便利である。

[0028] 本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、前述した方法により得られるアンモ酸化用触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させてアクリロニトリルを製造する反応工程を有する。アンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造は固定床反応器又は流動床反応器（流動反応槽）により実施することができる。これらの中でも、反応の際に発生する熱を効率的に除去し、アクリロニトリルの収率を高める観点から、流動床反応器（流動反応槽）が好ましい。また、反応工程を流動反応槽で行う場合、アンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、アンモ酸化反応を行うことが好ましい。アンモ酸化反応の原料であるプロピレン及びアンモニアは必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。前記分子状酸素源が空気の場合、原料ガス中のプロピレンとアンモニアと空気のモル比（プロピレン／アンモニア／空気）は、好ましくは1／（0.8～1.4）／（7～12）の範囲であり、より好ましくは1／（0.9～1.3）／（8～11）の範囲である反応温度は、好ましくは350～550℃であり、より好ましくは400～500℃の範囲である。また、反応圧力は、好ましくは常圧～0.3MPaである。原料ガスとアンモ酸化用触媒との接触時間は、好ましくは3～6秒である。

[0029] プロピレンのアンモ酸化反応に使用する反応管には、特に限定されないが、例えば、10メッシュの金網を1cm間隔で16枚内蔵した内径25mm

のパイレックス（登録商標）ガラス管を使用することができる。アンモ酸化反応の具体例としては、特に限定されないが、例えば、まず、アンモ酸化用触媒量 50 cc、反応温度 430℃、反応圧力 0.17 MPa に設定し、プロピレン容積 9% の混合ガス（プロピレン、アンモニア、酸素、ヘリウム）を通過させる。そして、プロピレンに対するアンモニアの容積比は、下記式で定義される硫酸原単位が 20 kg / T - AN となるように設定する。この時のアンモニア / プロピレンのモル比を N / C と定義する。プロピレンに対する酸素の容積比は、反応器出口ガスの酸素濃度が 0.2 ± 0.02 容積% になるように設定する。その際の酸素のモル量を空気は酸素を 21% 含有しているとして空気のモル量に換算する。この時の空気 / プロピレンのモル比を A / C と定義する。また混合ガスの流速を変更することで、下記式で定義される接触時間を変更することができる。これによって下記式で定義されるプロピレン転化率が 99.3 ± 0.2 % となるように設定することができる。硫酸原単位、接触時間、プロピレン転化率、アクリロニトリル収率は下記式のように定義される。

[数1]

硫酸原単位 (kg/T-AN)

$$= \frac{\text{未反応のアンモニアを中和するのに必要な硫酸の重量 (kg)}}{\text{アクリロニトリルの生産重量 (T)}}$$

接触時間 (sec.)

$$= \frac{\text{触媒量 (cc)}}{\text{混合ガス流量 (cc-NTP/sec.)}} \times \frac{273}{273 + \text{反応温度 (°C)}} \times \frac{\text{反応圧力 (MPa)}}{0.10}$$

プロピレン転化率 (%)

$$= \frac{\text{消費されたプロピレン (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

アクリロニトリル収率 (%)

$$= \frac{\text{生成したアクリロニトリル (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

実施例

[0030] 以下に実施例を示して、本実施形態をより詳細に説明するが、本実施形態は以下に記載の実施例によって制限されるものではない。なお、実施例及び比較例に記載した触媒組成は各元素の仕込み組成と同じ値である。

[0031] [TG-DTA測定]

乾燥粒子の焼成工程中の発熱量及び重量減少は、示差熱-熱重量測定装置（株式会社Rigaku製、Thermo plus EVO2シリーズTG8121）を用いて、焼成前の乾燥粒子のTG-DTA測定を実施することにより見積もった。具体的には、まず、焼成前の乾燥粒子（20mg）を白金製の試料容器（外径 5.2mm、高さ2.5mmの円筒形のうつわ）に入れ、測定に供した。測定条件は空気雰囲気下、昇温速度を10℃/分、室温（20℃）から600℃を温度範囲とした。乾燥粒子の重量減少率は450℃時点での試料重量を測定開始時の試料重量で除したものと定義した。また、乾燥粒子の発熱量に関しては、上記装置及び条件により得られた測定値（単位： $\mu\text{m} \cdot \text{s} / \text{g}$ ）を発熱量が既知である標準物質（1. Pb 融解温度：327.5℃、融解エネルギー：23.1J/g、2. Al 融解温度：660.3℃、融解エネルギー：399.9J/g、3. Sn 融解温度：231.9℃、融解エネルギー：60.4J/g）の測定結果から得られた検量線を用いて換算することにより、算出値（単位：J/g）を得た。なお、本実施例及び比較例の焼成前の乾燥粒子はいずれも示差熱保持測定において、X軸を温度、Y軸を発熱量としたときに、200℃から300℃の温度範囲に極大値を示す発熱反応に由来する正のDTAピークを有していた。

[0032] [硫酸原単位、接触時間、プロピレン転化率、アクリロニトリル収率]

プロピレンのアンモ酸化反応に使用する反応管には、10メッシュの金網を1cm間隔で16枚内蔵した内径25mmのパイレックス（登録商標）ガラス管を使用した。アンモ酸化反応において、アンモ酸化用触媒量50cc、反応温度430℃、反応圧力0.17MPaに設定し、プロピレン容積9

%の混合ガス（プロピレン、アンモニア、酸素、ヘリウム）を通過させた。そして、プロピレンに対するアンモニアの容積比は、下記式で定義される硫酸原単位が $20 \text{ kg} / \text{T-AN}$ となるように設定した。この時のアンモニア／プロピレンのモル比を N / C と定義した。プロピレンに対する酸素の容積比は、反応器出口ガスの酸素濃度が 0.2 ± 0.02 容積%になるように設定した。その際の酸素のモル量を空気は酸素を 21% 含有しているとして空気のモル量に換算した。この時の空気／プロピレンのモル比を A / C と定義した。また混合ガスの流速を変更することで、下記式で定義される接触時間を変更した。これによって下記式で定義されるプロピレン転化率が $99.3 \pm 0.2\%$ となるように設定した。硫酸原単位、接触時間、プロピレン転化率、アクリロニトリル収率は下記式のように定義した。

[数2]

硫酸原単位 ($\text{kg} / \text{T-AN}$)

$$= \frac{\text{未反応のアンモニアを中和するのに必要な硫酸の重量 (kg)}}{\text{アクリロニトリルの生産重量 (T)}}$$

接触時間 (sec.)

$$= \frac{\text{触媒量 (cc)}}{\text{混合ガス流量 (cc-NTP/sec.)}} \times \frac{273}{273 + \text{反応温度 (}^\circ\text{C)}} \times \frac{\text{反応圧力 (MPa)}}{0.10}$$

プロピレン転化率 (%)

$$= \frac{\text{消費されたプロピレン (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

アクリロニトリル収率 (%)

$$= \frac{\text{生成したアクリロニトリル (mol)}}{\text{供給されたプロピレン (mol)}} \times 100$$

[0033] [実施例 1]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00} \text{Bi}_{0.47} \text{Ce}_{0.99} \text{Fe}_{1.88} \text{Ni}_{3.08} \text{Co}_{3.90} \text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は230℃とし、出口の空気温度は110℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は104J/g、重量減少は31.5%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアン

モ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N／C）、空気／プロピレンのモル比（A／C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0034] [実施例2]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は230℃

とし、出口の空気温度は110℃とした。また、円盤の回転数は12500 rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は98 J/g、重量減少は27.2%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア/プロピレンのモル比（N/C）、空気/プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0035] [実施例3]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120 rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、53.7gの水を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{Rb}$

NO_3^- を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は235℃とし、出口の空気温度は110℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は101J/g、重量減少は30.5%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N/C）、空気／プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0036] [実施例4]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム

$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、53.7gの水を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は235℃とし、出口の空気温度は110℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は95J/g、重量減少は26.1%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N／C）、空気／プロピレンのモル比（A／C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0037] [実施例5]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。55℃に冷却した後に、26.9gの水を添加し、55℃で保持し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は230℃とし、出口の空気温度は110℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は52J/g、重量減少は26.3%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、4

50℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N／C）、空気／プロピレンのモル比（A／C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0038] [実施例6]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ

・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は94J/g、重量減少は26.9%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア/プロピレンのモル比（N/C）、空気/プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0039] [実施例7] 金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸25.0gを添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝

酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4 g の硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8 g の硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0 g の硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3 g に溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200 rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250 rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌し、さらに28質量%のアンモニア水溶液20.0 gを加えて、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500 rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は114 J/g、重量減少は27.4%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N/C）、空気／プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0040] [実施例8]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたイミノ二酢酸25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は81J/g、重量減少率は27.5%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸

化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N／C）、空気／プロピレンのモル比（A／C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0041] [実施例9]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたピリジン25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリ

一を調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は 270°C とし、出口の空気温度は 155°C とした。また、円盤の回転数は 12500rpm に設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、 200°C から 300°C の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は 175J/g 、重量減少率は 26.0% であった。乾燥粒子は 200°C で5分間保持し、 200°C から 450°C まで $2.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 450°C で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を 595°C で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N／C）、空気／プロピレンのモル比（A／C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0042] [実施例10]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル 1333g を蓋つきの容器に入れ、 40°C に保持し、攪拌回転数 120rpm で攪拌しながら、水 287.5g に溶解させたポリアクリル酸アンモニウム 15.0g （最終的に得られる触媒粉の1.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に 476.7g のパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、 850.8g の 60°C の温水に溶解させた。45 $^{\circ}\text{C}$ に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄

[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O]、203.4gの硝酸ニッケル[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]、258.8gの硝酸コバルト[Co(NO₃)₂ · 6H₂O]、及び5.0gの硝酸ルビジウム[RbNO₃]を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は62J/g、重量減少率は27.8%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア/プロピレンのモル比（N/C）、空気/プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0043] [実施例11]

金属成分の組成がMo_{12.00}Bi_{0.47}Ce_{0.99}Fe_{1.88}Ni_{3.08}Co_{3.90}Rb_{0.15}で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：55質量%、シリカ：45質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%のSiO₂を含有するシリカゾル1500gを蓋つきの容

器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に437.0gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、779.9gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、29.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に47.3gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、88.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、157.0gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、186.5gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、237.3gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び4.6gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸392.2gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は75J/g、重量減少は26.9%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させ

ながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N／C）、空気／プロピレンのモル比（A／C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0044] [実施例12]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器

を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は280℃とし、出口の空気温度は160℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は73J/g、重量減少は27.5%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア/プロピレンのモル比（N/C）、空気/プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0045] [比較例1]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの70℃の温水に溶解させた。70℃で保持し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶

液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は43J/g、重量減少率は25.0%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N/C）、空気／プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0046] [比較例2]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つ

き容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は42J/g、重量減少率は36.0%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N/C）、空気／プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0047] [比較例3]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：6

0質量%、シリカ：40質量%)を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却した後に、35.8gの15質量%のアンモニア水溶液を添加し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌することにより、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は305℃とし、出口の空気温度は195℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は40J/g、重量減少率は23.2%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥

粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N／C）、空気／プロピレンのモル比（A／C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0048] [比較例4]

金属成分の組成が $\text{Mo}_{12.00}\text{Bi}_{0.47}\text{Ce}_{0.99}\text{Fe}_{1.88}\text{Ni}_{3.08}\text{Co}_{3.90}\text{Rb}_{0.15}$ で表される金属酸化物をシリカに担持した触媒（金属酸化物：60質量%、シリカ：40質量%）を以下の手順で製造した。

まず、30質量%の SiO_2 を含有するシリカゾル1333gを蓋つきの容器に入れ、40℃に保持し、攪拌回転数120rpmで攪拌しながら、水287.5gに溶解させたシュウ酸二水和物25.0g（最終的に得られる触媒粉の2.5質量%相当量）を添加し、蓋をした後に10分間攪拌し、シリカ水溶液とした。別の蓋つき容器に476.7gのパラモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を入れ、850.8gの60℃の温水に溶解させた。45℃に冷却し、モリブデン水溶液とした。さらに、別の蓋つき容器に51.6gの硝酸ビスマス $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、96.1gの硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、171.2gの硝酸鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、203.4gの硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、258.8gの硝酸コバルト $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、及び5.0gの硝酸ルビジウム $[\text{RbNO}_3]$ を、16.6質量%の硝酸393.3gに溶解させ、40℃に保持し、硝酸塩水溶液とした。上記シリカ水溶液に対し、40℃に保持し、攪拌回転数200rpmで攪拌しながら、上記モリブデン水溶液を添加してシリカ・モリブデン水溶液を得た。5分間攪拌後、引き続き40℃に保持し、攪拌回転数250rpmで攪拌しながら上記シリカ・モリブデン水溶液に上記硝酸塩水溶液を添加し、原料スラリーを調製した。上記原料スラリーを40℃で蓋をして45分間攪拌すること

により、前駆体スラリーを調製した。得られた前駆体スラリーは回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させて乾燥粒子を得た。このとき、乾燥器入口の空気温度は270℃とし、出口の空気温度は155℃とした。また、円盤の回転数は12500rpmに設定した。得られた乾燥粒子を用いてTG-DTA測定を実施したところ、200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量は41J/g、重量減少率は24.1%であった。乾燥粒子は200℃で5分間保持し、200℃から450℃まで2.5℃/分で昇温し、450℃で20分保持することで脱硝した。脱硝した乾燥粒子を595℃で2時間焼成して、アンモ酸化用触媒を得た。得られたアンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応（アンモ酸化反応）させることにより、アクリロニトリルを製造し、アンモニア／プロピレンのモル比（N/C）、空気／プロピレンのモル比（A/C）、アクリロニトリル収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0049] [表1]

	スラリー調製条件					乾燥乾燥条件	TG-DTA結果		反応条件・結果			
	添加剤	添加剤量 (質量%)	乾燥槽中の 金属化合物/ 担体質量比	Mn水溶液濃度	Mo水溶液 濃度(μmol)		発熱量 (J/g)	重量減少率 (%)	反応温度 (℃)	N/C	A/C	アクリロニトリル 収率(%)
実施例1	シュウ酸	2.5	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：230℃ 出口：110℃	104	31.5	730	1.18	8.81	84.1
実施例2		0.0	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：230℃ 出口：110℃	98	27.2	730	1.20	8.93	83.8
実施例3	シュウ酸	2.5	60/40	水 53.7 g添加	無	入口：235℃ 出口：110℃	101	30.5	430	1.21	8.88	83.9
実施例4		0.0	60/40	水 53.7 g添加	無	入口：235℃ 出口：110℃	95	26.1	430	1.19	8.94	83.7
実施例5		0.0	60/40	水26.9 g添加 及び55℃保持	無	入口：230℃ 出口：110℃	52	26.3	430	1.21	9.15	83.8
実施例6	シュウ酸	2.5	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：270℃ 出口：155℃	94	26.9	430	1.19	8.89	83.7
実施例7	シュウ酸	2.5	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：270℃ 出口：155℃	114	27.4	730	1.21	8.96	83.7
実施例8	イミノ二酢酸	2.5	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：270℃ 出口：155℃	81	27.5	430	1.21	8.82	83.6
実施例9	ヒリジン	2.5	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：270℃ 出口：155℃	175	26.0	730	1.21	8.93	83.7
比較例10	ポリアクリル酸 アンモニウム	1.5	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：270℃ 出口：155℃	62	27.8	430	1.16	8.95	83.6
実施例11	シュウ酸	2.5	55/45	15質量%アンモニア水 29.8 g添加	無	入口：270℃ 出口：155℃	75	26.9	730	1.20	9.11	83.1
実施例12	シュウ酸	2.0	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：280℃ 出口：150℃	73	27.5	430	1.19	8.60	83.2
比較例1		0.0	60/40	70℃保持	有	入口：270℃ 出口：155℃	43	25.0	430	1.20	9.19	82.3
比較例2		0.0	60/40		有	入口：270℃ 出口：155℃	47	36.0	430	1.13	8.87	82.5
比較例3	シュウ酸	2.5	60/40	15質量%アンモニア水 35.8 g添加	無	入口：305℃ 出口：135℃	40	23.2	430	1.20	8.88	82.9
比較例4	シュウ酸	2.5	60/40		有	入口：230℃ 出口：130℃	71	24.1	730	1.20	9.04	82.6

[0050] 表1から明らかなように、実施例1～12で得られたアンモ酸化用触媒は

いずれも高収率でアクリロニトリルを合成できた。一方、比較例 1～3 で得られたアンモ酸化用触媒は実施例 1～12 と同じ金属組成であるにもかかわらず、実施例 1～12 と比較して、アクリロニトリルの収率が低かった。さらに、比較例 4 で得られたアンモ酸化用触媒は実施例 1～12 と類似の金属組成であるにもかかわらず、実施例 1～12 と比較して、アクリロニトリルの収率が低かった。

[0051] 本出願は、2018年8月24日出願の日本特許出願（特願2018-157543号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 触媒の前駆体となる前駆体スラリーを調製する調製工程と、
前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程と、
前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程と、
を有し、
焼成前の乾燥粒子のT G-D T A測定により観測される200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量が、45 J/g以上、200 J/g以下である、アンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記発熱量が、80 J/g以上、200 J/g以下である、請求項1に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項3] 前記アンモ酸化用触媒が、下記一般式(1)で表される組成を有する複合金属酸化物を含む、請求項1又は2に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- $$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{Z}_e\text{O}_f \quad (1)$$
- (式(1)中、Xはニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウムからなる群より選ばれる1種類以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジウム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素を示す。aはモリブデン12原子に対するビスmasの原子比を示し、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ であり、bはモリブデン12原子に対する鉄の原子比を示し、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ であり、cはモリブデン12原子に対するXの原子比を示し、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ であり、dはモリブデン12原子に対するYの原子比を示し、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ であり、eはモリブデン12原子に対するZの原子比を示し、 $0.01 \leq e \leq 2.0$ であり、fはモリブデン12原子に対する酸素の原子比を示し、存

在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

- [請求項4] 前記アンモ酸化用触媒が担体を含み、前記アンモ酸化用触媒における担体の含有量が35～45質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項5] 前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料にアンモニア水又は水を添加することを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項6] 前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料がモリブデン溶液を含み、モリブデン溶液にアンモニア水又は水を添加することを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項7] 前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程において、乾燥機の入口空気温度を180～280℃に保持し、出口温度を100～170℃に保持する、請求項1～6のいずれか1項に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項8] 前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、本焼成の前に脱硝処理を含み、脱硝処理が150～450℃で1.5～3時間の加熱を行う、請求項1～7のいずれか1項に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項9] 前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、本焼成温度が550～650℃である、請求項1～8のいずれか1項に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。
- [請求項10] 触媒の前駆体となる前駆体スラリーを調製する調製工程と、
前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程と、
前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程と、
前記アンモ酸化用触媒を流動反応槽に予め供給し、前記触媒を流動反応槽内で循環させながら、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニ

アと、を反応させてアクリロニトリルを得る工程を含み、

焼成前の乾燥粒子のT G - D T A測定により観測される200℃から300℃の範囲に極大値を有する発熱ピークの面積値から算出される発熱量が、45 J / g 以上、200 J / g 以下である、アクリロニトリルの製造方法。

[請求項11] 前記発熱量が、80 J / g 以上、200 J / g 以下である、請求項10に記載のアクリロニトリルの製造方法。

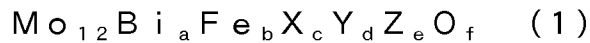
[請求項12] 前記分子状酸素源が空気であり、
プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比が、プロピレン / アンモニア / 空気の比で1 / (0.8 ~ 1.4) / (7 ~ 12) の範囲である、請求項10又は11に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項13] 前記分子状酸素源が空気であり、
プロピレンに対するアンモニア及び空気のモル比が、プロピレン / アンモニア / 空気の比で1 / (0.9 ~ 1.3) / (8 ~ 11) の範囲である、請求項10又は11に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項14] 前記アンモ酸化用触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる温度が、350 ~ 550℃の温度範囲である、請求項10 ~ 13のいずれか1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項15] 前記アンモ酸化用触媒の存在下、プロピレンと、分子状酸素と、アンモニアと、を反応させる温度が、400 ~ 500℃の温度範囲である、請求項10 ~ 13のいずれか1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項16] 前記アンモ酸化用触媒が、下記一般式(1)で表される組成を有する複合金属酸化物を含む、請求項10 ~ 15のいずれか1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。



(式(1)中、Xはニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウムからなる群より選ばれる1種類以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素を示す。aはモリブデン12原子に対するビスマスの原子比を示し、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ であり、bはモリブデン12原子に対する鉄の原子比を示し、 $0.1 \leq b \leq 3.0$ であり、cはモリブデン12原子に対するXの原子比を示し、 $0.1 \leq c \leq 10.0$ であり、dはモリブデン12原子に対するYの原子比を示し、 $0.1 \leq d \leq 3.0$ であり、eはモリブデン12原子に対するZの原子比を示し、 $0.01 \leq e \leq 2.0$ であり、fはモリブデン12原子に対する酸素の原子比を示し、存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

[請求項17] 前記アンモ酸化用触媒が担体を含み、前記アンモ酸化用触媒における担体の含有量が35～45質量%である、請求項10～16のいずれか1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項18] 前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料にアンモニア水又は水を添加することを含む、請求項10～17のいずれか1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項19] 前記前駆体スラリーを調製する調製工程において、原料がモリブデン溶液を含み、モリブデン溶液にアンモニア水又は水を添加することを含む、請求項10～18のいずれか1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

[請求項20] 前記前駆体スラリーを乾燥して乾燥粒子を得る乾燥工程において、乾燥機の入口空気温度を180～280℃に保持し、出口温度を10

0～170℃に保持する、請求項10～19のいずれか1項に記載の
アクリロニトリルの製造方法。

[請求項21] 前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、
本焼成の前に脱硝処理を含み、脱硝処理が150～450℃で1.5～3時間の加熱を行う、請求項10～20のいずれか1項に記載の
アクリロニトリルの製造方法。

[請求項22] 前記乾燥粒子を焼成してアンモ酸化用触媒を得る焼成工程において、
本焼成温度が550～650℃である、請求項10～21のいずれ
か1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J23/887 (2006.01) i,
C07C253/26 (2006.01) i,
C07B61/00 (2006.01) n

B01J37/08 (2006.01) i,
C07C255/08 (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)

Int.Cl. B01J23/887, B01J37/08, C07C253/26, C07C255/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-188802 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 02 November 2015, claims, paragraphs [0047], [0048], [0054]-[0070], [0085]-[0088], [0122] (Family: none)	1-22
X	JP 2015-188801 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 02 November 2015, claims, paragraphs [0044], [0045], [0050]-[0077], [0111]-[0115], [0117] (Family: none)	1-22



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

"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
15 October 2019 (15.10.2019)

Date of mailing of the international search report
29 October 2019 (29.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031717

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/051090A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 03 April 2014, claims, examples & US 2015/0238939 A1: claims, examples & EP 2902106 A1 & TW 201420185 A & KR 10-2015-0046224 A & CN 104661747 A & RU 2015109709 A & BR 112015006012 A & SG 11201501592Q A	1-22
A	WO 2013/129363 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 06 September 2013, claims, examples & US 2015/0065744 A1: claims, examples & EP 2821392 A1 & CN 104144910 A & KR 10-2014-0117597 A & JP 2017-171659 A	1-22
A	JP 2-214543 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO.) 27 August 1990, claims, examples & US 5059573 A: claims, examples & EP 383598 A1 & DE 69001365 T2 & ES 2041132 T3	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/887(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C253/26(2006.01)i, C07C255/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/887, B01J37/08, C07C253/26, C07C255/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-188802 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015.11.02, 特許請求の範囲, [0047], [0048], [0054]-[0070], [0085]-[0088], [0122] (ファミリーなし)	1-22
X	JP 2015-188801 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015.11.02, 特許請求の範囲, [0044], [0045], [0050]-[0077], [0111]-[0115], [0117] (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 10. 2019

国際調査報告の発送日

29. 10. 2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/051090 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.04.03, 請求の範囲, 実施例 & US 2015/0238939 A1: Claims, Examples & EP 2902106 A1 & TW 201420185 A & KR 10-2015-0046224 A & CN 104661747 A & RU 2015109709 A & BR 112015006012 A & SG 11201501592Q A	1-22
A	WO 2013/129363 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2013.09.06, 請求の範囲, 実施例 & US 2015/0065744 A1: Claims, Examples & EP 2821392 A1 & CN 104144910 A & KR 10-2014-0117597 A & JP 2017-171659 A	1-22
A	JP 2-214543 A (日東化学工業株式会社) 1990.08.27, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5059573 A: Claims, Examples & EP 383598 A1 & DE 69001365 T2 & ES 2041132 T3	1-22