

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01J 23/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98120776.6

[43]公开日 1999年4月14日

[11]公开号 CN 1213584A

[22]申请日 98.9.29 [21]申请号 98120776.6

[30]优先权

[32]97.10.3 [33]JP [31]271602/97

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 清冈靖 奥野政昭

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 催化氧化用的催化剂

[57]摘要

在含有碳化硅、无机粘合成分和选自氧化铈、氧化铈和氧化钨中的至少一种氧化物所构成的载体上携带选自氧化钒和氧化钼中的至少一种氧化物作为催化剂活性成分。为此,可提供价廉、不导致时效劣化、并经时而稳定地发挥催化剂活性的催化氧化用催化剂,例如能提供在进行烃的催化气相氧化反应(部分氧化反应)以制造有机酸酐和腈化合物时作为催化剂的适当催化氧化用催化剂。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 催化氧化用的催化剂,其特征是,在含有碳化硅、无机粘合成分和选自氧化铈、氧化铈和氧化钨中至少一种氧化物所构成的载体上载带选自氧化钒和氧化钼中至少一种氧化物作为催化剂活性成分而构成。

2. 根据权利要求1所述的催化氧化用的催化剂,其特征是,所述无机粘合成分选自二氧化硅和富铝红柱石中至少一种的无机物。

3. 根据权利要求1和2所述的催化氧化用的催化剂,其特征是,当以所述载体中所含的碳化硅和无机粘合成分的总量为100重量份时,其所含有的选自氧化铈、氧化铈和氧化钨中至少一种的氧化物是在0.1重量份-2重量份范围内。

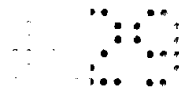
4. 根据权利要求1、2或3中任一项所述催化氧化用的催化剂,其特征是,当以所述载体中所含的碳化硅和无机粘合成分的总量为100重量时,碳化硅在70重量%-95重量%范围内;而作为无机粘合成分的二氧化硅在20重量%-3重量%范围内;作为无机粘合成分的富铝红柱石在10重量%-2重量份范围内。

5. 根据权利要求1、2、3或4中的任一项所述催化氧化用的催化剂,其特征是,在所述载体中的碱金属和碱土金属的总含量在0.5重量%以下;而且所述载体的气孔率在16%-35%范围内,比表面积为 $0.02\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的用于从O-二甲苯和/或萘制备苯二甲酸酐的催化氧化用催化剂,其特征是,作为催化剂活性成分而含有作为氧化钒的五氧化二钒的同时,还含有有锐钛矿型的二氧化钛和选自碱金属、稀土金属、硫、磷、铈、铈和硼中的至少一种元素。

7. 根据权利要求1-5中任一项所述的、用于从苯制备马来酸酐的催化氧化用催化剂,其特征是,作为催化剂成分而含有作为氧化钒的五氧化二钒以及作为氧化钼的三氧化钼的同时,还含有五氧化二磷和选自碱金属、碱土金属和铈中至少一种元素。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述记载的、用于从1,2,4,5-四烷基苯制备1,2,4,5-苯四酸酐的催化氧化用催化剂,其特征是,作为催化剂活性成分而含有作为氧化钒的五氧化二钒的同时,还含有磷;钼和/或钨;选自



锑、银、硼、铬、铈、铈和硫中的至少一种元素；选自碱金属、碱土金属和铈中的至少一种元素以及选自氧化钛、氧化锆和氧化锡中的至少一种氧化物。

9. 根据权利要求 1 - 5 中任一项中所述的、用于通过氨氧化从烷基取代芳族烃或烷基取代杂环化合物制备芳族腈或杂环腈的催化氧化用催化剂，其特征是，作为催化剂活性成分而含有作为氧化钒的五氧化二钒的同时，还含有选自二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、硅藻土、含有钛和硅的二元系复合氧化物、含有钛和锆的二元系复合氧化物以及含有钛、硅和锆的三元系复合氧化物中的至少一种的氧化物或复合氧化物；选自钼、钨、铬、锑、铋、磷、铈、铁、钴、镍、锰和铜中的至少一种元素。

10. 苯二甲酸酐的制备方法，其特征是，使用权利要求 6 所述的催化氧化用的催化剂，从 O - 二甲苯和/或萘制备苯二甲酸酐。

11. 马来酸酐的制备方法，其特征是，使用权利要求 7 所述的催化氧化用的催化剂，从苯制备马来酸酐。

12. 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐的制备方法，其特征是，使用权利要求 8 所述的催化氧化用的催化剂，从 1, 2, 4, 5 - 四烷基苯制备 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐。

13. 芳族腈或杂环腈的制备方法，其特征是，使用权利要求 9 所述的催化氧化用的催化剂，通过氨氧化从烷基取代芳族烃或烷基取代杂环化合物制备芳族腈或杂环腈。



说明书

催化氧化用的催化剂

5 本发明涉及催化氧化用的催化剂以及其用于制备有机酸酐和腈化合物的方法，该催化氧化用的催化剂适合于例如在烃进行催化气相氧化反应(部分氧化反应)而制备有机酸酐和腈化合物时用作催化剂。

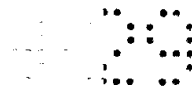
历来，作为催化气相氧化反应(部分氧化反应)用的催化剂在工业上一般使用将催化剂活性成分载带在耐热性无机载体而制成的载带型催化剂。作为
10 这种载体优选是具有热稳定性和化学稳定性、不防碍反应，而且，也不和催化剂活性成分发生反应的材料；优选的是具有优良热传导性的物质，从而使反应生成热向系统外放出而使反应场合保持一定的温度。

作为能满足这些条件的物质，高纯度的碳化硅的自烧结体是合适的，该自烧结体历来被作为实用催化剂载体而用于各种场合。例如：特开昭 57 -
15 105241 公报公开了上述自烧结体宜于用作从 O - 二甲苯或萘合成邻苯二甲酸酐的催化剂载体；特开昭 62 - 78 公报公开了将催化剂活性成分载带在上述自烧结体所构成的催化剂而使用于从苯制备马来酸酐的方法；特开昭 61 - 28456 公报公开了，将催化剂活性成分载带在上述自烧结体上而构成的催化剂用作从 1, 2, 4, 5 - 四甲基苯合成 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐中的催化剂；特开
20 昭 64 - 63563 公报公开了，上述自烧结体宜用作从甲苯合成苯腈的催化剂载体。

然而，由于碳化硅的烧结温度非常高，因此，为获得烧成后成为自烧结体的成形体必须使用大量的例如电等的能量。而且，碳化硅的焙烧必须在使用氮气等惰性气体的非氧化气氛下进行。因此，碳化硅的自烧结体由于电等
25 各种费用高而其价格高昂。

但是，块滑石等矿物的烧结温度比较低，而且可以在氧化气氛下焙烧。因此，该矿物的自烧结体可廉价地制造。然而，该矿物的自烧结体的化学稳定和热传导性比碳化硅的自烧结体为差。

因此，作为使用碳化硅的廉价载体，在特开平 9 - 85096 公报中公开了
30 使用由碳化硅、作为无机粘合成分的二氧化硅和富铝红柱石所构成的载体的制造方法。



用碳化硅、作为无机粘合成分的二氧化硅和富铝红柱石所构成的载体具有碳化硅所具有的优良热传导性，而且，可获得所需形状的成型体。然而，该载体时效性能的变化大。因此，即使用该载体所构成的上述历来的催化氧化用的催化剂时也存在不能经时地、稳定地发挥催化活性作用的问题。

5 本发明目的在于提供廉价、不会导致时效劣化、能经时地、稳定地发挥催化剂活性的催化氧化用的催化剂。

本申请发明人拟解决上述历来存在的问题，并对催化氧化用的催化剂进行了研究。结果发现，在含有碳化硅、无机粘合成分和选自氧化铌、氧化锆和氧化钨中的至少一种的氧化物所构成的载体上载带选自氧化钒和氧化钼中的至少一种氧化物作为催化剂活性成分而构成的催化氧化用催化剂是价廉、并不导致时效劣化，可经时而稳定地发挥催化活性，同时，表示有优越的初期性能。又，通过使用该催化氧化用催化剂所进行的例如烃的催化气相氧化反应(部分氧化反应)，表明其作为目的产物的有机酸酐及腈化合物的收率和选择率都得到提高，从而完成本发明。

15 为了达到上述目的，本发明所涉及的催化氧化用催化剂的特征在于：它是由在含有碳化硅、无机粘合成分和选自氧化铌、氧化锆以及氧化钨中至少一种氧化物的载体上，载带选自氧化钒和氧化钼中至少一种作为催化剂活性成分的氧化物而构成。

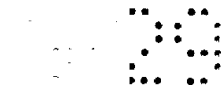
与历来所用的碳化硅自烧结体相比较，构成上述催化氧化用催化剂的载体其成本极低，因此，由于使用上述载体可廉价地制造催化氧化用催化剂，因此，经济效果大，在工业生产上极为有效。

本发明的其它目的、特征和优点可通过以下所示的记载充分说明。又，本发明的优点通过参照附表的说明将更加明显。

25 本发明催化氧化用催化剂是由主成分碳化硅、使该碳化硅本身粘合的无机粘合成分、选自氧化铌、氧化锆和氧化钨中的至少一种的氧化物(以下称为氧化物 A)所构成的载体上，载带选自氧化钒和氧化钼中至少一种作为催化剂活性成分的氧化物而构成。又，在本发明中，在选自氧化铌、氧化锆和氧化钨中至少一种的氧化物中也含有为焙烧而形成氧化物的盐。

30 作为上述无机粘合成分可选自二氧化硅(Silica)和富铝红柱石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)中的至少一种无机物，并无特殊限制。

本来，作为对载体所要求的特性是：①具有热稳定性、化学稳定性；②



不防碍反应，并不与催化剂活性成分发生反应；③将反应生成热向系统外放出，使反应场的温度保持一定，因此，热传导率要高。

与之相比，本发明载体兼具全部上述特性。在本发明中，作为载体的主要成分而用的碳化硅是具有热稳定性、化学稳定性、热传导率高、而且不妨碍反应、又不与催化剂活性成分发生反应的化合物。而且，上述无机粘合成分是将无机粘合材料烧成而成，可一方面保持上述碳化硅的热传导率；另一方面使成型性提高。并且，按照本发明能抑制由于含于上述无机粘合成分中的碱金属和碱土金属而导致的对催化氧化用催化剂的时效性能的变化。

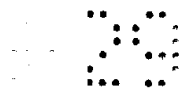
作为能抑制由于含于上述无机粘合成分中的碱金属和碱土金属所导致的对催化氧化用催化剂的时效性能变化的理由至今尚未有定论，但可认为，或许由于上述载体中所含上述氧化物A和上述无机粘合成分中所含碱金属和碱土金属进行反应，而抑制上述碱金属和碱土金属的在上述载体上所载带的催化剂活性成分的反应，从而能抑制催化氧化用催化剂的劣化。

在本发明中，在上述载体上的碳化硅和无机粘合成分的配合量，即碳化硅和无机粘合成分的重量比并无特殊限定，但以碳化硅和无机粘合成分的总量作为100重量%时，要求设定碳化硅在70重量%~95重量%的范围内，优选是在80重量%~87重量%范围内；作为无机粘合成分的二氧化硅在20重量%~3重量%范围内，优选是在15重量%~9重量%范围内；作为无机粘合成分的富铝红柱石在10重量%~2重量%范围内，优选是在5重量%~4重量%范围内。

当上述碳化硅的比例小于70重量%时，也就是二氧化硅的比例大于20重量%时；或者，富铝红柱石的比例高于10重量%时，则热传导性要变低，难以使反应生成热向系统外放出而使反应场的温度保持一定。另一方面，当上述碳化硅的比例超过95重量%时，也就是，二氧化硅的比例小于3重量%；或者富铝红柱石的比例小于2重量%时，则作为无机粘合成分的二氧化硅和富铝红柱石对上述碳化硅的重量比过小，不能充分具有成型性，结果，不能使烧结温度充分下降。

上述氧化物A对于作为上述碳化硅和无机粘合成分总量为100重量份的重量比并无特别限定，但优选设定在0.1重量份~2重量份的范围内，更优选是设定在0.5重量份~1.5重量份范围内。

当氧化物A对上述碳化硅和无机粘合成分总量的重量比小于0.1重量份



时，则不能充分抑制因上述载体中的碱金属和碱土金属所导致的对催化氧化用催化剂的时效性能的变化。另一方面，当氧化物 A 对上述碳化硅和无机粘合成成分总量的重量比超过 2 重量份时，则对用上述载体的催化氧化用催化剂的性能有不良影响，使目标物质的选择率下降，因此不合适。

5 由于上述载体抑制因上述碱金属和碱土金属所致的催化氧化用催化剂的时效性能变化，所以，在上述载体中的碱金属和碱土金属的总含量优选要在 0.5 重量% 以下，更优选在 0.3 重量% 以下，特别优选的是在 0.1 重量% 以下。如上述碱金属和碱土金属的总含量超过 0.5 重量% 时，则即使添加了氧化物 A，也难以抑制使用上述载体的催化氧化用催化剂时的时效性能的变化。
10 化。

上述载体可通过将碳化硅、无机粘合材料和选自氧化铈、氧化锆和氧化钨中的至少一种氧化物或由焙烧而形成氧化物和盐混合并成型后，再将所得混合成型物烧成而制得。

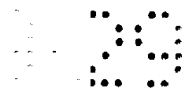
在本发明中，作为上述载体所用的上述无机粘合材料并无特别限制，但是，粘土能使碳化硅在较低温度下烧结，因此，优选是至少含有粘土。因为
15 上述载体含有无机粘合成成分，所以能提高成型性，并降低烧成温度。

作为在本发明中使用的上述粘土，要使上述载体满足上述特性，因此，优选使用其碱金属和碱土金属的总含量在 2 重量% 以下的粘土，具体来说，优选使用聚块粘土和/或陶土。这是由于在碳化硅中几乎不含有碱金属和碱土
20 金属，而如使用其碱金属和碱土金属总含量超过 2 重量% 的粘土，则在烧成后所得载体中的碱金属、碱土金属的总含量将超过 0.5 重量%。

又，在本发明中，上述无机粘合材料中优选含有胶体二氧化硅。由于上述无机粘合材料还含有胶体二氧化硅，可在更低温度下烧成(烧结)上述混合成型物。

25 当上述无机粘合材料还含有胶体二氧化硅时，将载体中所含碱金属和碱土金属的总含量抑制到 0.5 重量% 以下，因此，作为上述胶体二氧化硅，其碱金属和碱土金属总含量优选是在 0.1 重量% 以下，更优选为 0.01 重量% 以下。当使用其碱金属和碱土金属的总含量超过 0.1 重量% 的胶体二氧化硅时，则在烧成后所得的载体中的碱金属、碱土金属的总含量将超过 0.5 重量
30 %，所以这不适宜。

从以上可知，在制备上述载体时，具体地说，最好使用碳化硅 70 重量



份~ 95 重量份、作为无机粘合材料的其碱金属和碱土金属的总含量在 2 重量%以下的粘土 25 重量份~ 4 重量份、以及其碱金属和碱土金属的总含量在 0.1 重量%以下的胶体二氧化硅为 0 重量份~ 5 重量份,使其总计量为 100 重量份。由于使用上述碳化硅和无机粘合材料的重量比在上述范围内的上述碳化硅以及无机粘合材料,可保留碳化硅的热传导性;并提高由粘土所致的成型性,降低烧成温度。

又,在本发明中,作为载体原料所用上述氧化物 A 如上述,可选自氧化铈、氧化镱和氧化钨中的至少一种的氧化物,该氧化物 A 即使在 1200 °C - 1500 °C 的烧成温度下也几乎不飞散损耗氧化物。又,作为为被烧成而形成氧化物的盐,具体地有:铈、镱、钨的硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、氟化物、氟化物等无机盐;乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐等有机盐等。

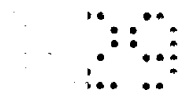
作为氧化物 A,在使用为被烧成而形成氧化物的盐时对该盐的使用量(配合量)并无特别限制,但当碳化硅和无机粘合材料的总量为 100 重量份时,优选是以换算为氧化物计时在 0.1 重量份~ 2 重量份范围内,更优选是在 0.5 重量份~ 1.5 重量份范围内。

在本发明中,对混合上述碳化硅、无机粘合材料以及氧化物 A 或为烧成而形成氧化物的盐混合时的混合方法并无特别的限制,而且其混合顺序也没有特别限制。又,对上述混合物成型时的成型方法也没有特别限制,例如可以采用例如挤压成型法、将片状材料卷紧方法等历来公知的各种方法。

对这样所得的混合成型体的形状,也就是要制备的载体的形状并无特别限制。将上述混合成型体例如可制成球状、片状、环状(筒形)等,按其用途所需的各种形状而进行,但要求制成易于扩散和消除催化氧化用催化剂的反应热的形状。

将上述混合成型物烧成时的烧成温度优选设定在 1200 °C ~ 1500 °C 范围内,更优选是设定在 1250 ~ 1350 °C 范围内,最好是设定在 1300 °C ~ 1320 °C 范围内。当上述烧成温度不足 1200 °C 时,不能进行烧成,则得不到具有充分强度的载体;另一方面,如烧成温度超过 1500 °C 时,则气孔率变小;同时,上述氧化物 A 在烧成中有飞散的危险。

又,上述烧成时间优选是根据烧成温度以及上述混合成型物的成分和大小而进行适当设定,并无特别限制。上述的烧成可以在大气中进行;也可以在氧气氛中进行。



这样所得的上述载体的气孔率优选在 16 % - 35 % 范围内，更优选是在 16 % - 30 % 范围内，最好的是在 16 % - 20 % 范围内。如上述气孔率高于 35 %，则在载体表面上有发生反应的危险，因此，对催化剂性能有不良影响；另一方面，如上述气孔率小于 16 %，则被载带的催化剂活性成分易于剥离。

5 又，上述载体的比表面积优选在 $0.02\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下；更优选在 $0.02\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以下。如上述比表面积超过 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ，则在载体表面上有发生反应的危险，对催化剂性能有不良影响。又，如上述载体的比表面积不足 $0.02\text{m}^2/\text{g}$ 时，则载体表面的气孔率变小，被载带的催化剂活性成分易于剥离。如上述载体的比表面积在上述范围内，则能使催化剂性能充分
10 发挥。

更且，上述载体的圆柱形压坯径向抗压强度优选在 8kg 以上，更优选是在 10kg 以上，最好的是 12kg 以上。如上述圆柱形压坯径向抗压强度不足 8kg，则载体易于破损，不能在长时间中反复使用，因此不适宜。

在上述所得的载体上载带选自氧化钒和氧化钼中的至少一种氧化物作为催化剂活性成分(以下以氧化物 B 表示)，而制造本发明催化氧化催化剂。
15

当上述载体所载带的催化剂活性成分含有氧化钒和氧化钼中的二种以上的氧化物作为氧化物 B 时，对这些氧化物的重量比并无特别的限定。

本发明的催化氧化用催化剂适用于例如进行烃的催化气相氧化反应(部分氧化反应)而制造有机酸酐和腈化合物时作为催化剂。更具体地说，本发明的催化氧化用催化剂适用于从 O - 二甲苯和/或萘制造苯二甲酸酐时的催化气相氧化反应；从苯制造马来酸酐时的催化气相氧化反应；从 1,2,4,5 - 四烷基苯(例如杜烯)制造 1,2,4,5 - 苯四酸酐时的催化气相氧化反应；从烷基取代的芳族烃制造芳族腈时的催化气相氧化反应(氮氧化反应)；以及从烷基取代的杂环化合物制造杂环腈时的催化气相氧化反应(氮氧化反应)。
20

25 又，当从 O - 二甲苯和/或萘制造苯二甲酸酐时，催化氧化用催化剂优选是在含有作为催化剂活性成分的、作为氧化钒的五氧化二钒的同时，还含有锐钛矿型的氧化钛以及选自碱金属元素、稀土元素、硫、磷、锑、铈和硼中的至少一种元素。上述催化剂活性成分中各种成分的重量比，即催化剂活性成分的组成，没有特别的限定。

30 通过使用含有上述催化剂活性成分的催化氧化用催化剂，进行 O - 二甲苯和/或萘的催化气相氧化反应(部分氧化反应)，可高收率地和高选择率地制



备苯二甲酸酐。

又，当从苯制造马来酸酐时，催化氧化用的催化剂优选在含有作为催化剂活性成分的、作为氧化钒的五氧化二钒以及作为氧化钼的三氧化钼的同时，还含有五氧化二磷和选自碱金属元素、碱土金属元素和铈中至少一种元素。对上述催化剂活性成分中各成分的重量比、即催化剂活性成分的组成并无特定限定。

通过使用含有上述催化剂活性成分的催化氧化用催化剂进行苯的催化气相氧化反应(部分氧化反应)，可高效率地和高选择率地制备马来酸酐。

从作为 1,2,4,5 - 四烷基苯的实例的杜烯制备 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐时，催化氧化用催化剂优选在含有作为催化剂活性成分的、作为氧化钒的五氧化二钒的同时，还含有磷；钼和/或钨；选自铈、银、硼、铬、铈、铈和硫中至少一种元素；选自碱金属元素、碱土金属元素和铈中至少一种的元素；选自氧化钛、氧化锆和氧化锡中至少一种的氧化物。对上述催化剂活性成分中各成分的重量比、即催化活性成分的组成并无特别限定。

使用含有上述催化剂活性成分的催化氧化用催化剂来进行杜烯的催化气相氧化反应(部分氧化反应)，可高收率地和高选择率地制备 1,2,4,5 - 苯四酸酐。

当从烷基取代的芳族烃制备芳族腈、以及从烷基取代的杂环化合物制备杂环腈时，催化氧化用催化剂优选作为催化剂活性成分的二氧化钛(titania)、二氧化硅、氧化铝、硅藻土、含有钛和硅的二元系复合氧化物、含有钛和锆的二元系复合氧化物和含有钛、硅和锆的三元系复合氧化物中至少一种的(复合)氧化物；作为氧化钒的五氧化二钒的同时，还含有选自钼、钨、铬、铈、铈、磷、铈、铁、钴、镍、锰和铜中的至少一种元素。对上述催化剂活性成分中各成分的重量比、即催化剂活性成分的组成并无特别限定。

使用含有上述催化剂活性成分的催化氧化用催化剂进行烷基取代芳族烃的催化气相氧化反应(氨氧化反应)，可高收率地和高选择率地制备芳族腈。又，使用该催化氧化用催化剂，进行烷基取代杂环化合物的催化气相氧化反应(氨氧化反应)，可高收率地和高选择率地制备杂环腈。

对由上述所构成的催化氧化催化剂的制备方法、对催化剂活性成分载带在载体上的方法并没有特别限定。本发明催化氧化用催化剂可以将催化剂活性成分成型而构成的所谓成型催化剂；也可以使在具有极性的载体中浸渍有



催化剂活性成分而制成的所谓浸渍催化剂；也可以在载体表面上涂层催化剂活性成分而构成所谓载带催化剂。催化氧化用催化剂的制备方法可按照使用该催化氧化用催化剂的反应种类、反应过程等条件而适当地选择。

在催化气相氧化反应中，为了提高催化氧化用催化剂的性能，考虑催化氧化用催化剂的通气阻力以及在催化剂表面上的反应热的扩散和消除是很重要的。特别是，催化氧化用催化剂在以载带催化剂形式使用时，载体的实例如热传导性等物理性质和形状等对该催化氧化用催化剂的性能有很大影响。因此，载带催化剂中的载体优选成型为球状或环状(筒状)。载带催化剂是在成型为上述形状的载体表面上载带在水或有机溶剂中溶解而构成的催化剂活性成分溶液(当催化剂活性成分是盐的场合)；或者载带在水或有机溶剂中分散而构成的催化剂活性成分浆料(催化剂活性成分是氧化物的场合)后，按照需要通过进行加热处理、氧化处理或还原处理而制备。

在催化气相氧化反应中使用本发明的催化氧化催化剂时，可将该催化氧化用催化剂填充在碳钢或不锈钢制品的反应管中。为了除去反应热可将反应温度调节到一定温度，该反应管优选可用熔盐等传热介质将其保持在一定温度。关于催化气相氧化反应的反应条件则无特别限定。

以下通过实施例和比较例对本发明进一步具体说明，但是，本发明并不受其限制。

实施例 1

制备用于从 O - 二甲苯制备苯二甲酸酐的催化氧化用的催化剂。

首先，将含有按 90：5：5：1 的比例的碳化硅、二氧化硅、富铝红柱石和氧化铈，并且以碱金属元素和碱土金属元素的总含量(以下称为碱总含量)低于 0.2 重量比的载体 1 在 1300 °C 经烧成而制备。该载体 1 被成型为外径 6.9mm、内径 4.0mm、长 7.0mm 的环状(筒状)。载体 1 的气孔率为 26.2 %，比表面积是 0.14m²/g，圆柱形压坯径向抗压强度为 10.0kg。载体 1 的组成和各种物理特性示于表 1。

另一方面，将钛铁矿(ilmenite)与浓度为 80 重量%的浓硫酸混合，经充分反应后，用水稀释，从而制得含有硫酸钛水溶液的混合物。在该混合物中加入作为还原剂的铁片，将在钛铁矿中所含铁成分还原为亚铁离子后，冷却，析出硫酸亚铁并分离，制得硫酸钛水溶液。

在所得硫酸钛水溶液中通入加热到 150 °C 的水蒸气，使含水氧化钛沉



淀。将该含水氧化钛水洗、酸洗和二次水洗后，在空气流通下，在 800 °C 下烧成 4 小时，并进行喷射气流粉碎处理。从而，得到平均粒径为 0.5 μ m、比表面积为 22m²/g 的锐钛矿型氧化钛(以下仅以氧化钛表示)。

其次，在将草酸 200g 溶解在 6400ml 去离子水中所构成的草酸水溶液中加入 47.25g 偏钒酸铵、5.98g 磷酸二氢铵、18.79g 氯化铈、8.25g 硫酸铯和 36.7g 三氧化铈，充分搅拌使其溶解。在所得溶液中加入上述氧化钛 1800g，经乳化机搅拌，得到含有催化剂活性成分的浆料。

然后，将上述 2000ml 载体 1 装入可外部加热的直径为 35cm、长为 80cm 的不锈钢制的旋转炉中，在 200 °C - 250 °C 预热。其次，在旋转炉旋转下，在载体 1 上喷雾上述浆料，使每 100ml 载体 1 上的催化剂活性成分的比例为 9.5g，从而使载体 1 载带该催化剂活性成分。随后，在空气流通下，在 580 °C 下烧成 6 小时，从而制得催化剂 A。

制备催化剂 B，除了将制备上述催化剂 A 时也就是在制备浆料时将磷酸二氢铵的添加量从 5.98g 改为 23.92g 外，其它与上述操作相同。催化剂 B 的磷成分(P₂O₅)的含量高于催化剂 A。因此，催化剂 B 的催化剂活性比催化剂 A 的高。催化剂 A 和催化剂 B 的催化剂活性成分的组成示于表 2。

然后，使用上述催化剂 A 和催化剂 B 进行 O - 二甲苯的催化气相氧化反应。

首先，在浸于调节到 350 °C 的熔盐(传热介质)浴中的、内径为 25mm、长度为 3m 的铁制反应管中填充催化剂，使催化剂 B 作为后段催化剂，由在下方设置反应气体出口部填充到 1m 高度后，在其上将作为前段催化剂的催化剂 A，填充高度为 1.8m，也即填到上方所设原料气体入口部处。另一方面，在由氧气 21 体积% 和氮气 79 体积% 所构成的混合气体中，以 70g/Nm³(混合气体)的比例混入 O - 二甲苯，以制得原料气体。

其次，将该原料气体以空间速度(SV)2910Hr⁻¹(标准状态)从原料气体入口部供入上述反应管内，进行 O - 二甲苯的催化气相氧化反应，反应温度是 349 °C。

然后，对从反应气体出口部排出的反应气体进行分析，测定了苯二甲酸酐的收率(重量%)和作为副产物(反应中间体)的 2 - 苯并呋喃酮的收率(摩尔%)。在反应初期的二者的收率以及从反应开始经 3 个月后的收率都示于表 7。此外，O - 二甲酸的转化率约为 100%。因此，可以认为该苯二甲酸酐



的选择率与该苯二甲酸酐的收率大致相等。

又,对催化剂 A 分析了使用前的碱金属氧化物和碱土金属氧化物的含量(重量%)和从反应开始经 3 个月后时该含量(重量%),其分析结果示于表 12。

实施例 2

5 除以氧化铈代替在实施例 1 中的氧化铈外,其它操作与载体 1 制造时的操作相同,从而制成载体 2,该载体 2 的组成和各种物理特性示于表 1。

然后,用上述载体 2 进行按催化剂 A 制造时的相同操作制造催化剂 C,同时,按催化剂 B 制造时的相同操作制备催化剂 D。催化剂 C 和催化剂 D 中催化剂活性成分的组成示于表 2。

10 使用上述催化剂 C 和催化剂 D 进行 O - 二甲苯的催化气相氧化反应。也就是,除了以催化剂 D 作为后段催化剂、以催化剂 C 作为前段催化剂以外,按实施例 1 的相同反应条件进行 O - 二甲苯的催化气相氧化反应。在反应初期的苯二甲酸酐和 2 - 苯并呋喃酮的收率以及从反应开始经 3 个月后的该二种物质的收率都示于表 7。

15 又,对催化剂 C 分析了其在使用前的碱金属氧化物和碱土金属氧化物的含量(重量%)和从反应开始经 3 个月后的该含量(重量%),分析结果示于表 12。

实施例 3

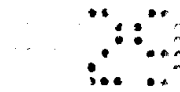
20 除了用氧化钨代替在实施例 1 中的氧化铈以外,其它操作和制造载体 1 时的操作相同,制得了载体 3,该载体 3 的组成和各种物理特性示于表 1。

然后,使用上述的载体 3 而按催化剂 A 制造的相同操作,制备催化剂 E,并按催化剂 B 制造的相同操作,制备催化剂 F。在催化剂 E 和催化剂 F 中的催化剂活性成分的组成示于表 2。

25 然后,使用上述的催化剂 E 和催化剂 F 进行 O - 二甲苯的催化气相氧化反应,也就是,除了以催化剂 F 作为后段催化剂和以催化剂 E 作为前段催化剂以外,按实施例 1 相同的反应条件进行了 O - 二甲苯的催化气相氧化反应。在反应初期的苯二甲酸酐和 2 - 苯并呋喃酮的收率以及从反应开始经 3 个月后两者的收率都示于表 7。

30 又,对催化剂 E 分析其在使用前的碱金属氧化物和碱土金属氧化物的含量(重量%)和从反应开始经 3 个月后该二者的含量(重量%)。

比较例 1



除去不用在实施例 1 中的氧化铈外，按制备载体 1 的相同操作进行，从而制备作为比较用的载体的载体 4，载体 4 的组成和各种物理特性示于表 1。

然后，使用上述载体 4 按制备催化剂 A 时的相同操作，制备作为比较用催化剂的催化剂 G，同时，按制备催化剂 B 的相同操作，制备比较用催化剂的催化剂 H。在催化剂 G 和催化剂 H 中的催化剂活性成分的组成示于表 2。

然后，使用上述催化剂 G 和催化剂 H 进行 O - 二甲苯的催化气相氧化反应，也就是，除以催化剂 H 作为后段催化剂和催化剂 G 作为前段催化剂以外，按实施例 1 相同的反应条件进行 O - 二甲苯的催化气相氧化反应。在反应初期的苯二甲酸酐和 2 - 苯并咪喃酮的收率以及从反应开始经 3 个月后的两者的收率都示于表 7。

实施例 4

制备用于由萘制备苯二甲酸酐的催化氧化用催化剂。

首先，在钛铁矿中混合浓度为 80 重量% 的浓硫酸并使充分反应后，用水稀释，从而制得含硫酸钛水溶液的混合物。在该混合物中加入作为还原剂的铁片，使在钛铁矿中所含的铁还原为亚铁离子后冷却，析出硫酸亚铁并分离。从而，制得硫酸钛水溶液。

在所得硫酸钛水溶液中通入加热到 150 °C 的水蒸气，使含水氧化钛沉淀，将该含水氧化钛水洗、酸洗和二次水洗后，在空气流通下，在 700 °C 下烧成 4 小时，进行喷射气流粉碎处理。从而，得到平均粒径为 0.45 μm、比表面积为 33m²/g 的氧化钛(锐钛矿型氧化钛)。

其次，在将草酸 900g 溶解在 6400ml 去离子水中所构成的草酸溶液中加入 408.60g 偏钒酸铵、10.34g 磷酸二氢铵、17.33g 氯化铈、2.72g 硫酸铈、3.92g 硫酸钾、31.05g 硝酸银和 42.35g 三氧化铈，充分搅拌使其溶解，在所得溶液中加入上述氧化钛 1800g，通过乳化机的搅拌，制得含有催化剂活性成分的浆料。

然后，将按实施例 1 所制的 2000ml 载体 1 放入可外部加热的直径 35cm、长度为 80cm 的不锈钢质旋转炉内部，在 200 °C - 250 °C 下预热。其次，在旋转炉旋转下，在载体 1 上喷雾上述浆料，使每 100ml 载体 1 的催化剂活性成分的比例为 9.5g，使该催化剂活性成分载带在载体 1 上。随后，在空气流通下，在 560 °C 下烧成 6 小时，从而制得催化剂 K。

制备催化剂 L，除将在制备上述催化剂 K 时也就是在制备浆料时的磷酸



二氢铵添加量从 10.34g 改为 31.0g 以外，其它操作与上述操作相同。催化剂 L 比催化剂 K 的磷成分(P_2O_5)含量多，因此，该催化剂 L 的催化剂活性比催化剂 K 高。催化剂 K 和催化剂 L 中催化剂成分的组成示于表 3。

然后，使用上述催化剂 K 和催化剂 L 进行萘的催化气相氧化反应。

5 首先，在调节到 365 °C 的熔盐(传热介质)浴中浸入的、内径为 25mm、长度为 3m 的铁质反应管中填充催化剂 L，作为后段催化剂，将其从下方所设置的反应气体出口部向上填充到 1m 高度后，在其上将催化剂 K 作为前段催化剂，填充高度为 1.5m。另一方面，在由水蒸气 10 体积%、氧气 10 体积%和氮气 80 体积%构成的混合气体中，以 70g/ Nm^3 混合气体的比例混入
10 萘，从而制得原料气体。

其次，将该原料气体从上方所设置的原料气体入口部向上述反应管内以空间速度(SV)2500 Hr^{-1} (标准状态)进行供给，由此进行萘的催化气相氧化反应，反应温度是 361 °C。

然后，将从反应气体出口部排出的反应气体进行分析，测定其苯二甲酸酐的收率(重量)%和副产物(反应中间体)的萘醌的收率(摩尔%)。表 8 示出了
15 在反应初期的该二者的收率以及从反应开始经 3 个月后的收率。此外，萘的转化率约为 100 %。因此，可认为该苯二甲酸酐的选择率与该苯二甲酸酐的收率大致相等。

比较例 2

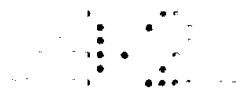
20 除使用比较例 1 所制得的载体 4 代替在实施例 4 中的载体 1 以外，按制备催化剂 K 的相同操作制得作为比较用催化剂的催化剂 M；并按制备催化剂 L 的同样操作，制得作为比较用催化剂的催化剂 N。在催化剂 M 和催化剂 N 中的催化剂的活性成分的组成示于表 3。

然后，使用上述的催化剂 M 和催化剂 N 进行萘的催化气相氧化反应。
25 也就是，除用催化剂 N 作为后段催化剂和催化剂 M 作为前段催化剂以外，按实施例 4 相同的条件进行萘的催化气相氧化反应。在反应初期的苯二甲酸酐和萘醌的收率以及从反应开始经 3 个月后的该两者收率都示于表 8。

实施例 5

制备用于从苯制造马来酸酐的催化氧化用催化剂。

30 首先，在溶于纯水 1000ml 的 250g 草酸所构成的草酸水溶液中，在充分搅拌下，按顺序添加并溶解 235g 偏钒酸铵、142g 钼酸铵、2.91g 硫酸铯、



7.45g 碳酸钠、20.5g 硝酸银和 4.62g 磷酸二氢铵。这样配制含催化剂活性成分的水溶液。

5 然后，将 1.8kg、实施例 1 所制的载体 1，装入可从外部加热的、直径 35cm、长度为 80cm 的不锈钢制的旋转炉内部，在 200 - 250 °C 预热。其次，在旋转炉旋转下，将上述水溶液喷雾在载体 1 上，使每 100ml 载体 1 的催化剂活性成分的比例为 18g，从而使载体 1 载带该催化剂活性成分。随后，通过在还原气氛、500 °C 下烧成 8 小时，而制得催化剂 O。

10 又，在制备上述催化剂 O 时，也就是在配制水溶液时，除了将碳酸钠的添加量从 7.45g 改为 8.52g 以及将硫酸铯的添加量从 2.91g 改为 0.727g 外，按上述相同的操作，制备催化剂 P，催化剂 O 和催化剂 P 中的催化剂活性成分的组成示于表 4。

然后，使用上述催化剂 O 和催化剂 P 进行苯的催化气相氧化反应。

15 首先，在浸入熔盐浴的内径为 25mm、长度为 3.5mm 的不锈钢质反应管中，将催化剂 P 作为后段催化剂，将从下方所设置的反应气体出口部向上填充到 1.5m 高度后，在其上将催化剂 P 作为前段催化剂，填充高度为 1m。另一方面，使苯对空气以 10g/Nm³(空气)的比例混合，制成含苯空气。该含苯空气中苯的浓度为 0.3 体积%。其次，将熔盐浴的温度调节到 340 °C，将该含苯空气从上方所设置的原料气体入口部、以空间速度(SV)为 1000Hr⁻¹(标准状态)进行供给 15 小时，以对催化剂 O 和催化剂 P 进行活性化处理。

20 又，将苯对空气以 50g/Nm³(空气)的比例混合，以调制原料气体。

在活性化处理后，将熔盐浴的温度调节到 365 °C 后，将该原料气体以空间速度(SV)为 2500Hr⁻¹(标准状态)从原料气体入口部供入上述反应管内，进行苯的催化气相氧化反应，反应温度是 363 °C。

25 然后，分析从反应气体出口部排出的反应气体，以测定马来酸酐的收率(重量%)和苯的转化率(%)。反应初期该收率和转化率以及从反应开始经 3 个月后的收率和转化率都示于表 9。

比较例 3

30 除了用比较例 1 中所制的载体 4 代替实施例 5 中的载体 1 以外，按制备催化剂 O 的相同操作，制备比较用催化剂的催化剂 Q；同时，按制备催化剂 P 的相同操作，制备比较用催化剂的催化剂 R。表 4 示出了催化剂 Q 和催化剂 R 中的催化剂活性成分的组成示于表 4。



然后，使用上述催化剂 Q 和催化剂 R 进行苯的催化气相氧化反应，也就是，除了用催化剂 R 作为后段催化剂、催化剂 R 作为前段催化剂以外，按实施例 5 的相同反应条件进行苯的催化气相氧化反应。反应初期时马来酸酐的收率(重量%)和苯的转化率(%), 以及从反应开始经 3 个月后的该收率和转化率都示于表 9。

实施例 6

制备用于从 1, 2, 4, 5 - 四甲基苯(杜烯)制备 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐的催化氧化用催化剂。

首先，在 350ml 去离子水中溶解有草酸 56g 的草酸水溶液中，添加并溶解 28g 偏钒酸铵后，加入 10.5g 三氧化铈。其次，添加用 BET(Brunauer - Emmett - Teller)式比表面积测定法所测定的比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化钛(锐钛矿型氧化钛)239g。充分搅拌混合后，再和去离子水混合，以配制含催化剂活性成分的浆料约 900ml。

然后，将实施例 1 中所制的 900g 载体 1 装入可从外部加热的直径 35cm、长度 80cm 的不锈钢制旋转炉内部，在 $200\text{ }^\circ\text{C} - 250$ 预热。其次，在旋转炉旋转下，在载体 1 上喷雾上述浆料，使每 100g 载体的催化剂活性成分比例为 5g，从而，使载体载带该催化剂活性成分。随后，在空气流通下，在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成 6 小时，以制作催化剂 S。

另一方面，在溶解于去离子水 700ml 的草酸 240g 所构成的草酸水溶液中加入 120g 偏钒酸铵和 18.1g 钼酸铵，充分搅拌并溶解。其次，在该水溶液中加入 3.54g 磷酸二氢铵、4.85g 硝酸钙以及以少量去离子水预溶解的硝酸银 8.71g，充分搅拌使其溶解后，加入碳化硅的晶须 20g，充分搅拌并混合。以制备含催化剂活性成分的浆料 900ml。

然后，将实施例 1 中所制作的 900g 载体 1 装入可从外部加热的、直径为 35cm，长度为 80cm 的不锈钢制旋转炉内部，在 $200\text{ }^\circ\text{C} - 250\text{ }^\circ\text{C}$ 预热。其次，在旋转炉旋转下，将上述浆料喷雾在载体 1 上，使每 100g 载体的催化剂活性成分的比例为 5g，使载体载带该催化剂活性成分。随后，在空气流通下，在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧成 6 小时，制备催化剂 T。催化剂 S 和催化剂 T 中的催化剂活性成分的组成示于表 5。

然后，使用上述催化剂 S 和催化剂 T 进行杜烯的催化气相氧化反应。

首先，在调节到 $395\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔盐浴中浸入的内径为 25mm、长度为 4m 的



5 不锈钢制反应管中，将催化剂 T 作为后段催化剂，使其从下方所设置的反应气体出口部填充到 1.7 米高度后，其上用 1.5 倍重量的碳化硅自烧结体以 1/2.5(重量比)稀释的催化剂 S 作为前段催化剂，填充高度为 0.8m。再在其上将平均粒径为 8mm 的登斯通(デンストン)载体(诺通公司制)填充到 0.5m 高度。另一方面，对由氧气 21 体积%和氮气 79 体积%混合而构成的混合气体使杜烯以 30g/Nm³(混合气体)的比例混合，以制作原料气体。

其次，使该原料气体以 6000Hr⁻¹(标准状态)空间速度(SV)从上方所设置的原料气体入口部供入上述反应管内，以进行杜烯的催化气相氧化反应，反应温度为 398℃。

10 然后，对从反应气体出口部排出的反应气体进行分析，测定 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐的收率(摩尔%)。反应初期时的该收率以及反应开始经 3 个月后的该收率示于表 10。又，杜烯的转化率是 100%。因此，可认为 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐的选择率和其收率相等。

比较例 4

15 除了用比较例 1 中所制载体 4 代替实施例 6 中的载体 1 以外，按催化剂 S 制备的相同操作进行，以制备比较用催化剂的催化剂 U；同时，按催化剂 T 制备的相同操作，制备比较用催化剂的催化剂 V。在催化剂 U 和催化剂 V 中催化剂活性成分的组成示于表 5。

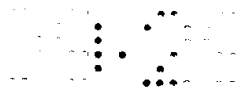
20 然后，使用上述催化剂 U 和催化剂 V 进行杜烯的催化气相氧化反应，也就是，除了用催化剂 V 作为后段催化剂，催化剂 U 作为前段催化剂外，按实施例 6 的相同反应条件进行杜烯的催化气相氧化反应。在反应初期的 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐的收率(摩尔%)、一氧化碳气体和二氧化碳气体的含量(体积%)以及从反应开始经 3 个月后的该收率和一氧化碳和二氧化碳的含量都示于表 10。

25 实施例 7

制备用于通过氨氧化而从甲苯(烷基取代的芳族烃)制备苄腈(芳族腈)的催化氧化用的催化剂。

30 首先，除以成型为直径 5mm 的球状载体代替实施例 1 中的成型为环状的载体以外，按载体 1 制备的相同操作，制备载体 5。该载体 5 的组成以及各种物理特性都示于表 1。

其次，制备由钛和硅构成的复合氧化物，也就是，作为钛源使用由



TiOSO₄(TiO₂ 换算)250g/L、总量 H₂SO₄ 1100g/L 所组成的硫酸钛氧的硫酸水溶液。然后，在 153L 该硫酸水溶液中加入 300L 水进行稀释，得到稀的硫酸水溶液。另一方面，在 400L 水中混入 280L 25 重量% 氨水后，再在该水溶液中混入作为硅源的 16.9kg 斯诺特库斯 - NCS - 30(スノ - テックス - NCS - 30)(日本化学工业株式会社制的、含有硅胶约 30 重量%(SiO₂ 换算))。

其次，在该混合物中在搅拌下滴加上述稀释硫酸水溶液，以生成 TiO₂ 和 SiO₂ 的共沉胶体。在共沉胶体生成后，再静置(放置)15 小时。将所得共沉胶体过滤取出，水洗后，在 200 °C 干燥 10 小时，在空气流通下，在 550 °C 烧成 6 小时。所得粉体(以下称之为 TS 粉体)的组成是 TiO₂ : SO₂ = 85 : 15(摩尔比)，采用 BET 式所测定的比表面积是 180m²/g。

其次，在预定浓度和预定量的草酸水溶液中加入 23.4g 偏钒酸铵，充分搅拌使溶解，制得草酸钒水溶液；又，在预定浓度和预定量的酒石酸水溶液中加入 51g 三氧化锑，充分搅拌使溶解，制得酒石酸锑水溶液。其次，将上述两个水溶液混合后，在其中加入上述 TS 粉体 400g，充分搅拌混合。以制备含有催化剂活性成分的浆料。

然后，在 2L 上述载体 5 预热后，将上述淤浆在该载体 5 上进行喷雾，使每 100g 载体 5 的催化剂活性成分的比例为 10g，也就是使载带率成为 10 重量%，从而使载体载带该催化剂活性成分。随后，在空气流通下在 550 °C 下烧成 5 小时，以制得催化剂 W。催化剂 W 中的催化剂活性成分的组成示于表 6。

然后，使用上述催化剂 W，进行甲苯的催化气相氧化反应、也就是进行氨氧化反应。

首先，在调节到预定温度的熔盐浴中所浸入的、内径为 25mm、长度为 5m 的不锈钢制反应管中，从下方所设置的反应气体出口部将催化剂 W 填充到 4m 高。另一方面，制备由甲苯 3 体积%、氨 6 体积%、氧气 10 体积% 和氮气 81 体积% 所组成的原料气体。

其次，使该原料气体以 900Hr⁻¹(标准状态)的空间速度(SV)从上方所设置的原料气体入口部供入上述反应管内，以进行甲苯的催化气相氧化反应、也就是进行氨氧化，反应温度是 390 °C。

然后，对从反应气体出口部所排出的反应气体进行分析，测定苯腈的收率(摩尔%)。在反应初期时该收率以及从反应开始经 6 个月后的该收率示于



表 11。

比较例 5

首先，在实施例 7 中，除不用氧化铈以外，按载体 5 制备的同样操作，制得载体 6。该载体 6 的组成以及其各种物理特性示于表 1。

5 其次，在实施例 7 中，除去使用上述载体 6 代替载体 5 以外，按催化剂 W 制备的相同操作制得比较用催化剂的催化剂 X，催化剂 X 中的催化剂活性成分的组成示于表 6。

10 然后，使用上述催化剂进行甲苯的氨氧化，也就是除了用催化剂 X 以外，按实施例 7 的相同反应条件进行甲苯的氨氧化。在反应初期苈腈的收率 (摩尔) 以及从反应开始经 6 个月后的该收率都示于表 11。

表 1

	载体					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
组成(重量比)						
碳化硅	90	90	90	90	90	90
二氧化硅	5	5	5	5	5	5
富铝红柱石	5	5	5	5	5	5
氧化铈	1	-	-	-	1	-
氧化铈	-	1	-	-	-	-
氧化钨	-	-	1	-	-	-
碱的总含量	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
烧成温度(°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300
气孔率(%)	26.2	22.7	24.5	23.3	25.2	22.8
比表面积(m ² /g)	0.14	0.09	0.12	0.11	0.13	0.10
圆柱形压坯径向抗压强度(kg)	10.0	11.7	10.5	10.1	26.0	25.4
外径(mm)	6.9	6.9	6.9	6.9	直径 5m	直径 5m
内径(mm)	4.0	3.9	4.0	3.7	m 的球状	m 的球状
长度(mm)	7.0	6.8	6.9	7.3		

表 2

		载体	催化剂	催化剂活性成分的组成(重量比)							
				V ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Cs ₂ O	Sb ₂ O ₃		
实施例 1	前段	(1)	(A)	2	98	0.5	0.2	0.35	2.0		
	后段	(1)	(B)	2	98	0.5	0.8	0.35	2.0		
实施例 2	前段	(2)	(C)	2	98	0.5	0.2	0.35	2.0		
	后段	(2)	(D)	2	98	0.5	0.8	0.35	2.0		
实施例 3	前段	(3)	(E)	2	98	0.5	0.2	0.35	2.0		
	后段	(3)	(F)	2	98	0.5	0.8	0.35	2.0		
比较例 1	前段	(4)	(G)	2	98	0.5	0.2	0.35	2.0		
	后段	(4)	(H)	2	98	0.5	0.8	0.35	2.0		

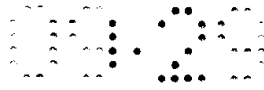


表 3

	载体	催化剂	催化剂活性成分的组成(重量比)							
			V ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Cs ₂ O	Ag ₂ O	Sb ₂ O ₃	K ₂ O
实施例 4	前段	(K)	15	85	0.4	0.3	0.1	1.0	2.0	0.1
	后段	(L)	15	85	0.4	0.9	0.1	1.0	2.0	0.1
比较例 2	前段	(M)	15	85	0.4	0.3	0.1	1.0	2.0	0.1
	后段	(N)	15	85	0.4	0.9	0.1	1.0	2.0	0.1

表 4

	载体	催化剂	催化剂活性成分的组成(摩尔比)							
			V ₂ O ₅	MoO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cs ₂ O	Ag ₂ O		
实施例 5	前段	(O)	1	0.8	0.07	0.02	0.008	0.06		
	后段	(P)	1	0.8	0.08	0.02	0.002	0.06		
比较例 3	前段	(Q)	1	0.8	0.07	0.02	0.008	0.06		
	后段	(R)	1	0.8	0.08	0.02	0.002	0.06		

表 5

	载体	催化剂	催化剂活性成分的组成(摩尔比)* 1)								晶须	
			V ₂ O ₅	TiO ₂	Sb ₂ O ₃	MoO ₃	P ₂ O ₅	Ag ₂ O	CaO			
实施例 6	前段	(S)	4	100	1.2	-	-	-	-	-	-	-
	后段	(T)	1	-	-	0.20	0.03	0.1	0.04	0.04	5.1	-
比较例 4	前段	(U)	4	100	1.2	-	-	-	-	-	-	-
	后段	(V)	1	-	-	0.20	0.03	0.1	0.04	0.04	5.1	-

*) 晶须以催化活性成分中的重量%表示。

表 6

	载体	催化剂	催化剂活性成分的组成(摩尔比)			
			V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
实施例 7	(5)	(W)	1	1.75	22.1	3.9
比较例 5	(6)	(X)	1	1.75	22.1	3.9

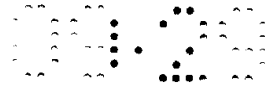


表 7

	反应初期			经过三个月后		
	反应温度 (°C)	苯二甲酸酐收率 (重量%)	2-苯并咪唑酮收率 (摩尔%)	反应温度(°C)	苯二甲酸酐收率 (重量%)	2-苯并咪唑酮收率 (摩尔%)
实施例 1	349	112.1	0.08	349	112.0	0.06
实施例 2	350	111.9	0.08	350	111.9	0.07
实施例 3	352	111.8	0.08	352	111.6	0.07
比较例 1	353	110.5	0.08	353	109.5	0.20

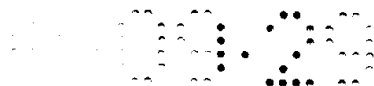


表 8

	反应初期			经过三个月后		
	反应温度 (°C)	苯二甲酸酐收率 (重量%)	α -萘醌收率 (摩尔%)	反应温度 (°C)	苯二甲酸酐收率 (重量%)	α -萘醌收率 (摩尔%)
实施例 4	361	103.5	0.87	361	103.4	0.48
比较例 2	360	101.9	0.85	360	100.5	1.20

表 9

	反应初期			经过三个月后		
	反应温度 (°C)	马来酸酐收率 (重量%)	苯转化率 (%)	反应温度 (°C)	马来酸酐收率 (重量%)	苯转化率 (%)
实施例 5	363	98.9	98.0	363	99.1	98.1
比较例 3	367	97.1	98.0	367	95.8	96.7



表 10

	反应初期		经过三个月后	
	反应温度 (°C)	1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐收率 (摩尔%)	反应温度 (°C)	1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐收率 (摩尔%)
实施例 6	398	67.5	398	67.3
比较例 4	395	65.3	395	62.8

表 11

	反应初期		经过三个月后	
	反应温度 (°C)	苄腈收率 (摩尔%)	反应温度 (°C)	苄腈收率 (摩尔%)
实施例 7	390	87.7	390	87.3
比较例 5	393	85.4	393	83.2

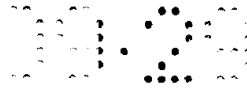
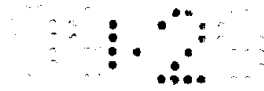


表 12

		载体	催化剂	分析结果(重量%)		
				K ₂ O	Na ₂ O	CaO
实施例 1	使用前	(1)	(A)	0.005	0.010	0.002
	经过三个月后	(1)	(A)	0.011	0.007	0.013
实施例 2	使用前	(2)	(C)	0.006	0.009	0.003
	经过三个月后	(2)	(C)	0.010	0.010	0.010
实施例 3	使用前	(3)	(E)	0.004	0.010	0.002
	经过三个月后	(3)	(E)	0.009	0.007	0.012
比较例 1	使用前	(4)	(G)	0.018	0.026	0.004
	经过三个月后	(4)	(G)	0.027	0.045	0.059



如从上述实施例的结果和比较例结果对比所知，本发明催化氧化用催化剂在从 O - 二甲苯制备苯二甲酸酐的催化气相氧化反应；从萘制备苯二甲酸酐的催化气相氧化反应；从苯制备马来酸酐的催化气相氧化反应；及从杜烯制备 1, 2, 4, 5 - 苯四酸酐的催化气相氧化反应以及从甲苯制造苯腈的催化气相氧化反应中，都认为没有作为目的产物的有机酸酐和腈化合物的收率低，副产物增加等的时效劣化的缺点存在，因此，可认为能经时地稳定发挥催化剂活性。又，本发明催化氧化用催化剂在载体上含有选自氧化铈、氧化锆和氧化钨中至少一种氧化物 A，认为，能使作为目的物的有机酸酐和腈化合物的收率以及选择率都有提高。

10 在本发明详细说明部分所作的具体实施方式或实施例是为了了解本发明的技术内容的，不应仅限于这样的具体例而作出狭义的解释，在本发明精神和权利要求范围内可作各种变换而进行实施。