

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> _____
SUBCLASE <u>C</u> _____

O.Z. 25 780



371614

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para fabricar estireno.

Solicitante: BADISCHE ANILIN- SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar estireno mediante deshidrogenación catalítica de etilbenzol con oxígeno en lecho fluido.

5.

En la patente alemana 886 908 se describe

371614

-2-

3 OCT



- un procedimiento en el que la deshidrogenación de etilbenzol, se efectúa empleando habituales catalizadores sólidos de deshidrogenación en presencia de vapor de agua a través de un lecho fluido en presencia de oxígeno. Por la patente francesa 1 404 895 se conoce el empleo para la deshidrogenación catalítica del etilbenzol en lecho fluido de catalizadores que contienen óxidos de antimonio y en caso dado óxidos metálicos de metales de alta valencia tales como vanadico, cromo, hierro, cobalto, níquel o bismuto.

- Los procedimientos conocidos para la deshidrogenación catalítica de etilbenzol en lecho fluido tienen sin embargo el inconveniente de que la actividad de los catalizadores disminuye a partir de un tiempo relativamente corto, debido a la formación de depósitos de negro de humo sobre los catalizadores.

- Se conoce pues, por ejemplo por W.L. Nelson, Petroleum Refinery Engineering, 4ª edición (1958) pág. 789 y sig., la manera de recuperar la actividad de estos catalizadores sobre los que se hayan formado depósitos de carbono, quemando lo mas completo posible estos residuos, empleándose por regla general en la regeneración un exceso de aire.

- Se ha encontrado que el estireno se puede obtener ventajosamente mediante deshidrogenación catalítica de etilbenzol con oxígeno o con gases que contengan oxígeno molecular en presencia de vapor de agua en lecho fluido a temperaturas comprendidas entre 350 y 600°C, empleando catalizadores sólidos y regenerando estos catalizadores mediante combustión,

371614

-3-



- y esto si se regenera el catalizador quemando incompletamente los residuos que contienen carbono, con oxígeno o con gases que contengan oxígeno molecular solo hasta el punto en que en promedio, durante la transformación, contenga entre 1 y 30% en peso de estos residuos carbonosos, referidos al catalizador.
- 5.

- Según el procedimiento de la invención se consiguen sorprendentemente mayores rendimientos y grados de conversión que cuando se emplean catalizadores de deshidrogenación que se regeneraron quemando prácticamente por completo los residuos carbonosos. Los catalizadores utilizados según el nuevo procedimiento tienen una duración mucho mayor que cuando se emplean a base de los procedimientos conocidos.
- 10.

- Para el procedimiento de la invención pueden utilizarse los catalizadores habituales sólidos para la deshidrogenación catalítica de etilbenzol con oxígeno en lecho fluido. Tales catalizadores se describen por ejemplo en las patentes francesas 1 404 895 y 1 423 746 así como en las patentes inglesas 904 602, 961 361, 978 520 y 992 115.
- 15.
- 20.

- Sobre todo, se prestan al procedimiento de la invención los catalizadores que contengan óxidos de cromo y óxidos de metales alcalinos como el óxido de litio, óxido de sodio o de potasio, estando comprendido el contenido de óxidos de metal alcalino generalmente entre 1 y 50% en peso, preferentemente entre 3 y 40% en peso, sobre todo entre 4 y 20% en peso del contenido de óxidos de cromo. Los catalizadores pueden contener todavía adiciones de 0,2 a 25% en peso de óxi-
- 25.
- 30.

371614

-4-

-30-



do de antimonio (III) y/o 0,1 a 20% en peso de óxido de estaño (IV) y/o 1 a 30% en peso de pentóxido de fósforo.

5. Con especial ventaja se emplean estos catalizadores que contienen óxido de cromo y de metales alcalinos con soportes de materiales inertes.
- Se emplean materiales de soporte que tengan una elevada resistencia al desgaste por fricción como los silicatos naturales o sintéticos, aluminosilicatos, piedra pomez, silicato de magnesio, tierras decolorantes, bióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de magnesio, bióxido de silicio, óxido de aluminio, sobre todo arcillas de aluminio y gel de sílice.
10. Con especial ventaja se utilizan arcillas de aluminio cuya resistencia mecánica ha sido aumentada calentándolas por poco tiempo entre 700 y 1200°C. La proporción de óxidos de cromo y de metales alcalinos y oportunamente de las adiciones está comprendida entre 5 y 30% en peso referidos a todo el catalizador-soporte.
15. La fabricación de los catalizadores se efectúa de manera conocida. Por ejemplo puede mezclarse una solución acuosa que contiene cromo en forma de combinaciones tri o hexavalentes, como óxido de cromo (IV) o cromato de amonio, con el óxido del metal alcalino o bien con una combinación con metal alcalino que al ser calentada suministra un óxido de metal alcalino, como hidróxidos, carbonatos o acetatos de metales alcalinos así como oportunamente con una adecuada combinación de antimonio y/o combinación de estaño
- 20.
- 25.
- 30.

371614 -5-

3 OCT.



- y/o ácido fosfórico. La solución se evapora y el residuo se seca primero a 100 - 120°C y a continuación a 400 - 500°C. El producto convenientemente se pulveriza, se le agregan aglutinantes como gel de sílice o grafito y se prensa en forma de cuerpos.
5. Si se trabaja con catalizadores-soporte se impregna el elemento inerte portador del catalizador de forma habitual con una solución acuosa que contiene combinaciones de cromo y de metales alcalinos y oportunamente combinaciones de antimonio y/o de estaño y/o ácido fosfórico. Es recomendable calentar el elemento portador del catalizador impregnado durante algunas horas a temperaturas superiores a 300°C, por ej. 400 a 600°C.
10. El catalizador terminado tiene por regla general una superficie interna de 10 hasta 300 m²/g y convenientemente se emplea de un tamaño medio de grano de 0,05 hasta 0,6 mm.
15. El procedimiento según la invención se emplea con ventaja para la fabricación continua de estireno.
20. La cantidad de los residuos carbonosos que surgen durante la deshidrogenación en la capa del catalizador se mantiene mediante regeneración del catalizador en la media entre 1 a 30% en peso, preferentemente entre 3 y 25% en peso. Este contenido de hollín se mantiene convenientemente de tal forma que del lecho fluido continuamente y en determinados intervalos o de forma continua se retira una parte del catalizador que contiene hollín, se regenera en una
- 25.
- 30.

371614 -6-

3 OCT. 1969



zona conveniente de regeneración y se conduce de nuevo al lecho fluido. Pero también es posible que todo el catalizador al pasar el límite superior de la carga de hollín, searegenerado utilizándose convenientemente el mismo reactor como zona de regeneración. Esta forma de trabajar convenientemente se emplea para una reducida velocidad de deposición de hollín.

5. La regeneración del catalizador se realiza de tal modo que los residuos o sedimentaciones del catalizador que contienen carbono a regenerar solo se quema incompletamente en presencia de oxígeno o de gases que contengan oxígeno, preferentemente aire, es decir se queman hasta alcanzar la cuantía de hollín deseada, aplicándose temperaturas generalmente entre 300 y 600°C, preferentemente entre 450 y 550°C. El oxígeno de alimentación o bien gas con oxígeno pueden ser rebajados aún por gases inertes como nitrógeno, vapor de agua o gases de combustión y oportunamente precalentarse, por ejemplo a temperaturas hasta 600°C.
10. Para la regeneración pueden utilizarse los dispositivos tradicionales para estos fines, por ej. un lecho fluido o bien un tubo de flujo ascendente. El transporte continuo de ida y vuelta del catalizador entre el reactor de lecho fluido y la zona de regeneración puede fluidizarse de un modo conocido por completo o efectuarse en forma de cargas que se desplazan. El control de la velocidad del transporte del catalizador se efectúa convenientemente de forma neumática
15. por ej. con una corriente constante de gas transpor-
- 20.
- 25.
- 30.

371614-7



5. tador a la que mediante una cantidad de gas gosi-
fido regulable se conduce la cantidad deseada de ca-
talizador. Adicionalmente puede controlarse la velo-
cidad de transporte aún por medio de dispositivos de
cierre o bloqueo como correderas o pasadores o bien
mediante grifos para sustancias sólidas o por dispo-
sitivos de transporte como tornillos sin fin o rüe-
das de células.

10. El producto de la cantidad de cataliza-
dor G_{Kat} que circula por unidad de tiempo y la dife-
rencia de la cuantía de hollín existente en este mis-
mo instante en el reactor de capa turbulenta (C_{Rkt})
y en la zona de regeneración (C_{Reg}) es en el caso es-
tacionario igual a la cantidad de hollín que por uni-
dad de tiempo se produce en el reactor de lecho flui-
do y que ha de ser quemado en la zona de regeneración:

$$G_{Kat} (C_{Rkt} - C_{Reg}) = \text{cantidad de hollín formado/unidad de tiempo.}$$

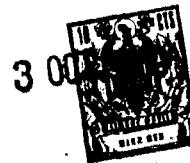
20. Los datos en % de C_{Rkt} y de C_{Reg} sólo deben interpre-
tarse como cargas medias de hollín del catalizador ya
que los diferentes granos del lecho fluido, según ta-
maño y actividad, llevan capas de hollín de diferente
espesor. El tiempo de residencia del catalizador en la
zona de regeneración y por lo tanto su volumen depen-
den de las condiciones de regeneración aplicadas y de
la naturaleza del hollín.

30. Para controlar o guiar la circulación de
las sustancias sólidas y para escoger las condicio-
nes de regeneración adecuadas se necesita conocer con-
tinuamente y lo mas exacto posible las cargas de ho-



- lín. Es conveniente realizar la determinación del contenido de hollín de la capa del catalizador a través de la medición de la constante dieléctrica del catalizador que corre. Esta medición por ejemplo puede realizarse en una célula de medición del caudal de paso en la que se consiguen valores muy bien reproducibles conservando condiciones constantes de servicio como humedad constante, densidad aparente del catalizador y temperatura.
- 5.
10. La deshidrogenación del etilbenzol convenientemente se realiza empleando oxígeno puro o bien empleando un gas que contenga oxígeno molecular, con mas de 1 mol % de oxígeno. Preferentemente se emplean mezclas de oxígeno/nitrógeno, sobre todo aire. Se trabaja generalmente con 0,1 hasta 1 mol, preferentemente 0,2 hasta 0,5 mol de oxígeno por mol de etilbenzol.
- 15.
- La cantidad de vapor agregada para la deshidrogenación puede oscilar dentro de amplios márgenes y es generalmente de 0,1 a 3 kg, preferentemente, entre 0,2 y 1 kg y sobre todo entre 0,3 a 0,8 kg por kg de etilbenzol.
- 20.
- La deshidrogenación se realiza entre el margen de temperatura de 350 a 600°C preferentemente entre 380 y 550°C, y sobre todo entre 430 y 500°C.
- 25.
- Por regla general se trabaja sin presión o con presión elevada, por ej. hasta 30 atm.
- La deshidrogenación se efectúa en un lecho fluido de catalizador. Los componentes de la reacción, etilbenzol y oxígeno así como vapor de agua se introducen de tal forma en la capa del catalizador
- 30.

371614-9-



- que las partículas del mismo se encuentren en movimientos turbulentos hacia arriba y hacia abajo. Todos los componentes de la reacción pueden introducirse por separado en el lecho fluido o se pueden mezclar dos de los componentes e introducir el tercero aparte.
5. Convenientemente sin embargo se mezclan los tres componentes antes de hacerlos entrar en el lecho fluido. Una parte del vapor de agua puede introducirse por separado en el reactor, oportunamente incluso como agua.
10. Pero debería bastar la concentración de vapor de agua en la mezcla para impedir el encendido previo.

- Convenientemente se calientan previamente los diferentes componentes de la mezcla de gas por separado o toda la mezcla de gas antes de entrar en la zona de reacción, por ejemplo a temperaturas hasta
15. 500°C.

- Los vapores que abandonan la zona de reacción son condensados y se separa la fase acuosa. De la fase orgánica se obtiene estireno del modo habitual mediante destilación. El estireno es un valioso monómero para la fabricación de materiales plásticos.
- 20.

EJEMPLO: 1 -

- Impregnando varias veces gel de sílice con una solución adecuada de sal se confecciona un catalizador-soporte en forma de bola con una composición del catalizador terminado en porcentajes en peso de 0,1 % Li_2O , 1,2% K_2O , 0,5% SnO_2 , 2,5% Sb_2O_3 y 12,8% Cr_2O_3 con una granulometría comprendida entre 0,05 y 0,5 mm de diámetro, un peso aparente de 510 g/l y una superficie interna de 290 m²/g (catalizador B). En un reac-
- 25.
- 30.

371614-10



- tor de lecho fluido de cristal de cuarzo de 60 mm de diámetro con frita y bujía filtrante y en un regenerador de lecho fluido de igual tamaño se echan 580 ml de catalizador en cada uno. Se emplean las siguientes cantidades de sustancias para la deshidrogenación:
5. 0,2 kg de etilbenzol por cada litro de catalizador y hora, 0,5 kg de vapor de agua/kg etilbenzol y 0,43 mol oxígeno/mol. de etilbenzol. Las sustancias calentadas y evaporadas se mezclan bien y se llevan a reacción
 10. en el lecho fluido del reactor a 490°C. El catalizador en la zona de regeneración es fluidificado primero introduciendo 70 NI/h de nitrógeno manteniéndose mediante calefacción a 400°C. Después de cada 6 horas de servicio se sacan de los dos lechos fluidos simultáneamente cada vez 100 ml de catalizador a los recipientes de medición realizándose el intercambio de catalizador mediante transporte neumático. Por la continua formación de hollín en la deshidrogenación y la circulación del catalizador entre ambos lechos fluidos
 15. se produce en ellos un ascenso o aumento aproximadamente uniforme de las cargas de hollín. En cuanto la carga de hollín en el reactor de lecho fluido haya alcanzado 7% de peso se comienza la regeneración. Para ello se le añade el nitrógeno para la zona de regeneración y a través de una tobera de mezcla, primero
 20. 1 NI/h de aire a temperatura ambiente y cuando se hayan alcanzado el 14% en peso, 3 NI/h de aire, eliminando las cenizas a 450°C. El procedimiento realizado en esta forma para la fabricación continua de estireno
 25. se ha tenido trabajando en total durante 4½ meses sin
 - 30.

-11-371614



anomalía alguna. En la tabla I se ve que con las cargas de hollín escogidas se pudieron mantener por largos períodos de tiempo grados de transformación y rendimientos óptimos. En los números han de aplicarse los errores medios en las cargas de hollín con $\pm 1,8\%$ en peso, en la transformación con $\pm 1,5\%$ y en el rendimiento de estireno referido a etilbenzol transformado, con $\pm 1,0\%$.

5.

Duración del ensayo (horas)	Cargas de hollín		Transformación de etilbenzol (%)	Rendimiento de estireno (%)
	C _{Rkt} (% en peso)	C _{Reg}		
144	7,2	3,9	42,8	92,7
360	13,9	10,2	41,9	90,9
600	13,5	10,3	42,0	91,0
1 068	11,8	10,1	41,5	90,8
1 404	14,1	9,5	41,6	91,2
2 076	14,4	10,0	41,7	90,9
3 180	14,9	11,5	41,3	91,1

EJEMPLO 2 -

10.

Un catalizador con la composición en tantos por ciento en peso de 0,02% Li₂O, 1,2% K₂O, 5% SnO₂, 1,0% Sb₂O₃ y 12,8% Cr₂O₃ sobre gel de sílice (catalizador C) se utiliza para la deshidrogenación en los aparatos descritos en ejemplo 1 empleando la misma cantidad de catalizador que en el ejemplo 1.

15.

Las cantidades que se emplean para la deshidrogenación son 0,2 kg de etilbenzol por cada litro de cata-

371614

-12-



3.067-04

- lizador y hora, 0,35 kg de agua/kg etilbenzol y - con aire como agente deshidrogenante - 0,43 mol de oxígeno/mol de etilbenzol. La temperatura de reacción es de 500°C. Cada 3 horas se cambian 100 ml catalizador entre los dos lechos fluidos. La regeneración se realiza con 3 a 5 NI/h de aire en 70 NI/h de nitrógeno a 450 hasta 490°C. Para conseguir entre las diferentes fases del experimento mayores o menores cargas de hollín se detiene el aire de regeneración por algún tiempo del todo o bien se lo eleva más allá de los valores indicados. Las tres condiciones de regeneración ajustadas son equivalentes porque con ellas se puede conseguir un trabajo estacionario; muestran que dentro de amplios márgenes de carga de hollín se consiguen aproximadamente idénticos grados de conversión y rendimientos.

Duración del ensayo (horas)	Regeneración		Cargas de hollín		Transformación de etilbenzol (%)	Rendimiento de estireno (%)
	aire (NI/h)	temp. (°C)	C_{Rkt} (% de peso)	C_{Reg} (% de peso)		
144	5	450	8,5	7,0	42,3	89,7
384	5	450	16,7	14,3	41,5	90,9
576	5	450	24,1	21,4	38,7	89,2
792	3,5	480	18,2	15,7	40,5	91,0
1.032	3,5	480	9,5	7,1	42,7	90,3
1.152	3,5	480	3,2	1,7	40,0	91,7
1.296	3	490	6,0	3,8	41,2	89,8
1.488	3	490	14,1	11,0	41,7	88,7
1.728	3	490	21,5	19,3	39,8	90,2

371614



Prueba Comparativa A

Del catalizador confeccionado según el ejemplo 1, de la composición en tantos por cien en peso de 0,02% Li_2O , 1,2% K_2O , 2,5% SnO_2 , 5,0% Sb_2O_3 y 12,8% Cr_2O_3 sobre gel de sílice (catalizador D) se introducen 580 ml en el reactor de lecho fluido. Para la deshidrogenación se emplean: 0,2 kg de etilbenzol por cada litro de catalizador y hora, 0,5 kg de agua/kg etilbenzol y 0,43 mol de oxígeno/mol de etilbenzol como aire. La temperatura de reacción es de 480°C. El catalizador no se regenera. Con la progresiva carga de hollín del catalizador alcanzan el grado de conversión y el rendimiento primero un máximo y después van disminuyendo progresivamente.

15.

Duración de la prueba (horas)	Carga de hollín C_{Rkt} (% de peso)	Grado de transformación de etilbenzol (%)	Rendimiento de estireno (%)
12	0,5	31,1	87,0
36	4,8	39,4	90,2
84	12,4	43,8	91,5
150	21,4	41,3	90,6
300	25,3	34,3	87,5
420	31,2	29,3	85,5

EJEMPLO 3 -

El catalizador del ejemplo 1 se emplea en los mismos instrumentos y en las mismas cantidades que en el ejemplo 1. Las cantidades a emplear para

371614-14-



3 OCT. 1969

- la deshidrogenación son de 0,2 kg de etilbenzol por cada litro de catalizador y hora, 0,5 kg de agua/kg de etilbenzol y crecientes cantidades de oxígeno de 0,43 hasta 0,658 mol de oxígeno/mol de etilbenzol para producir así mayores transformaciones y en relación con ello también mayores cantidades de hollín. La temperatura de reacción es de 500°C. Cada 6 horas se intercambian 100 ml catalizador entre ambos lechos fluidos. La regeneración se realiza con una mezcla de gas de
- 5.
- 10.
- 3 NI/h de oxígeno y 58 g/h de vapor de agua a temperaturas entre 350 y 450°C. También bajo estas condiciones se consigue en cada caso una forma estacionaria de trabajo.

Duración de la prueba (horas)	Deshidrogenación (moles de O_2 /mol de etilbenzol)	Temperatura de regeneración (°C)	Cargas de hollín		Transformación del etilbenzol (%)	Rendimiento de estireno (%)
			C_{Rkt} (% de peso)	C_{Reg}		
310	0,430	350	11,9	9,7	41,8	90,5
598	0,462	400	15,5	13,2	42,5	89,8
652	0,506	430	10,4	8,0	44,8	88,7
760	0,658	450	9,6	7,0	49,5	82,0

Prueba comparativa B

15. Del catalizador A fabricado según ejemplo 1, con una composición en tantos por cien en peso de 0,02% Li_2O , 1,2% K_2O , 2,0% P_2O_5 y 12,8% Cr_2O_3 sobre gel de sílice, del catalizador B del ejemplo 1, del catalizador C del ejemplo 2 y del catalizador D de la
20. prueba comparativa A se introducen sucesivamente en

371614

-15-



- una serie de ensayos cada vez 5,0 ml de catalizador al reactor de lecho fluido descrito en ejemplo 1 y sin regeneración, mediante sucesiva deshidrogenación se producen cargas de hollín sobre los diferentes catalizadores por encima de 30% en peso. A continuación cada catalizador es regenerado con 100 NI/h de aire en el lecho fluido a 520°C y durante 12 horas, mediante combustión a menos de 1% en peso de carga de hollín. Los catalizadores así preparados se comprueban después en sendas pruebas durante 24 horas acerca de su actividad y selectividad para la deshidrogenación. Las cantidades que se emplean para la deshidrogenación son: 0,2 kg. de etilbenzol por cada litro de catalizador y hora, 0,5 kg de agua/kg de etilbenzol y 0,43 mol de oxígeno/mol de etilbenzol como aire. La temperatura de reacción es de 470°C. El ejemplo muestra que una combustión total de la carga de hollín tiene por consecuencia reducidos rendimientos y grados de transformación.

20.

Catalizador (tipo)	Carga de hollín C_{hkt} antes después (% de peso)		Transformación de etilbenzol (%)	Rendimiento de estireno con respecto a transfor- mación. (%)
	antes	después		
A	38,7	0,7	32,4	82,4
B	32,4	0,1	28,7	78,5
C	34,8	0,4	30,9	81,1
D	31,4	0,1	24,0	80,8



3 061-801

-16-

EJEMPLO 4 -

371614

- Impregnando gel de sílice con una solución de sal adecuada se confecciona un catalizador de la composición en % en peso de 0,02% Li_2O , 1,2% K_2O y 12,8% Cr_2O_3 (resto gel de sílice). De ello se introducen cada vez 600 ml tanto en el reactor de lecho flúido como en la zona de regeneración de los instrumentos descritos en ejemplo 1. La deshidrogenación se efectúa con la carga del catalizador de
5. 0,2 kg etilbenzol por cada litro de catalizador y hora, 0,5 kg de agua/kg. de etilbenzol y 0,43 mol de oxígeno/mol de etilbenzol como aire. Después de 100 horas de período de iniciación se comienza con la regeneración a una temperatura de 490°C utilizándose
10. de 5 a 10 NI/h de aire de regeneración y 70 NI/h de nitrógeno para fluidificar. La circulación del catalizador entre el reactor de lecho fluido y la zona de regeneración se hace continuamente mediante transporte neumático de 400 ml de catalizador/h. La carga
15. de hollín deseada en cada caso se ajusta variando la cantidad de aire de regeneración. Las cargas de hollín de ambas capas turbulentas resultan aproximadamente idénticas en cuanto a tamaño. De acuerdo con el desgaste por fricción se completa con nuevo catalizador.
- 20.

371614



Tiempo de duración de la prueba (horas)	Temperatura en el reactor (°C)	Cantidad de aire de regeneración (NL/h)	Carga de hollín C_{Rkt} C_{Reg} (% de peso)	Transformación de etilbenzol (%)	Rendimiento de estireno (%)
100	490	-	11,6	46,4	90,5
528	490	10	25,9	46,3	89,8
1 224	480	7,5	16,0	43,0	88,7
1 824	480	5	19,2	41,5	89,4
2 448	480	5	18,6	42,6	90,1
2 952	480	7	21,1	42,0	89,6
3 742	480	9	21,2	42,1	89,8

EJEMPLO 5 -

De forma parecida, como resulta en la medición de la constante dieléctrica (DK) de soluciones una relación lineal con respecto a la concentración, causan también las sustancias fluidas, por ejemplo los catalizadores de un lecho fluido entonces una variación de la DK cuando a causa de una reacción se hayan precipitado sobre ellos cantidades variadas de hollín. En el valor de medición de la DK relativa (E_r) entra la naturaleza del medio en la célula de medición, como composición química del catalizador, su espectro del grano, cantidad y naturaleza de la capa de hollín, humedad, densidad aparente del relleno,

Para medir la DK relativa se echan sucesivamente el catalizador sin hollín según ejemplo 4 (1), una muestra del mismo con una carga de hollín de

371614

-18-

13 OCT. 1953



- 30,9% en peso (2) y otra muestra con una carga de hollín de 39,3% en peso (3) en una célula medidora del caudal de paso determinándose en cada caso el valor de medición. Mezclando diferentes proporciones de (1) y (2) se confeccionan otras cuatro muestras (1a, 1b, 1c, 1d) y mezclando cantidades idénticas de (2) y de (3) otra prueba mas (2a) sometiéndolas también a la medición de la DK. Para la carga de hollín del catalizador resulta dentro de la exactitud de la medición una clara relación permanente no lineal de la DK relativa del contenido de hollín en % de peso que se puede utilizar como curva de aforo para el control del proceso, puesto que, ya una variación de la carga de hollín en 2% en peso, queda reflejada claramente por la medición.
- 5.
- 10.
- 15.

Muestra de catalizador	1	1 a	1 b	1 c	1 d	2	2 a	3
Carga de hollín (% de peso)	0,0	3,0	13,0	21,4	28,2	30,9	35,1	39,3
DK relat. (E_r)	1,54	1,75	2,50	3,40	4,40	4,94	6,00	7,60

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con el nº P 17 93 433.7 de 17 de septiembre de
- 20.

371614

-19-



3

- 1.968 accgiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ESTIRENO; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª - Procedimiento para fabricar estireno, mediante deshidrogenación catalítica de etilbenzol con oxígeno o gases que contengan oxígeno molecular en presencia de vapor de agua en lecho flúido a temperaturas entre 350 y 600°C, mediante el empleo de catalizadores sólidos y regeneración de estos catalizadores mediante combustión, caracterizado porque el catalizador es regenerado quemando incompletamente los depósitos carbonosos con oxígeno o gases que contengan oxígeno molecular solo hasta tal punto que en promedio contenga durante la transformación entre 1 y 30% en peso referido al catalizador, de dichos depósitos carbonosos.
10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la regeneración se realiza de tal forma que sucesivamente se saca del lecho flúido en determinados intervalos o continuamente una parte del catalizador que contiene los depósitos carbonosos, se la regenera en una zona de regeneración y se la introduce de nuevo en el lecho flúido.
15. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque todo el catalizador, al sobrepasar el límite superior de la carga de hollín es regenerado utilizándose para ello convenientemen-
- 20.
- 25.
- 30.

37161496



-20-

te el mismo reactor como zona de regeneración.

4^a - Procedimiento para fabricar estireno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara **13 OCT. 1969**

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

GOMEZ ACEBO Y MODEI
c. de Firmadas F. Hernández Ruiz