(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3871067号
(P3871067)
(45)発行日　平成19年1月24日(2007.1.24)　(24)登録日　平成18年10月27日(2006.10.27)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 27/198	(2006.01)	B01J	27/198	Z
C07C 51/215	(2006.01)	C07C	51/215	
C07C 57/145	(2006.01)	C07C	57/145	
C07D 307/60	(2006.01)	C07D	307/60	B

請求項の数 7　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平7-525709
(86)(22)出願日　平成7年3月23日(1995.3.23)
(65)公表番号　特表平9-511177
(43)公表日　平成9年11月11日(1997.11.11)
(86)国際出願番号　PCT/US1995/003204
(87)国際公開番号　WO1995/026817
(87)国際公開日　平成7年10月12日(1995.10.12)
審査請求日　平成14年1月31日(2002.1.31)
(31)優先権主張番号　08/221,292
(32)優先日　平成6年3月31日(1994.3.31)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウエア州１９８９８ウイルミントン・マーケツトストリート１００７
(74)代理人
弁理士　小田島　平吉
(74)代理人
弁理士　深浦　秀夫
(72)発明者　カワタキス,　コスタンテイノス
アメリカ合衆国デラウエア州１９７０７ホツケシン・デイビツドドライブ２０３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルカン炭化水素の気相酸化触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

触媒中に二つの異なる促進剤Ａ及びＢが存在し、該触媒が式Ｉ～ＩＶ

$(V_{1-x-y}A_xB_yO)_2P_2O_7 \pm \delta$　　Ｉ

$(V_{1-x}A_xO)_2P_{2-y}B_yO_7 \pm \delta$　　ＩＩ

$(V_{1-y}B_yO)_2P_{2-x}A_xO_7 \pm \delta$　　ＩＩＩ

$(VO)_2P_{2-x-y}A_xB_yO_7 \pm \delta$　　ＩＶ

［式中、ＡはＳｂのカチオンであり、そしてＢはＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｓｎ、Ｇａ又はＣｏのカチオンであり；又は
ＡはＢｉのカチオンであり、そしてＢはＳｂ又はＦｅのカチオンであり；
δは０～０．５未満であり、そして
ｘ及びｙは次の通りである、即ち
式Ｉにおいて：　それぞれのＡに対して０．７≧ｘ＞０、
それぞれのＢに対して０．７≧ｙ＞０、及び
０．７≧（ｘ＋ｙ）＞０；
式ＩＩにおいて：　それぞれのＡに対して０．７≧ｘ＞０、及び
それぞれのＢに対して１．０≧ｙ＞０、
式ＩＩＩにおいて：　それぞれのＡに対して１．０≧ｘ＞０、及び
それぞれのＢに対して０．７≧ｙ＞０、並びに
式ＩＶにおいて：　それぞれのＡに対して１．０＞ｘ＞０、

それぞれのＢに対して１．０＞ｙ＞０、及び
１≧（ｘ＋ｙ）＞０］
の結晶酸化物を含んでなる、アルカン炭化水素の酸化に対する改良されたバナジウム－リン－酸素触媒。
【請求項２】
固溶体形の請求の範囲１の触媒。
【請求項３】
触媒の製造において、促進剤Ａ及びＢを無機塩として反応媒体に導入する請求の範囲１の触媒。
【請求項４】
触媒の製造において、促進剤Ａ及びＢをそれぞれ独立に、酢酸塩、アルコキシド、無水ハライド、及びアセチルアセトネートからなる群から選択される塩として反応媒体に導入する請求の範囲３の触媒。
【請求項５】
式Ｉ～ＩＶ
$(V_{1-x-y}A_xB_yO)_2P_2O_7 \pm \delta$ Ｉ
$(V_{1-x}A_xO)_2P_{2-y}B_yO_7 \pm \delta$ ＩＩ
$(V_{1-y}B_yO)_2P_{2-x}A_xO_7 \pm \delta$ ＩＩＩ
$(VO)_2P_{2-x-y}A_xB_yO_7 \pm \delta$ ＩＶ
［式中、ＡはＳｂのカチオンであり、そしてＢはＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｓｎ、Ｇａ又はＣｏのカチオンであり；又は
ＡはＢｉのカチオンであり、そしてＢはＳｂ又はＦｅのカチオンであり；
δは０～０．５未満であり、そして
ｘ及びｙは次の通りである、即ち
式Ｉにおいて：　それぞれのＡに対して０．７≧ｘ＞０、
それぞれのＢに対して０．７≧ｙ＞０、及び
０．７≧（ｘ＋ｙ）＞０；
式ＩＩにおいて：　それぞれのＡに対して０．７≧ｘ＞０、及び
それぞれのＢに対して１．０≧ｙ＞０、
式ＩＩＩにおいて：　それぞれのＡに対して１．０≧ｘ＞０、及び
それぞれのＢに対して０．７≧ｙ＞０、並びに
式ＩＶにおいて：　それぞれのＡに対して１．０＞ｘ＞０、
それぞれのＢに対して１．０＞ｙ＞０、及び
１≧（ｘ＋ｙ）＞０］
の結晶酸化物を含んでなる触媒を用いることを含んでなる、バナジウム－リン－酸素触媒の使用によるｎ－ブタンの無水マレイン酸への改良された酸化法。
【請求項６】
触媒が唯一の酸素源である請求の範囲５の方法。
【請求項７】
酸化を循環固体反応器で行う請求の範囲５の方法。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、アルカン炭化水素の酸化、特にｎ－ブタンの気相酸化による無水マレイン酸の製造に対する触媒として有用な、好ましくは基本的にピロリン酸バナジウムに基づく固溶体形のカチオン置換触媒に関する。
背景の技術
無水マレイン酸は、農業用化学品、塗料、紙のサイジング、食品添加剤、又は合成樹脂に対する原料として使用される。この有用な化学品に対する高度な要求を満たすために、種々の製造法が開発されている。そのうち最も成功したものは、バナジウム－リン－酸素（ＶＰＯ）触媒の存在下におけるｎ－ブタンの無水マレイン酸への気相酸化を含む。１９７

０年代におけるこの方法の開発以来、反応条件、特にＶＰＯ触媒を改良するために絶えず研究が行われてきた。
この技術の改良に関する総説は、Ｇ．Ｊ．ハッチングス（Ｈｕｔｔｉｎｇｓ），応用触媒作用（Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｃａｔａｌｙｓｉｓ），エルセビア・サイエンス出版（Ｅｌｓｅｖｉｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ，Ａｍｓｔｅｒｄａｍ）、７２（１９９１）、１－３１ページに見られる。ＶＰＯ触媒の好適な製造法は、V_2O_5及びH_3PO_4の、水性溶媒又は非水性溶媒、例えばメタノール、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）又はイソブタノール中における温浸、続く溶媒の除去により触媒前駆体と言われるものを調製し、これを加熱により活性化する方法である。バナジウム、リン及び酸素は、良く特徴づけられたはっきりした化合物を多く、例えばα－$VOPO_4$、γ－$VOPO_4$、$VOHPO_4$、$(VO)_2P_2O_7$、$VO(PO_3)_2$および$VO(H_2PO_4)_2$を形成することができ、最も活性な触媒相は$(VO)_2P_2O_7$であると考えられている。ＶＰＯ触媒における主たる酸化物は$(VO)_2P_2O_7$であるけれど、普通ＶＰＯ触媒は他の酸化物相が多分存在しているという認識の下で、「混合酸化物」として言及される。ＶＰＯ触媒は、Ｖ：Ｐ原子比が典型的には１：１～１．２の範囲にあり、平均の、バルクなバナジウムの酸化状態が４．０～４．３の範囲にある。ＶＰＯ触媒の性能を改善するために用いられる主な方法の一つは、促進剤の使用を含んでいた。
一般に促進された触媒の製造法は、促進されていない触媒に対して記述されているものと同じである。促進剤化合物は、（ａ）触媒前駆体の製造に先だってバナジウム及びリン化合物と一緒に、又は（ｂ）最終触媒の、熱処理による生成に先だって触媒前駆体への含浸により、添加することができる。有機媒体中で製造されるバナジウム／リン／ケイ素触媒組成物は公知である。更に高表面積のＶＰＯ触媒の製造法も知られている。バナジウム１モル当たり０．２モルまでの遷移金属、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属、例えばタンタル、チタン、ニオビウム、アンチモン、ビスマス、又はクロムを含有するそのような触媒も開示されている。ケイ素、及びインジウム、アンチモン及びタンタルの少なくとも一つを含んでなる促進剤を含有する改良されたＶＰＯ触媒も教示されている。
多くのカチオン、例えばＣｏ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｚｎ、Ｃｅ、Ｍｎ、Ｓｎ、およびＬｕは、$(VO)_2P_2O_7$中で固溶体を形成すると考えられている。米国特許第４３３７１７３号は、一般式

$$[(V_{1-x-v-z}Fe_xCr_vAl_z)O]_2P_2O_7$$

[式中、$0 \leq x \leq 0.40$、$0 \leq y \leq 0.40$、$0 \leq z \leq 0.40$および$x+y+z \leq 0.40$]

によって表され、$(VO)_2P_2O_7$と同一の結晶構造を有する置換型固溶体形結晶酸化物を含んでなる促進されたＶＰＯ触媒を開示している。これらの発明者が提案する促進剤は、$(VO)_2P_2O_7$相との固溶液であってよく、非常に低濃度で有効のように見える。
長年に亘る触媒及び工程の開発における進歩にも拘らず、依然としてＶＰＯ触媒を改善する必要があり、これが本発明の意図する目的である。
発明の簡単な説明
本発明は、式Ｉ～ＩＶ

$$\mathrm{I} \quad (V_{1-x-y}A_xB_yO)_2P_2O_{7\pm\delta}$$

$$\mathrm{II} \quad (V_{1-x}A_xO)_2P_{2-y}B_yO_{7\pm\delta}$$

$$\mathrm{III} \quad (V_{1-y}B_yO)_2P_{2-x}A_xO_{7\pm\delta}$$

$$\mathrm{IV} \quad (VO)_2P_{2-x-y}A_xB_yO_{7\pm\delta}$$

［式中，ＡはＳｂのカチオンであって、ＢはＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｓｎ、Ｇａ及びＣｏのカチオンであるか、或いは、ＡはＢｉのカチオンであって、ＢはＳｂ又はＦｅであり；δは０－０．５以下であり、そしてｘ及びｙは次の通りである、即ち
式Ｉにおいて：　　それぞれのＡに対して０．７≧ｘ＞０、及び
それぞれのＢに対して０．７≧ｙ＞０、
０．７≧（ｘ＋ｙ）＞０；

式ＩＩにおいて：　それぞれのＡに対して０．７≧ｘ＞０、及び
それぞれのＢに対して１．０≧ｙ＞０、
式ＩＩＩにおいて：　それぞれのＡに対して１．０≧ｘ＞０、及び
それぞれのＢに対して０．７≧ｙ＞０、並びに
式ＩＶにおいて：　それぞれのＡに対して１．０＞ｘ＞０、
それぞれのＢに対して１．０＞ｙ＞０、及び
１≧（ｘ＋ｙ）＞０］
の結晶酸化物を含んでなる、アルカンの酸化に対する改良されたＶＰＯ触媒を提供する。本発明による触媒は、触媒の結晶格子内に増大した酸素容量を提供する、即ち触媒に含まれる易動性又は「反応性」の酸素を提供すると考えられる。ｎ－ブタンの酸化の場合、本発明による触媒は、気相酸素の不在下におけるｎ－ブタンの酸化による無水マレイン酸の生成に対して選択的であり及び／又はその選択性向上をもたらすと思われる。例えば、結晶格子内の選択的な「反応性」酸素の増加による無水マレイン酸への選択性向上は、究極的にはｎ－ブタンから無水マレイン酸への酸化法の収率を全体的に改善する。

【図面の簡単な説明】

図１は、実施例２９に記述するごとく、パルス型ミクロ反応器で利用される発生させたｎ－ブタンのパルス回数に対するｎ－ブタンの無水マレイン酸への転化率パーセントを示すチャートである。白の四角は本発明の触媒、即ち実施例１に記述するように製造した（$V_{0.9}Sb_{0.05}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7$を表す。黒の四角は、対照実施例Ａにおけるように製造した（ＶＯ）$_2P_2O_7$を表す。黒のダイヤモンドは、対照実施例Ｂにおけるように製造した（$V_{0.9}Cr_{0.1}O_2$）P_2O_7を表す。白のダイヤモンドは、対照実施例Ｃにおけるように製造した（$V_{0.9}Cr_{0.05}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7$を表わす。

図２は、実施例２９に記述するごとく、パルス型ミクロ反応器で利用される発生させたｎ－ブタンのパルス回数に対する無水マレイン酸への選択率を示すチャートである。白及び黒の四角及びダイアモンドは、図１に対して上述したものと同一の化合物を表す。

図３は、実施例３９に記述するごとく調製したシリカ１０重量％を含む噴霧乾燥した触媒に関し、パルス型ミクロ反応器で利用されるｎ－ブタンのパルス回数に対するｎ－ブタンの無水マレイン酸への転化率パーセントを示すチャートである。白の四角は本発明の触媒、即ち実施例３９に記述するように製造した（$V_{0.9}Sb_{0.05}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7$／$SiO_2$を表す。黒の四角は、対照実施例Ｅにおけるように製造した（ＶＯ）$_2P_2O_7$／SiO_2を表す。

図４は、実施例３９に記述するごとく調製したシリカ１０重量％を含む噴霧乾燥した触媒に関し、パルス型ミクロ反応器で利用されるｎ－ブタンのパルス回数に対する無水マレイン酸への選択率を示すチャートである。白及び黒の四角は図３に対して上述したものと同一の化合物を表す。

発明の詳細な説明

式Ｉ－ＩＶとして上述したような本発明の改良されたＶＰＯ触媒は、本明細書で参考文献として引用される米国特許第４４４２２２６号に記述されているものと同様の方法で、即ち＋５価の酸化状態にあるバナジウム、例えばV_2O_5及びNH_4VO_3を、まず水性又は有機液体媒体中での反応により実質的な程度まで＋４価の酸化状態へ還元する。この還元剤は、可溶性の無機化合物、例えばハロゲン酸例えば濃塩酸、リンの還元された酸例えばH_3PO_3、或いは可溶性の有機化合物例えばホルムアルデヒド、エチレングリコール、又はグリコース酸、シュウ酸、クエン酸もしくは酒石酸を含んでなる。有機媒体、ここで好適な媒体に関し、還元剤は、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、及びベンジルアルコールのような種から選択されるアルコールを一種又はそれ以上含んでいても良い。還元反応は、５価のバナジウム化合物を液体媒体中でスラリーにし、ついで還元を行うのに必要な時間還流下に加熱することによって実行できる。

無水マレイン酸の向上した生産性をもたらす本発明のＶＰＯ触媒における改良は、好ましくは特別な配列及び化学的形態で、即ち固溶体で導入される促進剤ＡＢの（ＶＯ）$_2P_2O_7$結晶構造への導入、続く４価のバナジウムを生成させる還元工程に由来する。前述した

ように、促進剤カチオン残基は、ＡがＳｂでＢがＦｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｓｎ、Ｇａ又はＣｏである組み合わせ、或いは、ＡがＢｉでＢがＳｂ又はＦｅである組み合わせを含んでなる。最も好適な組み合わせはＳｂ及びＦｅである。
本発明の触媒を記述するために先に示した式は、カチオン置換物の結晶格子内での置換が変化し得ることを明白にする意図を持つ。例えば、カチオンは結晶格子内においてバナジウムの位置で全部又は一部が置換されていて良く、或いはカチオンはリンの位置で全部又は一部が置換されていて良い。いずれの場合にも、カチオン置換物の結晶格子へのこの導入法は、一つ又はそれ以上のカチオン置換物をＶＰＯ組成物の表面に後付着させる技術のものと区別される。実施例で後に述べるＸ線回折データは、本発明による触媒の多くがピロリン酸バナジウム又はピロリン酸塩類似の構造体として結晶化するということを示す。
本発明の改良された触媒の基本的な性能にとって本質的でないけれど、カチオン置換物は金属酸化物でなくて、無機塩として反応媒体中に導入されることが好ましい。したがって、有機系の場合、それは適当な付随アニオンを持つカチオンとして、例えば酢酸塩、アルコキシド、無水ハライソ、又はアセチルアセトネートとして添加することができる。
＋５価のバナジウムの４価種への実質的な還元及び必要な促進剤又は促進剤前駆体の導入に続いて、触媒前駆体は、通常使用される適当なリン化合物、例えば無水リン酸を添加し、同時に得られる混合物を還流下に連続的に加熱して、濾過により単離することができる触媒前駆体組成物を得、このスラリーを室温まで冷却することにより製造される。続いて、この生成物を、通流する不活性な雰囲気、例えば窒素下に、約１２５－約２００℃で約１２時間乾燥する。この時点において、それはしばしばＶＯ（ＨＰＯ$_4$）１／２Ｈ$_2$Ｏに類似のＸ線回折図を持つ結晶種、即ちリン酸バナジウム触媒への前駆体である。
ついでこの触媒前駆体を焼成し、流動反応器で活性化して、活性な触媒相を生成させる。典型的な活性化法を以下に詳述する。

２５－３９０℃	空気中
３９０℃	空気中、１時間
３９０℃	１．５％ブタン／空気中、１時間
３９０－４６０℃	１．５％ブタン／空気中、２０分間
４６０－４６０℃	１．５％ブタン／空気中、１８時間
４６０－４２０℃	１．５％ブタン／空気中
４２０－３６０℃	１．５％ブタン／空気中、及び
３６０－２５℃	Ｎ$_2$中。

次に、この触媒前駆体を、反応器へ究極的に仕込むための簡便な触媒に成型する。即ち触媒を、典型的には約３００００ｐｓｉ（２．０７ｘ１０^{8}Ｐａ）又はそれ以下でペレット化して小さいデイスクを製造し、このペレットを、ふるいを通して破砕する。固定床反応器での評価に対しては、典型的には－４０、＋６０メッシュが使用される（米国ふるい系）。随時錠剤化に先だって、得られる粉末を１－３％の口金滑剤及びペレット結合剤、例えばグラファイト又はキャピタル・シテイー・プロダクツ社（Ｃａｐｉｔａｌ　Ｃｉｔｙ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ　Ｃｏ．，Ｃｏｌｕｍｂｕｓ，Ｏｈｉｏ）から販売されているステロテックス（Ｓｔｅｒｏｔｅｘ^R）、水素化綿実油と混合しても良い。
しかしながら、流動床反応器で用いる場合には、上記方法で製造した触媒はそのような反応器に対して最適な粒径範囲を有さない。かくしてそれらは適した粒径範囲で製造しなければならない。粒子の摩耗及び／又は破砕は流動床反応器でしばしば問題となり、触媒粒子に結合剤を添加することが必要である。この反応器における粒子の過度な摩耗は、例えば粒子－粒子の接触、床壁及び床内部との摩擦、並びに分散器ジェット流の衝突、及び反応器床からの及びそこへ至る循環導管での摩耗によって引き起こされる。高い粒子の摩耗は生成物の汚れ及び触媒の損失、下流の装置の閉塞、高い濾過費、及び不安定な流動性、例えば反応物のチャンネリング、スラッギング又は増大する随伴物をもたらす。流動床運転の有害な影響は高温条件によって更に悪化される。これらの触媒は、それ自体耐摩耗性である十分な機械的強度の正しい粒径範囲に成形することはできない。
粒子の形は、機械的な強度の他に摩擦衝撃も受ける。滑らかな表面を持つ楕円形粒子は、

不規則な形及び粗い角を持つ粒子よりも低い摩擦損失を示すであろう。ここに楕円形とは、取扱い又は流動化中に摩擦をもたらす不規則な又は鋭い角を持たない限りにおいて、球形及び殆ど球形の粒子を含むものと定義される。

通常、これらの球形粒子（又はミクロスフェア）を耐摩擦性にするために、耐摩耗性シリカコーテイングが使用される。米国特許第４７６９４７７号はそのような耐摩耗性コーテイングを教示しているが、これはその精神を離れずして本発明の範囲内において使用し得るものと考えられる。普通シリカコーテイングは、（ａ）約６重量％を越えないSiO_2に相当する水性ケイ酸溶液に分散させた触媒又は触媒前駆体粒子からなるスラリーを調製し、但し粒子とケイ酸の相対量は生成するSiO_2の重量が粒子とSiO_2の全重量の約３－１５％となるように選択され、（ｂ）スラリーを噴霧乾燥して耐摩擦性触媒又は触媒前駆体を生成させ、そして（ｃ）噴霧乾燥したミクロスフェアを、触媒に対して実質的に致命的な温度以下の昇温度で焼成して、耐摩擦性のSiO_2コーテイングの触媒を製造することによって適用される。好ましくは、ケイ酸は５重量％を越えないSiO_2と同等の濃度を有するポリケイ酸であり；触媒又は触媒前駆体粒子は直径的１０μｍ以下であり；噴霧乾燥によって製造される微孔性の球形粒子は約１０－３００μｍの直径を有し、噴霧乾燥すべき粒子とSiO_2の相対量はSiO_2の重量が粒子とSiO_2の全重量の約５－１５％となるように選択される。上記工程（ａ）で使用される粒子の直径は好ましくは約０．５－約１０μｍ、最も好ましくは約０．５－約３μｍであるう。

本発明の触媒は、アルカン炭化水素の、特にｎ－ブタンの無水マレイン酸への気相酸化に使用される広範な通常の技術及び反応器の配置において、転化率及び選択率に関し有利に利用することができる。例えば、転化は固定床反応器で行え、この場合触媒は固定された位置に保持され、一つ又はそれ以上の不活性な希釈気体の存在下に適当量のアルカン炭化水素及び酸素と接触せしめられる。本発明の触媒の最大の利点は、ｎ－ブタンの無水マレイン酸への転化を、米国特許第４６６８８０２号に記述されているような循環固体反応器中で行うときに具現化される。この特許は、供給気体中の酸素の量とＶＰＯ触媒を、工程で転化されるｎ－ブタンの全量に対して必要とされる化学量論量以下に限定するというＶＰＯ触媒で、ｎ－ブタンを選択的に無水マレイン酸へ転化する改良された方法を開示する。酸化に由来する還元された触媒は、気体生成物流から分離され、随時別の反応域で再酸化され、ついでｎ－ブタンと接触せしめられる。

本発明を理論で拘束したくはないが、本発明の触媒の増大した酸素容量は、無水マレイン酸への選択性に関し、触媒が完全に還元され又はｎ－ブタンの唯一の酸素源になる条件下でも、この触媒が無水マレイン酸への高転化を効果的に接触せしめると考えられる。この性質は、ＶＰＯ触媒がその触媒活性に関して酸素の分圧に敏感であり、供給物中の酸素の分圧が安全な運転の限界内で最大にせしめられることを推奨する、・・・・・・・・。結果として、本発明の触媒の使用は、通常必要とされるブタン／酸素／不活性気体の爆発限界の十分な範囲外の供給物の酸素量で操作できるから、安全な運転並びに転化率に関して利点を提供する。

殆どの酸化系で使用される触媒は、およその粒径範囲１００－３２５メッシュ（米国ふるい系）の粒子を含んでなる。本発明の触媒に対する望ましい粒径分布は、触媒前駆体の、適当な濃度のスラリーを噴霧乾燥することによって達成しても良い。耐摩擦性を高めるために、種々の量の担体、例えばシリカが、コロイド状シリカ、例えばデユポン社（Ｅ．Ｉ．ｄｕ Ｐｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，Ｄｅｌａｗａｒｅ）から市販されているルドックス（Ｌｕｄｏｘ®）コロイド状シリカ組成物の一つ、或いは非常に細かいシリカ粉末、例えばカボット社（Ｃａｂｏｔ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｔｕｓｃｏｌａ，Ｉｌｌｉｎｏｉｓ）から市販されているカブ－Ｏ－シル（Ｃａｂ－Ｏ－Ｓｉｌ®）の一つを添加することによって流動床の触媒系に混入される。

実施例

実施例Ａ、１、４、１１、２０、２１、２５、及び２６のそれぞれに示す式は、提示されるＸ線結晶学的データのために正確である。残りの実施例については、式Ｉが使用される

。しかしながら、これらの実施例は、構造解析が完了していないから、式ＩＩ、ＩＩＩ、又はＩＶで示されることもある。

実施例１

（$V_{0.9}Sb_{0.05}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7$の製造

３リットルの丸底フラスコに添加漏斗、機械的撹拌機及び還流凝縮器を取り付けた。還流期間の間、窒素を用いて装置をパージした。窒素を含む不活性な雰囲気のドライボックス中において、丸底フラスコに、空気中で微粉砕した五酸化バナジウム［アルドリッチ社（Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ）］８１．８５ｇを添加した。ついで無水塩化鉄（ＩＩＩ）［ジョンソン（Ｊｏｎｓｏｎ），マッセイ（Ｍａｔｔｅｙ）－アルファ社（Ａｌｆａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｗａｒｄ　Ｈｉｌｌ，ＭＡ）］８．１１ｇ及びアンチモン（ＩＩＩ）ブトキシド（ＪＭ，アルファ社）１７．０６ｇを添加した。この混合物に、イソブチルアルコール（無水、アルドリッチ社）１０３４ｍｌ及びベンジルアルコール（無水、アルドリッチ社）９５ｍｌを添加した。ついで丸底フラスコの栓をし、ドライボックスの外へ取り出した。無水リン酸は、不活性な雰囲気のドライボックス中において、８５＋％リン酸［Ｊ．Ｔ．ベーカー社（Ｂａｋｅｒ　ａｎｄ　Ｃｏ．）］８５．５ｇを五酸化燐［Ｊ．Ｔ．ベーカー］３３．２ｇと混合することにより調製した。ついでこの無水リン酸を、滴下漏斗にいれ、ドライボックスの外へ取り出し、丸底フラスコに取り付けた。

五酸化バナジウム及びアルコールを還流温度に１時間保った。ついで無水リン酸を２時間に亘って滴下した。この工程に続いて、更に１５時間還流し続けた。沈殿した固体をブフナー漏斗で濾過し、窒素流中で８０－１２５℃下に１６時間乾燥して触媒前駆体を得た。この工程に続いて、小さい４ｃｍの流動床反応器で前駆体を直接焼成し、活性化した。活性化に先だち、４００メッシュのふるいを用いて、細かい粒子は除外した。この焼成／活性化工程は、前駆体を下記の熱条件下に供することにより活性な触媒相を生成した。

２５－３９０℃　　空気中
３９０℃　　空気中、１時間
３９０℃　　１．５％ブタン／空気中、１時間
３９０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、２０分間
４６０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、１８時間
４６０－４２０℃　１．５％ブタン／空気中
４２０－３６０℃　１．５％ブタン／空気中、及び
３６０－２５℃　　N_2中。

得られる触媒は、原子スケール画像及び高空間分解能化学組成分析に対して３００ｋｅＶで走査される市販のフィリップス（Ｐｈｉｌｉｐｓ）ＣＭ３０スーパー・ツインＳｕｐｅｒ　Ｔｗｉｎ）ＨＲＥＭ／ＳＴＥＭ系を、エネルギー分散型Ｘ線分析機（ＥＤＸ）及び約５ｎｍのＳＴＥＭプローブサイズと共に用いることにより、走査透過型電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）及び高分解能透過型電子顕微鏡（ＨＲＥＭ）によって解析した。触媒試料を、カーボン－フィルム顕微鏡グリッドに取り付けた。多数の結晶から及び各結晶内の多数の領域から化学分析スペクトルを得た。このデータは、Ｆｅ及びＳｂカチオンが均一に分布していることを示した。対応するＨＲＥＭ格子画像は、表面まで直接伸びる格子線を有して規則的な周期性を示し、非晶性表面相、線転位又は積層欠陥の証拠はなかった。このＨＲＥＭ／ＳＴＥＭデータは、触媒における固溶体の生成を支持した。

実施例２

（$V_{0.98}Sb_{0.01}Fe_{0.01}O)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

３リットルの丸底フラスコに添加漏斗、機械的撹拌機及び還流凝縮器を取り付けた。還流期間の間、窒素を用いて装置をパージした。窒素を含む不活性な雰囲気のドライボックス中において、丸底フラスコに、空気中で微粉砕した五酸化バナジウム［アルドリッチ社（Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ）］８９．１２ｇを添加した。ついで無水塩化鉄（ＩＩＩ）［ジョンソン（Ｊｏｎｓｏｎ），マッセイ（Ｍａｔｔｅｙ）－アルファ社（Ａｌｆａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｗａｒｄ　Ｈｉｌｌ，ＭＡ）］

１．６２ｇ及びアンチモン（ＩＩＩ）ブトキシド（ＪＭ，アルファ社）３．４１ｇを添加した。この混合物に、イソブチルアルコール（無水、アルドリッチ社）１０００ｍｌ及びベンジルアルコール（無水、アルドリッチ社）９５ｍｌを添加した。ついで丸底フラスコの栓をし、ドライボックスの外へ取り出した。無水リン酸は、不活性な雰囲気のドライボックス中において、８５＋％リン酸［Ｊ．Ｔ．ベーカー社（Ｂａｋｅｒ　ａｎｄ　Ｃｏ．）］８５．８ｇを五酸化燐［Ｊ．Ｔ．ベーカー］３３．２ｇと混合することにより調製した。この無水リン酸を、滴下漏斗にいれ、ドライボックスの外へ取り出し、丸底フラスコに取り付けた。

五酸化バナジウム及びアルコールを還流温度に１時間保った。ついで無水リン酸を２時間に亘って滴下した。この工程に続いて、更に１５時間還流し続けた。沈殿した固体をブフナー漏斗で濾過し、窒素流中で１２５℃下に１６時間乾燥した。

この工程に続いて、前駆体を下記の熱条件下に供することにより、小さい４ｃｍの流動床反応器で前駆体を直接焼成かつ活性化して、活性な触媒相を生成した。

２５－３９０℃　　空気中
３９０℃　　空気中、１時間
３９０℃　　１．５％ブタン／空気中、１時間
３９０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、２０分間
４６０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、１８時間
４６０－４２０℃　１．５％ブタン／空気中
４２０－３６０℃　１．５％ブタン／空気中、及び
３６０－２５℃　　N_2中。

活性化に先立ち、４００メッシュのふるいを用いて細かい粒子を除去した。

実施例　３－５

（$V_{1-x-y}Sb_xFe_yO$）$_2P_2O_7$±δの製造

更なる触媒を製造するために、実施例２に記述した方法を用いた。表１に示すカチオン源を、表示したモル比で使用した。製造した触媒の式は、

（$V_{0.8}Sb_{0.1}Fe_{0.1}O$）$_2P_2O_7$±δ、（$V_{0.9}Sb_{0.025}Fe_{0.075}O$）$_2P_2O_7$及び（$V_{0.9}Sb_{0.075}Fe_{0.025}O$）$_2P_2O_7$±δ

であった。

実施例　６

$V_{0.9}Sb_{0.05}Fe_{0.05}O$）$_2P_2O_7$±δの製造

実施例１と同様の方法を使用した。３リットルの丸底フラスコに添加漏斗、機械的撹拌機及び還流凝縮器を取り付けた。還流期間の間、窒素を用いて装置をパージした。五酸化バナジウムを、使用に先立って空気中で微粉砕した。窒素を含む不活性な雰囲気のドライボックス中において、丸底フラスコに、五酸化バナジウム［アルドリッチ社（Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ）］８９．８９ｇを添加した。ついで無水塩化鉄（ＩＩＩ）［ジョンソン（Ｊｏｎｓｏｎ），マッセイ（Ｍａｔｔｅｙ）－アルファ社（Ａｌｆａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｗａｒｄ　Ｈｉｌｌ，ＭＡ）］８．９１ｇ及び五塩化アンチモン（無水）（ＪＭ，アルファ社）１６．４５ｇを添加した。この混合物に、イソブチルアルコール（無水、アルドリッチ社）１０３４ｍｌ及びベンジルアルコール（無水、アルドリッチ社）９５ｍｌを添加した。ついで丸底フラスコの栓をし、ドライボックスの外へ取り出した。無水リン酸は、不活性な雰囲気のドライボックス中において、８５＋％リン酸［Ｊ．Ｔ．ベーカー社（Ｂａｋｅｒ　ａｎｄ　Ｃｏ．）］８８．７９ｇを五酸化燐［Ｊ．Ｔ．ベーカー］３３．２ｇと混合することにより調製した。この無水リン酸を、滴下漏斗にいれ、ドライボックスの外へ取り出し、丸底フラスコに取り付けた。

五酸化バナジウム及びアルコールを還流温度に１時間保った。ついで無水リン酸を２時間に亘って滴下した。この工程に続いて、更に１５時間還流し続けた。沈殿した固体をブフナー漏斗で濾過し、窒素流中で１２５℃下に１６時間乾燥し、触媒前駆体を得た。

この工程に続いて、前駆体を下記の熱条件下に供することにより、小さい４ｃｍの流動床反応器で前駆体を直接焼成かつ活性化して、活性な触媒相を生成した。

２５－３９０℃　　空気中
３９０℃　　空気中、１時間
３９０℃　　１．５％ブタン／空気中、１時間
３９０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、２０分間
４６０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、１８時間
４６０－４２０℃　１．５％ブタン／空気中
４２０－３６０℃　１．５％ブタン／空気中、及び
３６０－２５℃　　N_2中。
活性化に先立ち、４００メッシュのふるいを用いて細かい粒子を除去した。

実施例　７

（$V_{0.9}Sb_{0.05}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

実施例１と同様の方法を使用した。３リットルの丸底フラスコに添加漏斗、機械的撹拌機及び還流凝縮器を取り付けた。還流期間の間、窒素を用いて装置をパージした。五酸化バナジウムを、使用に先立って空気中で微粉砕した。窒素を含む不活性な雰囲気のドライボックス中において、丸底フラスコに、五酸化バナジウム［アルドリッチ社（Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ）］８９．８９ｇを添加した。ついで無水塩化鉄（ＩＩＩ）［ジョンソン（Ｊｏｎｓｏｎ），マッセイ（Ｍａｔｔｅｙ）－アルファ社（Ａｌｆａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｗａｒｄ　Ｈｉｌｌ，ＭＡ）］８．９１ｇ及びアンチモンブトキシド（ＪＭ，アルファ社）１８．７３ｇを添加した。この混合物に、イソブチルアルコール（無水、アルドリッチ社）１０３４ｍｌ及びベンジルアルコール（無水、アルドリッチ社）９５ｍｌを添加した。ついで丸底フラスコの栓をし、ドライボックスの外へ取り出した。無水リン酸は、不活性な雰囲気のドライボックス中において、８５＋％リン酸［Ｊ．Ｔ．ベーカー社（Ｂａｋｅｒ　ａｎｄ　Ｃｏ．）］８５．７９ｇを五酸化燐［Ｊ．Ｔ．ベーカー］３３．２ｇと混合することにより調製した。この無水リン酸を、滴下漏斗にいれ、ドライボックスの外へ取り出し、丸底フラスコに取り付けた。
五酸化バナジウム及びアルコールを還流温度に１時間保った。ついで無水リン酸を２時間に亘って滴下した。この工程に続いて、更に１５時間還流し続けた。沈殿した固体をブフナー漏斗で濾過し、窒素流中で１２５℃下に１６時間乾燥し、触媒前駆体を得た。
この工程に続いて、前駆体を下記の熱条件下に供することにより、小さい４ｃｍの流動床反応器で前駆体を直接焼成かつ活性化して、活性な触媒相を生成した。

２５－３９０℃　　空気中
３９０℃　　空気中、１時間
３９０℃　　１．５％ブタン／空気中、１時間
３９０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、２０分間
４６０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、１８時間
４６０－４２０℃　１．５％ブタン／空気中
４２０－３６０℃　１．５％ブタン／空気中、及び
３６０－２５℃　　N_2中。
活性化に先立ち、４００メッシュのふるいを用いて細かい粒子を除去した。

実施例　８－１３

（$V_{1-x-y}A_xB_yO)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

更なる触媒を製造するために、実施例７に記述した方法を用いた。表１に示すカチオン源を、表示したモル比で使用した。製造した触媒の式は、
（$V_{0.9}Sb_{0.05}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$、（$V_{0.8}Sb_{0.1}Fe_{0.1}O)_2P_2O_7\pm\delta$、（$V_{0.8}Sb_{0.15}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$、（$V_{0.9}Sb_{0.05}Cu_{0.05}O)_2P_2O_7$、（$V_{0.9}Sb_{0.05}Cu_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$及び（$V_{0.9}Sb_{0.05}Mn_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$であった。

実施例１４

（$V_{0.8}Sb_{0.1}Mn_{0.1}O)_2P_2O_7$の製造

８リットルの丸底フラスコに添加漏斗、機械的撹拌機及び還流凝縮器を取り付けた。還流

期間の間、窒素を用いて装置をパージした。窒素を含む不活性な雰囲気のドライボックス中において、丸底フラスコに、五酸化バナジウム［アルドリッチ社（Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ）］２３９．７ｇを添加した。この五酸化バナジウムを空気中で微粉砕した。ついでマンガン（ＩＩ）アセチルアセトネート［ジョンソン（Ｊｏｎｓｏｎ），マッセイ（Ｍａｔｔｅｙ）－アルファ社（Ａｌｆａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｗａｒｄ　Ｈｉｌｌ，ＭＡ）］８３．４１ｇ及びアンチモン（ＩＩＩ）ブトキシド（ＪＭ，アルファ社）１１２．３８ｇを添加した。この混合物に、イソブチルアルコール（無水、アルドリッチ社）３１０２ｍｌ及びベンジルアルコール（無水、アルドリッチ社）２８５ｍｌを添加した。ついで丸底フラスコの栓をし、ドライボックスの外へ取り出した。無水リン酸は、不活性な雰囲気のドライボックス中において、８５＋％リン酸［Ｊ．Ｔ．ベーカー社（Ｂａｋｅｒ　ａｎｄ　Ｃｏ．）］２５７．３７ｇを五酸化燐［Ｊ．Ｔ．ベーカー］９９．６ｇと混合することにより調製した。この無水リン酸を、滴下漏斗にいれ、ドライボックスの外へ取り出し、丸底フラスコに取り付けた。

五酸化バナジウム及びアルコールを還流温度に１時間保った。ついで無水リン酸を２時間に亘って滴下した。この工程に続いて、更に１５時間還流し続けた。沈殿した固体をブフナー漏斗で濾過し、窒素流中で１２５℃下に１６時間乾燥し、触媒前駆体を得た。

この工程に続いて、前駆体を下記の熱条件下に供することにより、小さい４ｃｍの流動床反応器で前駆体を直接焼成かつ活性化して、活性な触媒相を生成した。

２５－３９０℃　　空気中
３９０℃　　空気中、１時間
３９０℃　　１．５％ブタン／空気中、１時間
３９０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、２０分間
４６０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、１８時間
４６０－４２０℃　１．５％ブタン／空気中
４２０－３６０℃　１．５％ブタン／空気中、及び
３６０－２５℃　　N_2中。

活性化に先立ち、４００メッシュのふるいを用いて細かい粒子を除去した。

実施例　１５－１７

$(V_{1-x-y}A_xB_yO)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

更なる触媒を製造するために、実施例７に記述した方法を用いた。表１に示すカチオン源を、表示したモル比で使用した。製造した触媒の式は、$(V_{0.9}Sb_{0.05}Al_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$、$(V_{0.6}Sb_{0.2}Al_{0.2}O)_2P_2O_7\pm\delta$及び$(V_{0.8}Sb_{0.05}Li_{0.1}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$、であった。

実施例　１８

$(V_{0.81}Sb_{0.09}Ce_{0.1}O)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

更なる触媒を製造するために、実施例１４に記述した方法を用いた。表１に示すカチオン源を、表示したモル比で使用した。製造した触媒の式は、$(V_{0.81}Sb_{0.09}Ce_{0.1}O)_2P_2O_7\pm\delta$であった。

実施例　１９

$(V_{0.9}Sb_{0.05}Ni_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

更なる触媒を製造するために、実施例７に記述した方法を用いた。表１に示すカチオン源を、表示したモル比で使用した。製造した触媒の式は、$(V_{0.9}Sb_{0.05}Ni_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$であった。

実施例　２０

$(V_{0.9}Sb_{0.05}Cr_{0.05}O)_2P_2O_7$の製造

更なる触媒を製造するために、実施例２に記述した方法を用いた。表１に示すカチオン源を、表示したモル比で使用した。製造した触媒の式は、$(V_{0.9}Sb_{0.05}Cr_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$であった。

実施例　２１

$(V_{0.9}Bi_{0.05}Sb_{0.05}O)_2P_2O_7$の製造

実施例６と同様の方法を使用した。３リットルの丸底フラスコに添加漏斗、機械的撹拌機及び還流凝縮器を取り付けた。還流期間の間、窒素を用いて装置をパージした。五酸化バナジウムを、使用に先立って空気中で微粉砕した。窒素を含む不活性な雰囲気のドライボックス中において、丸底フラスコに、五酸化バナジウム［アルドリッチ社（Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ）］８９．８９ｇを添加した。ついで五酸化バナジウムを空気中で微粉砕した。$BiCl_3$［ジョンソン（Ｊｏｎｓｏｎ），マッセイ（Ｍａｔｔｅｙ）－アルファ社（Ａｌｆａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｗａｒｄ　Ｈｉｌｌ，ＭＡ）］１７．３２ｇ及び$SbCl_5$（ＪＭ，アルファ社）１６．４３ｇを添加した。この混合物に、イソブチルアルコール（無水、アルドリッチ社）１０３４ｍｌ及びベンジルアルコール（無水、アルドリッチ社）９５ｍｌを添加した。ついで丸底フラスコの栓をし、ドライボックスの外へ取り出した。無水リン酸は、不活性な雰囲気のドライボックス中において、８５＋％リン酸［Ｊ．Ｔ．ベーカー社（Ｂａｋｅｒ　ａｎｄ　Ｃｏ．）］８８．８ｇを五酸化燐［Ｊ．Ｔ．ベーカー］３３．２ｇと混合することにより調製した。この無水リン酸を、滴下漏斗にいれ、ドライボックスの外へ取り出し、丸底フラスコに取り付けた。

五酸化バナジウム及びアルコールを還流温度に１時間保った。ついで無水リン酸を２時間に亘って滴下した。この工程に続いて、更に１５時間還流し続けた。沈殿した固体をブフナー漏斗で濾過し、窒素流中で１２５℃下に１６時間乾燥し、触媒前駆体を得た。

この工程に続いて、前駆体を下記の熱条件下に供することにより、小さい４ｃｍの流動床反応器で前駆体を直接焼成かつ活性化して、活性な触媒相を生成した。

２５－３９０℃　　空気中
３９０℃　　空気中、１時間
３９０℃　　１．５％ブタン／空気中、１時間
３９０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、２０分間
４６０－４６０℃　１．５％ブタン／空気中、１８時間
４６０－４２０℃　１．５％ブタン／空気中
４２０－３６０℃　１．５％ブタン／空気中、及び
３６０－２５℃　　N_2中。

活性化に先立ち、４００メッシュのふるいを用いて細かい粒子を除去した。

実施例　２２

$(V_{0.9}Bi_{0.05}Sb_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

実施例２１に記述した方法を用いた。カチオン源は表１に示す通りであり、そこに示すモル比で使用した。製造した触媒の式は、$(V_{0.9}Bi_{0.05}Sb_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$であった。

実施例　２３－２８

$(V_{1-x-y}A_xB_yO)_2P_2O_7\pm\delta$の製造

実施例７に記述した方法を用いた。カチオン源は表１に示す通りであり、そこに示すモル比で使用した。製造した触媒の式は、$(V_{0.9}Bi_{0.05}Sb_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$、$(V_{0.9}Bi_{0.05}Sb_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$、$(V_{0.9}Sb_{0.05}Sn_{0.05}O)_2P_2O_7$、$(V_{0.9}Sb_{0.05}Ga_{0.05}O)_2P_2O_7$、$(V_{0.9}Sb_{0.05}Co_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$、$(V_{0.8}Sb_{0.1}Co_{0.1}O)_2P_2O_7\pm\delta$であった。

表1

実施例番号	カチオン置換物B，A	モル比 V：B：A	カチオン置換物源B，A
2	Fe,Sb	0.98:0.01:0.01	$FeCl_3$, $Sb(OC_4H_9)_3$
3	Fe,Sb	0.8:0.1:0.1	$FeCl_3$, $Sb(OC_4H_9)_3$
4	Fe,Sb	0.9:0.075:0.025	$FeCl_3$, $Sb(OC_4H_9)_3$
5	Fe,Sb	0.9:0.025:0.075	$FeCl_3$, $Sb(OC_4H_9)_3$
6	Fe,Sb	0.9:0.05:0.05	$FeCl_3$, $SbCl_5$
7	Fe,Sb	0.9:0.05:0.05	$FeCl_3$, $Sb(OC_4H_9)_3$
8	Fe,Sb	0.9:0.05:0.05	鉄（III）ペンタンジオネート $Sb(OC_4H_9)$
9	Fe,Sb	0.8:0.1:0.1	鉄（III）ペンタンジオネート $Sb(OC_4H_9)$
10	Fe,Sb	0.8:0.05:0.15	$FeCl_3$,$Sb(OC_4H_9)_3$
11	Cu,Sb	0.9:0.05:0.05	酸化銅、$Sb(OC_4H_9)_3$
12	Cu, Sb	0.9:0.05:0.05	Cu（II）2，4ペンタンジオネート・2水和物 $Sb(OC_4H_9)_3$
13	Mn,Sb	0.9:0.05:0.05	マンガン（II）アセチルアセトネート $Sb(OC_4H_9)_3$
14	Mn,Sb	0.8:0.1:0.1	マンガン（II）アセチルアセトネート $Sb(OC_4H_9)_3$
15	Al,Sb	0.9:0.05:0.05	アルミニウムイソプロポキシド、 $Sb(OC_4H_9)_3$
16	Al,Sb	0.6:0.2:0.2	アルミニウムイソプロポキシド、 $Sb(OC_4H_9)_3$
17	Li,Fe,Sb	0.8:0.1:0.05:0.05	安息香酸リチウム、$FeCl_3$、 $Sb(OC_4H_9)_3$
18	Ce,Sb	0.81:0.1:0.09	CeO_2,$Sb(OC_4H_9)_3$
19	Ni,Sb	0.9:0.05:0.05:1	ニッケル（II）ペンタジンオネート $Sb(OC_4H_9)_3$
20	Cr,Sb	0.9:0.05:0.05	水酸化酢酸クロム（III） $Sb(OC_4H_9)_3$
21	Bi,Sb	0.9:0.05:0.05	$BiCl_3$, $SbCl_5$
22	Bi,Sb	0.9:0.05:0.05	$BiCl_3$, $Sb(OC_4H_9)_3$
23	Bi,Sb	0.9:0.05:0.05	$BiCl_3$, $SbCl_5$
24	Bi,Sb	0.9:0.05:0.05	ビスマス2－エチルヘキサノエート $Sb(OC_4H_9)_3$
25	Sn,Sb	0.9:0.05:0.05	スズ（II）エトキシド $Sb(OC_4H_9)_3$
26	Ga,Sb	0.9:0.05:0.05	$GaCl_3$, $Sb(OC_4H_9)_3$
27	Co,Sb	0.9:0.05:0.05	Co（II）2，4－ペンタンジオネート $Sb(OC_4H_9)_3$
28	Co,Sb	0.8:0.1:0.1	Co（II）2，4－ペンタンジオネート $Sb(OC_4H_9)_3$

対照実施例　A

$(VO)_2P_2O_7$の製造

アンチモンブトキシドも、塩化鉄も用いないで、実施例７の方法に従った。製造した触媒の式は$(VO)_2P_2O_7$であった。

対照実施例　B

$(V_{0.9}Cr_{0.1}O)_2P_2O_7$の製造

アンチモンブトキシド及び塩化鉄の代わりに水酸化酢酸クロム（ＩＩＩ）を用いる以外、実施例２の方法に従った。製造した触媒の式は$(V_{0.9}Cr_{0.1}O)_2P_2O_7$であった。

対照実施例　C
（$V_{0.9}Fe_{0.05}Cr_{0.05}O)_2P_2O_7$の製造
アンチモンブトキシド及び塩化鉄の代わりに水酸化酢酸クロム（ＩＩＩ）を用いる以外、実施例１４の方法に従った。製造した触媒の式は（$V_{0.9}Fe_{0.05}Cr_{0.05}O)_2P_2O_7$であった。
実施例　２９
パルス型ミクロ反応器における転化率／選択率データ
上述のように製造した実施例１からの本発明による触媒並びに対照実施例Ａ、対照実施例Ｂ及び対照実施例Ｃの触媒を、下記のパルス型ミクロ反応器に利用し、ブタンの無水マレイン酸への転化を接触させた。
触媒のパルス反応器での評価は、オーブン中に含まれる気体採取バルブを用いて、ブタンの０．０５ｍｌのパルスを１７０℃下に、１０ｍｌ／分で流れるヘリウム流中へ注入し、これを、３．２mmの管から作ったかつ管炉中で３８０℃まで加熱した反応器の触媒０．５ｇ上を通過させた。この反応器流出物を、熱伝導検出器に、ついで試料採取ループに通した。パルスが熱伝導検出器で決定されるごとく試料採取ループ中にあるとき、これを、ガスクロマトグラフに注入して、反応生成物を分析した。ブタンパルスを１０分毎に触媒に通じ、交互のパルスを分析した。連続したブタンパルスに対するブタンの無水マレイン酸への転化率及び選択率を図１及び２に示す。これらは次の式
ブタン転化率＝生成物中のブタン／供給物中のブタン
無水マレイン酸への選択率＝生成した無水マレイン酸のモル／反応したブタンのモル
で計算した。
これらの触媒のパルス反応器での評価は、図１及び２で示されるように、置換されたリン酸バナジウム及びその親化合物間の相違を示す。図１は、触媒が連続的なブタンパルスで還元されることを示す。実施例１の触媒は、対照実施例Ａ、対照実施例Ｂ及び対照実施例Ｃの触媒と比べて、転化率値を維持した。図２は、触媒が連続的なブタンパルスで還元されるにつれて、実施例１の触媒が対照実施例Ａ、対照実施例Ｂ及び対照実施例Ｃの触媒と比べて、選択率を維持することを示す。
対照実施例　D
噴霧乾燥による$(VO)_2P_2O_7$の製造
実施例７に記述したごとく製造（Ｆｅ及びＳｂを、等モル量のバナジウムで置き換えることにより化学量論量を補正してＶＰＯを製造）したリン酸バナジウム前駆体を、１４回繰り返して、１４の一緒にしたバッチを得た。この前駆体を、直径５ミクロン以下の粒径まで空気中で微粉砕した。ついでこの前駆体２０００ｇをポリケイ酸（ＰＳＡ）５重量%（SiO_2として）中にスラリーとした。この５%ＰＳＡは、ケイ酸ナトリウム１０１４ｇをH_2O５０００ｇと混合することにより調製した。ついでダウエックス（ＤＯＷＥＸ）ＨＣＲ－Ｗ２スルホン酸樹脂［ダウ・ケミカルズ（Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｍｉｄｌａｎｄ，Ｍｉｃｈｉｇａｎ）］と一緒にすることによりＮａを除去した。適当な量のＰＳＡを新しく用いた。スラリーの、ポリケイ酸との接触時間を約３０分以下に保った。ついで接触スラリーを噴霧乾燥して、１０重量%SiO_2を含む最終的な触媒組成物を製造した。
ついでこのスラリーを、チーズ布に注いで非常に大きな触媒の塊を濾別し、そして市販の噴霧乾燥器［ボウエン・エンジニアリング社（Ｂｏｗｅｎ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｃｏｌｕｍｂｉａ，Ｍａｒｙｌａｎｄ）製のボウエン乾燥器］へポンプで送り込んだ。この噴霧乾燥機は、直径４フィート、長さ８フィートの電熱乾燥器であった。典型的な噴霧乾燥条件は、供給物速度１６０m．／分、乾燥器への入り口温度３７６℃及び出口温度１６０－１７０℃を含んだ。ついで触媒を実施例１の方法に従って焼成、活性化した。
実施例　３０
（$V_{0.9}Sb_{0.05}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$の、噴霧乾燥による製造
用いる触媒前駆体を実施例７に従って製造する以外、対照実施例Ｄの方法に従った。

実施例　３１
（$V_{0.8}Sb_{0.1}Fe_{0.1}O)_2P_2O_7\pm\delta$の、噴霧乾燥による製造
鉄及びアンチモンの化学量論量を補正して、実施例７の方法を前駆体の製造に使用した。ついで得られた触媒前駆体を、微粉砕した前駆体３５０ｇを５％ポリケイ酸７００．４ｇでスラリーとし、続いて噴霧乾燥する以外、対照実施例Ｄの方法に従って処理した。
実施例　３２
（$V_{0.8}Sb_{0.05}Li_{0.1}Fe_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$の、噴霧乾燥による製造
触媒前駆体の化学量論量を補正する以外、実施例３１の方法に従った。安息香酸リチウムをリチウム源として用いた。
実施例　３３
（$V_{0.9}Sb_{0.05}Mn_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$の、噴霧乾燥による製造
触媒前駆体の化学量論量を補正する以外、実施例３１の方法に従った。酢酸マンガン及びアンチモンブトキシドをＭｎ及びＳｂ源として用いた。
実施例　３４
（$V_{0.6}Sb_{0.2}Al_{0.2}O)_2P_2O_7\pm\delta$の、噴霧乾燥による製造
実施例１６の方法に従って二つの前駆体バッチを製造し、ついでこれを微粉砕した。これを噴霧乾燥し、ついで対照実施例３１の方法に従って焼成／活性化した。
実施例　３５
（$V_{0.9}Sb_{0.05}Cu_{0.05}O)_2P_2O_7\pm\delta$の、噴霧乾燥による製造
実施例１１の方法に従って二つの前駆体バッチを製造し、ついでこれを微粉砕した。これを噴霧乾燥し、ついで対照実施例３１の方法に従って焼成／活性化した。
実施例　３６
（$V_{0.9}Fe_{0.1})_2P_{1.8}Bi_{0.2}O_7\pm\delta$の噴霧乾燥による製造
実施例７に記述した３リットルの還流装置を用いて市販の二つのバッチを製造した。用いた方法は、反応物以外実施例７と同様であった。五酸化バナジウム８９．８９ｇ、三塩化鉄（無水）１７．８２ｇ、ビスマス２－エチルヘキサノエート７７．９３ｇを用いた。使用したリン酸及び五酸化リンの量は、それぞれ２９．８８及び２９．８８ｇであった。
この前駆体の２バッチを製造し、噴霧乾燥し、そして実施例３１の方法にしたがって焼成／活性化した。
実施例　３７
固定床反応器での転化率／選択率データ
対照実施例Ｄ及び実施例３０－３６からの触媒を評価するために、固定床ミクロ反応器を使用した。このミクロ反応器は、管炉内に封入されるアルミニウムの外套（厚さ３．１２ｃｍ，熱勾配を最小にするための補助）に内包された４０．６４ｃｍｘ０．６４ｃｍのステンレス鋼管からなった。反応器を、気体が上から下へ流れるように、垂直に取り付けた。圧力ゲージを、反応器の入り口及び出口の両方の付近に取り付け、圧力の変化を監視した。反応器の入り口付近に取り付けたバイパスバルブは流入する気体流を、反応器へ通過させる、或いは反応器を迂回して試料採取バルブ系へ直接通過させて、反応前の反応器供給気体の分析を可能にした。また、反応器上部のＴ字管は、熱電対を配置させ、充填触媒床への入り口の温度を監視した。またそれぞれ範囲０－１００及び０－１０ｃｃ／分の市販流量計［タイラン（Ｔｙｌａｎ）ＦＣ－２６０型］を反応器に連結した。加熱された出口気体流（２００℃）を加熱された試料採取バルブに送り、その気体試料（２５０μｌ）を採取して、市販の装置［ゴウ－マック（Ｇｏｗ－Ｍａｃ）７４０Ｐ　ＦＩＤ　ＧＬＣシリーズ］を用いることにより、気液クロマトグラフィー（ＧＬＣ）で分析した。即ちＧＬＣを用いて、ブタン及び無水マレイン酸、酢酸及びアクリル酸への生成物を分析した。
表のブタン消費に対して示した偽１次速度定数ｋは、反応器データを古典的な１次速度定数式に当て嵌めて計算した。ｄ［ブタン］／ｄｔ＝－ｋ［ブタン］
ｄ［ｘｏ－ｘ］／ｄｔ＝－ｋ［ｘｏ－ｘ］
但し、ｘｏ＝ブタンの初期濃度
ｘ＝反応したブタンの割合。

この式を積分すると、反応器を出るブタンの濃度が、反応器中の接触時間ｔの関数として得られる。

［出口ブタン］＝ｘｏ－ｘ＝ｘｏ$^{-k\ t}$

ブタンの触媒との反応速度を記述することに加えて、速度定数ｋは、反応速度の、酸素濃度（本反応条件下では比較的一定のまま）及び触媒活性点濃度（これも多分一定）への依存性を含むいくつかの他の因子も含んでいる。

速度定数及び転化率４０％における選択率を表２に示す。

表２

噴霧乾燥した触媒

実施例	Ｖ：Ａ：Ｂ：Ｐのモル比	k (sec)$^{-1}$	４０％添加率での選択率
D	1:0:0:~1	1.15	49
30	0.9:0.05:0.05:~1	1.18	74
31	0.8:0.1:0.1:~1	1.25	65
32	0.0.05:8:0.1:0.05:~1	0.53	46
33	0.9:0.05:0.05:~1	1.00	52
34	0.6:0.2:0.2:~1	0.66	19
35	0.9:0.05:0.05:~1	2.54	67
36	1.8:0.2:0.2:~1.8	0.63	15

実施例　３８

Ｘ線回折

実施例１、４、２１、２０、１１、２５、２６及び対照実施例Ａに従って製造した触媒について、通常の市販の回折計［ＣｕＫアルファを用いるフィリップス（Ｐｈｉｌｉｐｓ）ＸＲＤ３６００粉末回折計］を、２θ０．０２度ステップ及びステップ当たりカウント時間９．５秒で用いて、室温下にＸ線データを得た。結晶格子パラメータは、ランダムエラー並びに回折計の装置誤差に関して補正した最小自乗法プログラムの助けを借りて精度を上げた。すべてのｄ間隔は、ＣｕＫアルファ線（０．１５４０５ｎｍ）に基づいて計算し、これも装置誤差の補正を行った。表示した２θ値は、装置誤差に対して補正しなかった。Ｘ線回折データの解析は、本発明による触媒が単一相β－（ＶＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$に非常に類似しており、別の促進剤相が痕跡でも実質的に存在しないことを示した。結果を表３に示す。

表３

Ｘ線回折データ＊

実施例番号	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)
A	9.59(1)	7.76(2)	16.59(1)	
1	9.68	7.76	16.63	1249
4	9.57	7.84	16.6	1245
21	9.57	7.77	16.55	1231
20	9.62	7.74	16.6	1236
11	9.59	7.82	16.55	1241
25	9.58	7.80	16.57	1238
26	9.6	7.76	16.56	1234

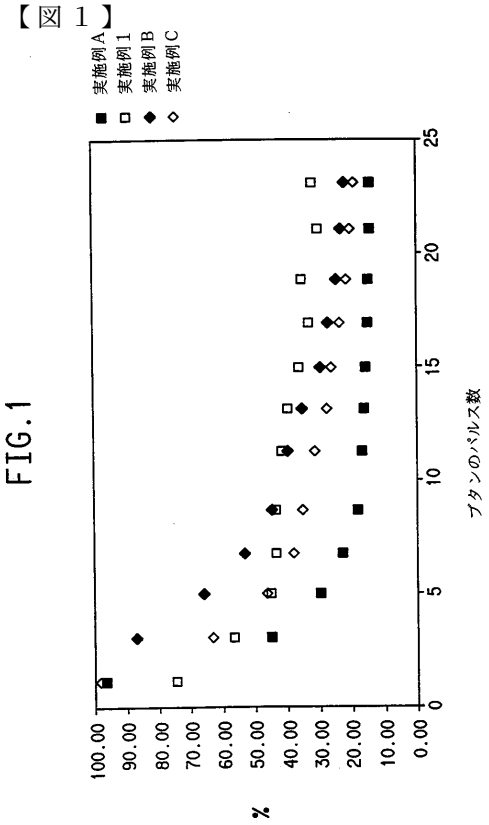
*1Å = 0.1 nm

対照実施例　Ｅ

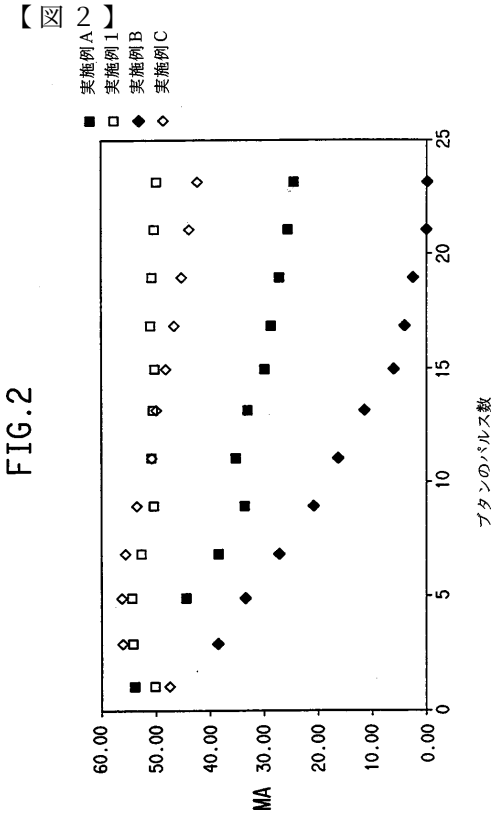
（ＶＯ）$_2$Ｐ$_2$Ｏ$_7$／ＳｉＯ$_2$の製造及び循環固体反応器における調整

触媒を米国特許第４６６８８０２号に記述されているごとき循環固体反応器で更に調整する、即ち供給気体中の酸素の触媒に対する量を、工程で転化されるｎ－ブタンの全量に必要とされる化学量論量以下に制限する以外、対照実施例Ｄの方法にしたがった。酸化に由来して還元された触媒を気体生成物流から分離し、随時別の反応域において再酸化して、実施例２９に記述したようにパルス型ミクロ反応器でｎ－ブタンと接触させた。
ブタンのパルス数に対する転化率及び選択率をそれぞれ図３及び４に示す。
実施例　３９
（$V_{0.9}Fe_{0.05}Sb_{0.05}O)_2P_2O_7 \pm \delta$／$SiO_2$の製造及び循環固体反応器における調整
触媒を対照実施例Ｄによる循環固体反応器で更に調整する以外、実施例３０の方法にしたがった。
ブタンのパルス数に対する転化率及び選択率をそれぞれ図３及び４に示す。図４からは、本発明による触媒（実施例３９）が連続的ブタンパルスに関して、対照実施例Ｄと比べて選択率を維持することが分かる。

【図１】

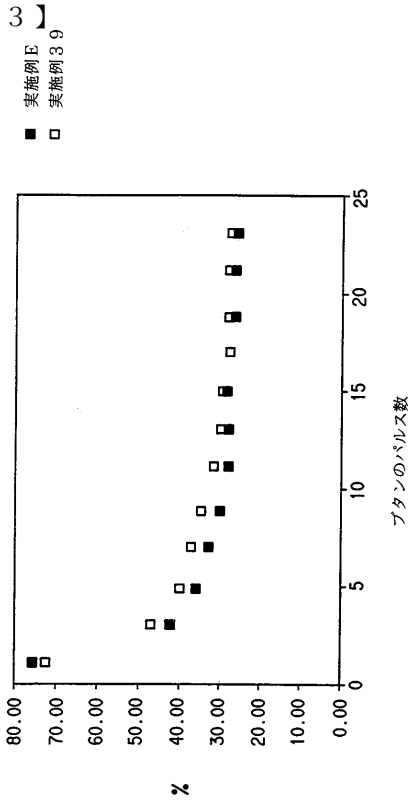


【図２】



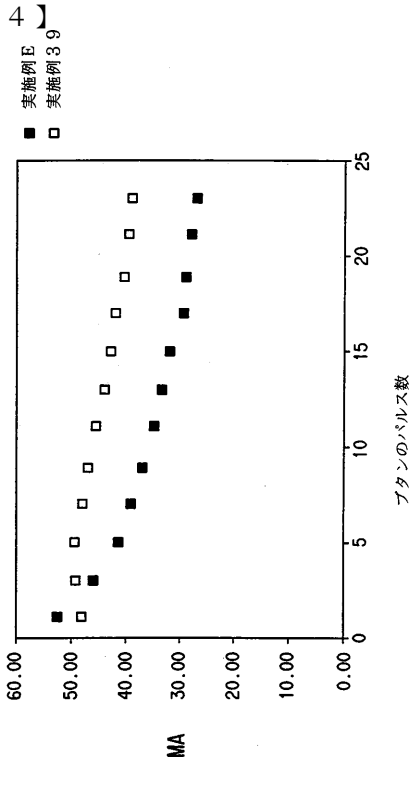
【図３】

FIG.3



【図４】

FIG.4



フロントページの続き

(72)発明者　ソニクセン，　ジヨージ・カール
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０９ウイルミントン・リンゼイロード６１４

審査官　新居田　知生

(56)参考文献　特開平０３－０２６３４２（ＪＰ，Ａ）
米国特許第４１７８３０４（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 21/00 ～ 38/74