



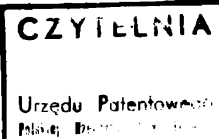
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 06 02 (P.231480)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 12 06

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30



Int. Cl⁸

CO7D 307/89
//BO1J 23/22

Twórcy wynalazku: Marek Galantowicz, Józef Waławczyk, Zygmunt Szyszko, Maria Bartyzel, Jerzy Mynarek, Stanisław Karpiński, Jerzy Soliński

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn” Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób otrzymywania bezwodnika kwasu ftalowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnika kwasu ftalowego przez utlenianie węglowodorów aromatycznych, a zwłaszcza O-ksylenu, w fazie parowej gazem zawierającym tlen cząsteczkowy, w obecności katalizatora posiadającego w swym składzie tlenki wanadu na niższym stopniu utlenienia w temperaturze 300—500°C.

W ostatnich dziesięciu latach katalizatory stosowane w procesach utleniania węglowodorów aromatycznych, a szczególnie o-ksylen do bezwodnika kwasu ftalowego zostały w sposób wyraźny udoskonalone. Dotyczy to najbardziej katalizatorów wykorzystywanych w reaktorach ze złożem nieruchomym. Modyfikacja tej grupy katalizatorów odnosiła się głównie do znalezienia bardzo efektywnego układu kontaktowego tlenek wanadu — tlenek tytanu, który charakteryzuje się wysoką selektywnością o-ksyleny do bezwodnika kwasu ftalowego. Dodawanie różnego typu promotorów takich jak: tlenki potasu, rubidu, cezu, antymonu i fosforu pozwoliło ją jeszcze podwyższyć. Zwrócono też uwagę na dobór odpowiedniego nośnika o optymalnych właściwościach fizykochemicznych i hydrodynamicznych. Stwierdzono, że istotnym problemem jest sposób naniesienia masy kontaktowej na nośnik. Zauważono, że znaczenie posiada postać wprowadzonego dwutlenku tytanu, który w postaci krystalicznej — a natąz daje wraz z pięciotlenkiem wanadu układ katalitycznie aktywny, podczas gdy odmiana rutylowa w tych samych warunkach jest bierna.

2

W stosunku do osiągnięć w zakresie preparatyki katalizatora, marginesowo traktuje się dotychczas sprawę odpowiedniego przygotowania świeżego wsadu katalizatora do eksploatacji na instalacjach przemysłowych. Dotyczy to głównie etapów prażenia i aktywacji katalizatora. Etapy te są zwykle łączone i celem ich jest rozkład związków chemicznych użytych w preparatyce katalizatora do formy tlenkowej. Następuje to na skutek stosowania przepływu powietrza przez warstwę katalizatora w podwyższonej temperaturze. Równocześnie zachodzi utlenienie wanadu do pięciotlenku. Według zgłoszenia patentu RFN nr 2 550 686 podnosi się temperaturę z 280 do 400°C i utrzymuje się w tej temperaturze katalizator przez 6 godzin przy przepływie powietrza.

W opisie sposobu preparatyki katalizatora w zgłoszeniu patentowym francuskim 2 332 276 zaleca się stosowanie temperatury 500—550°C w ciągu 2—10 godzin przy stałym przepływie powietrza. W opisie patentowym PRL 94 575 podano natomiast inny sposób aktywacji i prażenia — utrzymywanie katalizatora w strumieniu powietrza w temperaturze 100°C przez 1 godzinę, przez następną godzinę w temperaturze 200°C, dalszą godzinę w temperaturze 300°C, a w końcu ogrzanie katalizatora do temperatury 440°C i utrzymywanie jej przez 20 godzin. W patencie PRL 94 869 katalizator ogrzewano gorącym powietrzem z szybkością 10°C/godz. do temperatury 480°C, którą utrzymywano jeszcze przez 48 go-

dzin. Otrzymany w takich warunkach katalizator w formie utlenionej wymaga w początkowym okresie eksploatacji stopniowego „najeżdżania” to jest powolnego zwiększania stężenia o-ksylenu dla uniknięcia zniszczenia termicznego katalizatora. Wydajność bezwodnika kwasu ftalowego w tym okresie jest niezadawalająca, gdyż znaczna część o-ksylenu ulega destrukcji do tlenków węgla. Postępująca w miarę upływu czasu częściowa redukcja pięciotlenku wanadu zwiększa selektywność reakcji o-ksylenu do bezwodnika kwasu ftalowego. Dopiero po dłuższym okresie czasu następuje ustalenie się stanu stacjonarnego przy optymalnym stężeniu o-ksylenu. Wzdłuż złoża katalizatora wykształca się profil temperatury jako funkcja stopnia utlenienia (lub redukcji) wanadu w katalizatorze, temperatury łaźni stopionych soli, stężenia o-ksylenu i tlenu oraz szybkości przestrzennej gazów poreakcyjnych. W pewnym obszarze złoża katalitycznego występuje dość ostre maksimum temperatury tzw. „hot spot”, którego wartość bezwzględna przebiegać musi poniżej temperatury deaktywacji katalizatora. Dla usunięcia wymienionych wad prowadzono badania, których celem było otrzymanie katalizatora, którego czas wstępnego „najeżdżania” mógłby być maksymalnie skrócony lub wyeliminowany, a stan stacjonarny w warunkach reakcji osiągnięty w krótkim czasie. Cel ten starano się uzyskać poprzez częściowe zredukowanie tlenków wanadu już w czasie prażenia i aktywacji katalizatora. Podczas prób nieoczekiwanie stwierdzono, że w wyniku redukcji katalizatora otrzymuje się nowy jakościowo katalizator, dający w reakcji utleniania o-ksylenu w fazie parowej gazem zawierającym tlen cząsteczkowy wysokie wydajności bezwodnika kwasu ftalowego oraz pracujący w znacznie niższym zakresie temperatur łaźni stopionych soli. Profil temperaturowy katalizatora wzdłuż złoża posiada zupełnie inny kształt a maksimum temperatury jest zlagodzone.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania bezwodnika kwasu ftalowego poprzez utlenianie węglowodorów aromatycznych a zwłaszcza o-ksylenu tlenem cząsteczkowym w temperaturze 300–500°C w fazie parowej w obecności katalizatora wanadowo-tytanowego, który poddawany jest aktywacji redukującej i zawiera substancje stabilizujące stan zredukowany zwłaszcza tlenek toru w ilości 0,1–10% wagowych, korzystnie 2–5% wagowych w stosunku do ilości użytego tlenku wanadu. Do preparatyki katalizatora według przedstawionego wynalazku stosuje się dwutlenek tytanu w postaci anatazu o rozdrobnieniu poniżej 10^{-4} m średnicy ziarn, a szczególnie poniżej $3 \cdot 10^{-5}$ m, zawartość składnika głównego poniżej 99% wagowych, obecność związków żelaza w ilości nieprzekraczającej 0,02% wagowych (w przeliczeniu na Fe) oraz związków miedzi do 0,002% wagowych (w przeliczeniu na Cu). Warunki te spełnia np. dwutlenek tytanu A-11 Tytanpol. Wanad do masy aktywnej wprowadzić można w postaci drobno sproszkowanego pięciotlenku wanadu lub metawanadanu amonu, a także roztworu soli wanadowej takiej jak siarczan lub szczawian. Anataz wraz ze związkiem wanadu poddaje się energicznemu mieszanemu dla uzyskania homogenicznej zawiesiny masy aktywnej. Ilość wody użyta do otrzymania

zawiesiny zależy od charakterystyki zastosowanego w preparatyce katalizatora nośnika, szczególnie jego chłonności wody i porowatości. Jednak powierzchnia właściwa nośnika nie powinna być rozwinięta. Najodpowiedniejsze są nośniki o powierzchni właściwej do 10 m²/g, a przede wszystkim o powierzchni właściwej około 1 m²/g.

Ziarna nośnika posiadać muszą kształt i wymiary zapewniające jak najmniejszy opór hydrodynamiczny, z drugiej strony dostateczną powierzchnię do wymiany masy i ciepła. Równolegle przygotowywane się roztwór wodny soli promotorów i dodaje się do zawiesiny masy aktywnej. Sole winny stanowić łatwo rozkładające się w podwyższonej temperaturze związki do postaci tlenkowej także jak np. azotany, węglany, octany lub szczawiany. Masą aktywną jako zawieszynę w roztworze wodnym pokrywa się nośnik znanymi ogólnie sposobami np. przez dozowanie jej do bębna obrotowego, w którym umieszczony jest nośnik. Operację tę prowadzić można w temperaturze otoczenia lub wyższej, nawet przekraczającej temperaturę wrzenia. (Wówczas należy uwzględnić straty substancji aktywnych wynikających z gwałtownego odparowania wody). W zależności od stosowanego reżimu temperaturowego, otrzymuje się katalizator pozbawiony wilgoci lub w stanie wymagającym suszenia. Ilość masy aktywnej w stosunku do ilości użytego nośnika zależy wyłącznie od charakterystyki powierzchni makroskopowej nośnika. Wiadomo że ze wzrostem grubości warstwy masy aktywnej rośnie udział reakcji destrukcji węglowodorów do tlenków węgla, z drugiej strony zostaje korzystnie obniżona temperatura łaźni stopionych soli. Zbyt cienka warstwa substancji osadzonych na nośniku prowadzi do skrócenia żywotności katalizatora na skutek erozji tych substancji w warunkach eksploatacji przemysłowej. Wyładowany z bębna obrotowego katalizator, jeśli konieczne poddaje się powolnemu suszeniu w temperaturze 60–80°C przy stałym przepływie gazu (np. powietrza, azotu) w ilości około 1–2 Nm³ na 1000 cm³ katalizatora w czasie kilku do kilkunastu godzin, po czym w tym samym zbiorniku przeprowadza się aktywację katalizatora. Można ją także wykonać po zasypaniu katalizatora do rur kontaktowych reaktora. Temperaturę katalizatora podnosi się stopniowo z szybkością 10°C na godzinę, ogrzewając go gazem inertnym najlepiej azotem aż do uzyskania temperatury maksymalnej 470–490°C. Następnie jeszcze przez 12–48 godzin utrzymuje się tą temperaturę przy przepływie gazu w takiej ilości jak w czasie suszenia. Równocześnie do gazu inertnego dodaje się 0,25–1% objętościowego, a najlepiej 0,3–0,5% objętościowego amoniaku jako gazu redukującego. W wyniku takiej obróbki termiczno-chemicznej związki wanadu użyte do preparatyki katalizatora rozkładają się z wydzieleniem substancji gazowych, a następnie redukują do tlenków wanadu czterowartościowego i na niższych stopniach utlenienia. Sprawdzający test obróbki masy, aktywnej w wyżej wymienionych warunkach potwierdził brak wanadu na piątym stopniu utlenienia.

Wanad zawarty w masie aktywnej oznaczono przez miareczkowanie roztworem nadmanganianu

potasu, V^{+5} — poprzez potencjometryczne miareczkowane roztworem $TiCl_3$. Zamiast amoniaku można użyć także wodoru, tlenku węgla i innych gazów redukcyjnych. Ważnym parametrem decydującym o jakości katalizatora jest temperatura jego aktywacji. Stwierdzono, że przekroczenie $500^\circ C$, a szczególnie $520^\circ C$ powoduje trwałe przejście dwutlenku tytanu-anataz w odmianę krystaliczną rutyl, która przez tworzenie stałych roztworów z pięciotlenkiem wanadu obniża aktywność katalizatora oraz jego selektywność tworzenia bezwodnika kwasu ftalowego. Dlatego maksymalna temperatura prażenia katalizatora powinna być ściśle kontrolowana. Wiadomo, że w czasie eksploatacji katalizatora w reaktorze przepływowym wzdłuż warstwy katalizatora zmienia się skład fazy gazowej i temperatura. Parametry te w każdym miejscu złoża są inne, ale niezmiennie w czasie, o ile początkowy skład mieszaniny reakcyjnej, temperatura i hydrodynamiczne warunki przepływu nie ulegają zmianie. W wyniku tego, poszczególne warstwy katalizatora dostosowują się do panujących w danym miejscu warunków, stąd zróżnicowany skład katalizatora wzdłuż złoża. W świetle tych wywodów nieistotnym staje się stan początkowy katalizatora, gdyż stopień jego utlenienia podczas eksploatacji uzależniony jest wyłącznie od stacjonarnego układu stężeń reagentów w fazie gazowej. Świeżo załadowany katalizator osiąga taki stan stacjonarny dopiero po pewnym okresie czasu. Przez częściowe zredukowanie katalizatora we wstępnej obróbce katalizatora to jest aktywacji, chciano czas ten maksymalnie skrócić. Dokładne obserwacje złoża katalizacyjnego wykazały jednak, że osiągnięty stan stacjonarny katalizatora aktywowanego w warunkach redukcyjnych jest zupełnie różny od stanu stacjonarnego katalizatora aktywowanego w powietrzu. Porównanie profilu temperatury wzdłuż złoża katalizatora, optymalnej temperatury łaźni stopionych soli oraz stosunków wydajności poszczególnych reakcji prowadzi do stwierdzenia, że mimo identycznego składu chemicznego katalizatora przebieg reakcji oraz skład ilościowy gazów po reakcyjnych jest różny. Zauważono, że bardziej zredukowaną postać katalizatora utrzymać w warunkach reakcji można przez dodanie do masy aktywnej niewielkich ilości tlenku toru. Stabilizuje on wanad czterowartościowy. Częściowo zredukowana trwała postać katalizatora, w której tlenki wanadu na niższych stopniach wartościowości tworzą wraz z V_2O_5 konglomeraty nierozpuszczalne w anatazie sprzyja powstawaniu bezwodnika kwasu ftalowego. Także wzrasta wydajność bezwodnika kwasu maleinowego natomiast destrukcja węglowodoru do tlenków węgla ulega zmniejszeniu. Ważnym elementem zastosowania katalizatora częściowo zredukowanego jest odpowiedni sposób jego użytkowania w początkowym okresie. Katalizator utleniony wymaga stopniowego zwiększenia surowca w powietrzu.

Parametrem technologicznym ograniczającym dozwolone postępowanie jest temperatura maksymalna katalizatora. W przypadku użytkowania katalizatora zredukowanego, w czasie podgrzewania reaktora powinien być on aż do osiągnięcia temperatury starto-

wej otoczony atmosferą beztlenową np. za pomocą przepływu strumienia azotu przez złożo katalizatora. Następnie od razu kieruje się mieszaninę reakcyjną o stałym maksymalnie dopuszczalnym stężeniu węglowodoru. Sumaryczny efekt egzotermiczny na skutek ograniczenia spalania węglowodoru do tlenków węgla jest mniejszy, a najwyższa temperatura w złożu katalizatora wynosi $430-450^\circ C$. Łatwo osiąga się stabilne warunki pracy katalizatora (temperaturę łaźni stopionych soli, szybkość przestrzenną gazów reakcyjnych) dla których przy wysokich wydajnościach bezwodników kwasu ftalowego i maleinowego nie występuje w produktach reakcji ftalid, a zawartość aldehydu toluilowego nie przekracza $0,2\%$ molowych. Taki skład gazów poreakcyjnych powoduje, że bezwodnik kwasu ftalowego wydziela się z nich w postaci pięknie uformowanych igieł. Skąd wzrasta sprawność aparatów resublimacyjnych. Otrzymany produkt surowy jest wysokiej czystości i dla uzyskania bezwodnika kwasu ftalowego o standardzie światowym wystarcza zastosowanie rafinacji termicznej oraz znanej frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Równocześnie z gazów pokondensacyjnych odzyskać można bezwodnik kwasu maleinowego w ilości $6-8$ części wagowych na 100 części wagowych bezwodnika kwasu ftalowego. Jeśli w pobliżu zlokalizowana jest wytwórnia bezwodnika kwasu maleinowego otrzymywanego z benzenu lub węglowodorów C_4 roztwór kwasu maleinowego powstający podczas wymywania gazów pokondensacyjnych w wieżach zraszających wykorzystany być może jako środek absorpcyjny w tej wytwórni jak opisano to w patencie PRL 112 829. Koszty odzyskiwania bezwodnika kwasu maleinowego z gazów kokondensacyjnych są wówczas niewielkie i nie wymagają specjalnych nakładów inwestycyjnych.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. 1250 g nośnika utworzonego ze spieku tlenków o składzie: 86% wagowych Al_2O_3 , 11% wagowych SiO_2 , 2% wagowych TiO_2 , $0,3\%$ wagowych MgO oraz $0,7\%$ wagowych Fe_2O_3 i granulacji $5-7$ mm o powierzchni właściwej $0,95$ m²/g zalano wodą destylowaną. Zwilżony nośnik umieszczono w wirówce i odprowadzono nadmiar wody. Tak przygotowany nośnik załadowano do mieszalnika obrotowego wykonanego ze stali kwasoodpornej. Drobnosproszkowany metawanadan amonu w ilości $24,1$ g oraz dwutlenek tytanu (odmiana anataz) gatunek Tytanpol A-11 w ilości $101,3$ g zmieszano i ujednolicono w młynie kulowym. Otrzymaną mieszaninę substancji stałych dodawano porcjami do 70 cm³ wody destylowanej. Po homogenizowaniu w młynie koloidalnym wszystkich składników masy aktywnej uzyskano pastę, którą wrzucano porcjami na bębny w ciągłym ruchu nośnik. Powlekanie nośnika warstwą masy aktywnej prowadzono w temperaturze otoczenia. Następnie do mieszalnika skierowano strumień powietrza o temperaturze $300^\circ C$. Szybkość suszenia otrzymanego katalizatora kontrolowano poprzez pomiar temperatury jego powierzchni. Po osiągnięciu $60^\circ C$ zawartość wilgoci w katalizatorze nie przekracza 2% wagowych. Wówczas katalizator wyładowano z mieszalnika i zasy-

pano do reaktora doświadczalnego posiadającego rurę kontaktową o średnicy wewnętrznej 26 mm i wysokości 38 mm wyposażonego w termostyczną łaźnię soli saletrzanych. Przez reaktor przepuszczano azot w ilości 1,5 m³ na godzinę, początkowo ogrzewając złożę katalizatora do temperatury 80—90°C przez 4 godziny, a dalej podnosząc temperaturę z szybkością 10°C/godz. do 480°C, którą utrzymywano 48 godzin. W ciągu ostatnich 12 godzin do strumienia azotu dodawano amoniak w ilości 0,35% objętościowych. Po czym katalizator schłodzone do temperatury 350°C. Otrzymany w reaktorze w wyniku aktywacji redukującej katalizator zastosowano w procesie utleniania o-ksylenu do bezwodnika kwasu ftalowego. Do reaktora doprowadzono mieszaninę o-ksylen — powietrze w ilości 4 Nm³/godz. o stężeniu 40 g o-ksylenu na 1 Nm³ powietrza i temperaturze 180°C. W czasie trwania reakcji korygowano temperaturę łaźni saletry podnosząc ją, aby otrzymać stopień przemiany o-ksylenu bliski 100% molowych. Wyniki przedstawiono w Tablicy 1.

Przykład II. 1250 g nośnika jak w przykładzie

towym. Po wydozowaniu całości zawiesiny jeszcze pół godziny prowadzono mieszanie dla uzyskania jednolitego pokrycia nośnika masą aktywną, po czym do mieszalnika skierowano strumień gorącego powietrza o temperaturze 300°C. Szybkość suszenia otrzymanego katalizatora kontrolowano przez pomiar temperatury jego powierzchni. Po osiągnięciu 60°C zawartość wilgoci w katalizatorze nie przekraczała 2% wagowych. Po wstępnym wysuszeniu katalizatora, załadowano go do reaktora doświadczalnego i poddano obróbce termicznej w atmosferze azotu w warunkach i czasie jak w przykładzie I. W ciągu ostatnich 12 godzin do strumienia azotu dodano amoniak w ilości 0,35% objętościowych. Następnie katalizator schłodzone do temperatury 350°C i na jego złożę wprowadzono mieszaninę reakcyjną powietrze — o-ksylen o stężeniu 40 g o-ksylenu/Nm³ powietrza i temperaturze 180°C. Szybkość objętościowa reagentów wynosiła 4200 godz.⁻¹. Po dobie eksploatacji katalizatora w temperaturze łaźni soli saletry 352°C otrzymano następujące wydajności produktów — 74,7% molowych bezwodnika kwasu ftalowego, 7,4% molowych bez-

Tablica 1

Czas testu (godz.)	Temp. łaźni (°C)	Temp. maksymal. katalizat. (°C)	Wydajność (% mol.)					Stopień przemiany o-ksylenu (% mol.)
			BF	BM	AT	F	CO ₂ +CO	
24	351	437	74,2	7,1	0,2	0,2	18,3	99,9
48	351	435	73,7	7,0	0,3	0,3	18,1	99,4
50	353	442	73,9	7,3	0,1	0,1	18,5	99,9
100	353	440	73,8	7,0	0,2	0,3	18,3	99,6
105	355	446	73,6	7,2	śl.	śl.	19,1	99,9
200	355	444	73,8	7,1	0,1	0,1	18,8	99,9
400	355	443	73,9	7,1	0,1	0,1	18,6	99,8

BF — bezwodnik kwasu ftalowego, BM — bezwodnik kwasu maleinowego, AT — aldehyd toluilowy, F — ftalid

I załadowano do mieszalnika obrotowego wykonanego ze stali kwasoodpornej. Równolegle przygotowano zawiesinę masy aktywnej w wodzie. Do 170 cm³ wody destylowanej dodano drobno sproszkowany metawanadan amonu w ilości 24,1 g oraz dwutlenek tytanu (odmiana anataz) gatunek Tytanpol A-11 w ilości 101,3 g. Oddzielnie sporządzono roztwór wodny azotanu toru rozpuszczając 1 g Th(NO₃)₄ w 30 cm³ wody destylowanej. Następnie do intensywnie mieszanej zawiesiny wkropiono w ciągu 15 minut roztwór azotanu toru. Otrzymaną suspensję masy aktywnej porcjami nakładano na znajdującą się w ruchu nośnik w mieszalniku obrotowego bezwodnika kwasu maleinowego, 0,1% molowych alde-

hydu toluilowego oraz stwierdzono obecność śladowych ilości ftalidu. 17,7 mola o-ksylenu uległo utlenieniu do CO₂ i CO. Stopień przemiany o-ksylenu wynosił 99,9% molowych. Maksymalna temperatura katalizatora w tych warunkach wynosiła 436°C. Po upływie 300 godzin ciągłej próby w tej samej temperaturze łaźni nie zauważono zmian w wydajności produktów.

Przykład III. Katalizator przygotowany według preparatyki podanej w przykładzie II suszono i aktywowano w reaktorze doświadczalnym przy przepływie powietrza podnosząc temperaturę katalizatora z szybkością 10°C/godz. do 480°C. Kończąc temperaturę utrzymywano jeszcze przez 48 godzin

zachowując przepływ powietrza. Po zakończeniu prażenia obniżono temperaturę łaźni saletrzanej do 350°C. W tej temperaturze wprowadzono na złożę katalizatora mieszaninę reakcyjną o-ksylen — powietrze jak w przykładzie I i II. Reakcja utleniania o-ksylenu do bezwodnika kwasu ftalowego w tych warunkach nie zachodziła. Dopiero podniesienie temperatury łaźni saletry do 364°C spowodowało prze-reagowanie o-ksylenu w 90% molowych. Dalszy wzrost stopnia przemiany o-ksylenu do 99% molowych uzyskano po podwyższeniu temperatury łaźni do 366°C. W krótkim jednak czasie przy szybkości objętościowej 4200 godz.⁻¹ i stężeniu o-ksylenu w mieszaninie 40 g/Nm³ powietrza, temperatura maksymalna katalizatora przekroczyła 550°C i katali-zator uległ deaktywacji.

Przykład IV. Katalizator przygotowany według preparatyki podanej w przykładzie II suszono i aktywowano w reaktorze doświadczalnym przy przepływie powietrza podnosząc temperaturę katali-zatora z szybkością 10°C/godz. do 480°C. Końcową temperaturę utrzymywano jeszcze przez 48 godzin zachowując przepływ powietrza. Po zakończeniu prażenia obniżono temperaturę łaźni do 365°C. W tej temperaturze wprowadzono na złożę katalizato-

ra mieszaninę reakcyjną o-ksylen — powietrza utrzymując szybkość przestrzenną 4200 godz.⁻¹ i stopniowo zwiększając stężenie o-ksylenu w powietrzu. Wyniki przedstawiono w Tablicy II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bezwodnika kwasu ftalowego przez utlenienie węglowodorów aromatycznych a zwłaszcza o-ksylenu w fazie parowej w temperaturze 300—500°C tlenem cząsteczkowym w obecności katalizatora nośnikowego zawierającego masę aktywną składającą się z tlenków wanadu i dwutlenku tytanu w odmianie krystalograficznej anataz, **znamienny tym**, że stosuje się tlenki wanadu zawarte w masie aktywnej, poddanej aktywacji redukcyjnej, w obecności substancji stabilizującej, w postaci V₂O₄ i tlenków na niższych stopniach utlenienia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję stabilizującą stosuje się tlenek toru w ilości 0,1—10% wagowych, korzystnie 2—5% wagowych w stosunku do ilości użytego tlenku wanadu.

Tablica II

Czas testu (godz.)	Temp. maks. kataliz.	Temp. łaźni (°C)	Stężenie o-ksylenu w powietrzu (g/Nm ³)	Wydajność (% mol.)					Stopień przemian o-ksylenu (%mol.)
				BF	BM	AT	F	CO ₂ +I+CO	
24	442	365	25	69,3	8,2	0,2	0,1	21,9	99,7
48	447	366	30	70,2	7,9	0,2	0,2	21,2	99,7
100	458	367	35	71,6	7,9	0,2	0,1	20,0	99,8
200	476	368	40	72,4	7,8	0,2	0,2	19,1	99,7
300	468	368	40	72,8	7,6	0,4	0,3	18,4	99,5