



Case B.2125

PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	447644		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
23093 A/75	7 Mayo 1975	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTIRENO"		
71 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Arsenio CASTELLAN Giorgio Roberto TAUSZIK Enrico MORETTI		Romano COVINI Paolo MARINOZZI
73 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de estireno mediante deshidrogenación oxidativa de 4-vinil-ciclohexeno-1, en lo sucesivo vinil-ciclohexeno, a una temperatura comprendida entre 100 y 400°C y en presencia de un catalizador que contiene paladio soportado por un substrato inerte.

La patente estadounidense 3.502.736 describe la deshidrogenación oxidativa de vinil-ciclohexeno y de otros hidrocarburos no aromáticos cíclicos que tienen, por lo menos, un doble enlace en la cadena lateral, y la consiguiente formación de estireno o de otros hidrocarburos aromáticos que tienen todavía un doble enlace en la cadena lateral. Esta patente estadounidense describe el empleo de un catalizador que contiene alrededor de 10% en peso de paladio en forma de un compuesto definido como oxihidrato de paladio, comportado sobre diferentes substratos como, por ejemplo, asbestos.

Sin embargo se ha apreciado un gran inconveniente, cuando se reproducen dicho catalizador y dichas condiciones operativas, se ha apreciado por la peticionaria, unos pocos minutos después de iniciarse el proceso, la formación de una gran cantidad de dióxido de carbono.

Una finalidad del presente invento es, por consiguiente, reducir o suprimir dicho inconveniente y proporcionar rendimientos mejorados; otras ventajas aparecerán claras a partir de la descripción que sigue.

En su forma mas amplia el invento consiste en un procedimiento mejorado para la fabricacion de estireno mediante la deshidrogenacion oxidativa de vinil-ciclohexeno, a una temperatura comprendida entre 100 y 400°C y en presencia de un catalizador que contiene paladio soportado por un substrato inerte, en donde la cantidad de paladio está comprendida entre 0,1 y 5% en peso con respecto a la totalidad del catalizador.

Según una modalidad preferida del invento el porcentaje de paladio está comprendido entre 0,1 y 5% en peso y la temperatura de elaboracion está comprendida entre 140 y 250°C, mezclándose el vinil-ciclohexeno con oxígeno u otro agente oxidante y diluyéndose con un gas inerte; ventajosamente el empleo de catalizadores que contienen (ademas de paladio) elementos del grupo Ia, IIa, IIb, VIa, VIIa del sistema periódico, de preferencia sodio, potasio y sus mezclas, aumenta adicionalmente el rendimiento de estireno y la vida del catalizador y hace descender considerablemente el peligro de combustion. Se obtienen resultados muy satisfactorios cuando el substrato inerte es alúmina y cuando el catalizador se prepara impregnando el vehículo con la solución de un compuesto de paladio, seguido de una activación constituida por un tratamiento térmico durante varias horas a una temperatura comprendida entre 400 y 600°C o mas. Otra activación satisfactoria consiste en una reduccion por medio de hidracina opcionalmente seguido de un tratamiento final con hidrógeno.

El procedimiento según el invento puede lle-

- vase a cabo sobre un lecho fijo o sobre un lecho fluido y proporciona los mejores rendimientos de estireno con un tiempo de contacto comprendido entre 0,5 y 5 segundos; en caso de que se encuentre también presente cierto
5. etilbenceno éste puede separarse, por ejemplo, por medio de una destilación y reciclarse en combinación con la alimentación de vinil-ciclohexeno. Los catalizadores de conformidad con el invento son en las primera horas mas selectivos frente a la formación de etilbenceno que
10. de estireno pero en una pocas horas decrece en gran manera la selectividad a etilbenceno y aumenta la selectividad a estireno hasta valores muy elevados. En caso de que el etilbenceno pase solo a través del lecho catalítico, en combinación con oxígeno o diluyentes inertes,
15. no se aprecia formación de estireno, pero cuando el catalizador se ha utilizado previamente para la deshidrogenación oxidativa de vinil-ciclohexeno a estireno, también el etilbenceno puede convertirse en estireno con resultados satisfactorios. Dicho de otro modo, se ha aprecia-
20. do, sorprendentemente, que el catalizador para la conversión de vinil-ciclohexeno está condicionado por el propio vinil-ciclohexeno o por ciertos intermediarios que se forman durante su deshidrogenación oxidativa a estireno.

25. Un resultado satisfactorio del procedimiento según el invento consiste en la posibilidad de alcanzar los mismos rendimientos al tiempo que se utilizan concentraciones mucho menores de paladio.

Estas bajas concentraciones y el método parti-

cular de revestir el vehículo por medio de impregnación conduce, ventajosamente, a una elevada dispersión de la porción activa sobre la superficie del sustrato.

- Otro resultado satisfactorio consiste en la
5. posibilidad de evitar la sinterización del catalizador y el inicio de reacciones de combustión, polimerización o cracking; el cracking de los reactivos se reprime particularmente bien cuando sobre la superficie del vehículo se encuentra cierta cantidad de potasio o de sodio.
 10. Además de alúmina pueden utilizarse otros muchos vehículos, como sílice, sílice-gel, composiciones de sílice-alúmina, zeolitos, kieselgur, carbón activado, piedra pómez, poliamidas, como por ejemplo poliparafenilen-tereftalamida y compuestos similares naturales o sintéticos.
 15. En calidad de compuesto de paladio puede utilizarse cloruro de paladio, así como tetracloro-paladito sódico o potásico, nitrato de paladio, sulfato de paladio y complejos de paladio con enlaces amoniacaales o enlaces de otro tipo; la impregnación del vehículo puede
 20. llevarse a cabo por medio de la técnica de humectación in-cipiente o remojando el vehículo en la solución. El vehículo puede impregnarse con una solución simple que contenga un paladio y un compuesto alcalino, pero la impregnación puede llevarse a cabo también en dos etapas, una
 25. con una solución alcalina y la otra con una solución de paladio.

La solución alcalina puede contener hidróxido potásico así como hidróxido sódico, cloruro sódico o cloruro potásico. Cuando se utiliza cloruro de paladio

su solubilidad puede mejorarse por medio de cloruro de hidrógeno, cloruro sódico, cloruro potásico o halogenuros similares; de este modo se forma, por lo menos en parte, ácido cloropaladoso o un cloropaladito.

5. Después de la impregnación el catalizador se seca, ventajosamente, con nitrógeno, con aire o bajo vacío y la activación puede llevarse a cabo por medio de un tratamiento de calentamiento o por medio de diferentes agentes reductores, además de hidracina e hidrógeno, por ejemplo borohidruro sódico, formaldehído y compuestos similares.

10. No se conoce la naturaleza cierta del catalizador durante la reacción; debe recordarse que el catalizador efectivo es muy activo y selectivo solo después del acondicionamiento con una deshidrogenación oxidativa de unas pocas horas de vinil-ciclohexeno, bajo las condiciones operativas necesarias para la formación de estireno.

20. El procedimiento según el invento puede llevarse a cabo a una presión comprendida entre 0,1 y 5 atmósferas y, de preferencia, a nivel atmosférico. El agente oxidante puede ser oxígeno u otro oxidante similar como dióxido de azufre; cuando se utiliza oxígeno éste puede adicionarse en forma de aire o como una mezcla con gases diluyentes, como dióxido de carbono, nitrógeno o vapor.
25. La relación molar entre oxígeno, u otro oxidante equivalente, y el vinil-ciclohexeno, está comprendida, sustancialmente entre 1 y 15; la concentración de vinil-ciclohexeno en la mezcla gaseosa alimentada al catalizador de-

be estar comprendida entre 1 y 10% en volumen.

Los ejemplos que siguen se ofrecen con fines ilustrativos y no limitan en modo alguno el alcance del invento. La eficacia de los catalizadores descritos en

5. Los ejemplos mejora al cabo de un breve período inicial de menos de una hora hasta tres horas; todos los resultados que se exponen a continuación se han alcanzado después de dicho período inicial. La expresión "conversión" se refiere al porcentaje molar de vinil-ciclohexeno convertido de cualquier forma en distintos compuestos y la expresión "selectividad" hace referencia al porcentaje molar del vinil-ciclohexeno convertido, que se transforma, selectivamente, en estireno u otro producto final simple y bien definido.

15. EJEMPLO 1.

- Se impregnan 25 g de alúmina A de grado Ketjen, con un área superficial de $49 \text{ m}^2/\text{g}$, con una solución de 0,14 g de cloruro de paladio y $1,2 \text{ cm}^3$ de cloruro de hidrógeno concentrado en $7,5 \text{ cm}^3$ de agua. La composición obtenida de este modo se seca durante 2 horas a 110°C , se reduce rápidamente con una solución alcalina de hidracina en agua, luego se lava, se seca bajo vacío y por último se trata con hidrógeno a 250°C durante 8 horas. Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno y nitrógeno, en una relación molar 1:4:38, se hace pasar, a 175°C y presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 3 segundos, a través de un reactor de lecho fijo constituido por un conducto que tiene un diámetro de 10 mm, cargado con el catalizador preparado como se ha indicado anteriormente. El

83,7% del vinil-ciclohexeno se transforma selectivamente en estireno, siendo el resto etilbenceno.

EJEMPLO 2.

- Se impregnan 25 g de la alúmina del ejemplo 1
5. con una solución de 0,42 g de cloruro de paladio y 3,5 cm³ de cloruro de hidrógeno concentrado en 7,5 cm³ de agua. La composición obtenida de este modo se seca bajo vacío a 110°C durante 2 horas, se reduce rápidamente con una solución alcalina de hidracina en agua (a la temperatura del ambiente) y luego se lava y se seca a 150°C
10. durante 5 horas bajo vacío. Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno y nitrógeno, en una relación molar de 1:3:29, se hace pasar, a 150°C y presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 3,2 segundos, a través del
15. reactor del ejemplo 1, cargado con el catalizador preparado tal como se ha expuesto anteriormente. La conversión es del 97,3% y la selectividad a estireno del 72%, transformándose la porción restante en etilbenceno.

- Con una velocidad de alimentación de 1:4:38,
20. un tiempo de contacto de 3,1 segundos y una temperatura de reacción de 175°C, la conversión es del 70,5% y la selectividad a estireno del 72,6%.

EJEMPLO 3.

- Se impregna 25 g de la alúmina del ejemplo 1
25. con una solución de 0,42 g de cloruro de paladio y 0,28 g de cloruro sódico en 7,5 cm³ de agua. La composición obtenida de este modo se seca bajo vacío durante 2 horas a 110°C, se reduce rápidamente con una solución alcalina de hidracina a la temperatura del ambiente, luego se

5. lava y se seca durante 5 horas bajo vacío a 150°C. Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno, nitrógeno, en una relación molar 1:4:38, se hace pasar a 175°C y presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 3,1 segundos, a través del reactor del ejemplo 1 cargado con el catalizador preparado como se ha indicado anteriormente. La conversión es del 94,8% y la selectividad a estireno es de 1,60%, siendo el resto etilbenceno.

EJEMPLO 4.

10. Se impregnan 25 g de la alúmina del ejemplo 1 con una solución de 0,21 g de cloruro de paladio y 0,48 g de cloruro potásico en 7,5 cm³ de agua. La composición obtenida de este modo se seca durante 4 horas a 110°C y luego se activa a 500°C durante 8 horas en el aire.

15. Una mezcla precalentada de vinil-ciclohexeno, oxígeno y nitrógeno, en una relación molar de 1:3:29, se hace pasar, a 210°C y presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 2,8 segundos, a través del reactor del ejemplo 1,

20. cargado con el catalizador preparado como se ha indicado anteriormente. La conversión es del 79,5% y la selectividad a estireno del 81,8%, siendo el resto etilbenceno. En la tabla I se exponen datos y resultados de los ejemplos 1 a 4.

25.

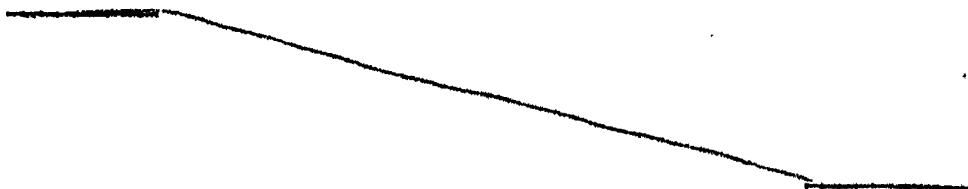


TABLA I

Ejem plo	PdCl ₂ (+) (g)	MCl (+) (M=H, Na, K) cm ³	Trata- miento final (++)	relación VCH:O ₂ :N ₂	Tiem po de con- tac- to	T (°C)	Conver- sión (%)	Selecti- vidad a estireno (%)
1	0,14	1,20 cm ³ HCl	N ₂ H ₄ +H ₂ (8hrs. a 250°C)	1:4:38	3,0"	175	83,7	85,9
2	0,42	3,50 cm ³ HCl	N ₂ H ₄	1:3:29 1:4:38	3,2" 3,1"	150 175	97,3 70,5	72,0 72,6
3	0,42	0,28 g NaCl	N ₂ H ₄	1:4:38	3,1"	175	94,8	60,0
4	0,21	0,48 g NaCl	8 hrs. a 500°C	1:3:29	2,8"	210	79,5	81,8

Nota: vehículo = 25 g Al₂O₃

(+) PdCl₂ y MCl disuelto en 7,5 cm³ de H₂O

(++) La reducción con N₂H₄ es seguida de secado a 110°C

EjemPlo 5 (Comparativo)

20. Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno y ni-
trógeno, en una relación molar de 1:6:18, se hace pasar,
a 160°C y a la presión atmosférica, con un tiempo de con-
tacto de 2 segundos, a través del reactor del ejemplo
1, cargado con un catalizador de paladio soportado sobre
asbestos, preparado exactamente tal como se ha descrito
25. en el primer ejemplo de la patente estadounidense,
3.502.736. La conversión de vinil-ciclohexeno es del
34%, la selectividad a estireno es del 47%, la selecti-
vidad a etilbenceno es del 11% y la selectividad a dió-

- xido de carbono es del 41,9%. Cuando se aumenta la temperatura a 170°C la conversión salta al 100% y se aprecia la formación de dióxido de carbono, pero no son recuperables en la mezcla reaccional estireno, etilbenceno u otros compuestos aromáticos similares.

EJEMPLO 6 (Comparativo)

- Se prepara, según el ejemplo 2, un catalizador conteniendo el 8% en peso de paladio soportado sobre alúmina, mediante impregnación del vehículo con una solución de cloruro de paladio y cloruro de hidrógeno en agua. La composición obtenida de este modo se seca durante 4 horas a 110°C, se reduce rápidamente con una solución alcalina e hidracina en agua a la temperatura del ambiente, luego se lava y se seca durante 5 horas bajo vacío a 150°C.

- Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno y nitrógeno, en la relación molar 1:3:29, se hace pasar, a 137°C y presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 2,5 segundos, a través del reactor del ejemplo 1, cargado con el catalizador preparado según se ha descrito anteriormente; la conversión de vinil-ciclohexeno es del 61,4%, la selectividad a estireno del 52,1%, la selectividad a etilbenceno es del 32,5% y la selectividad a dióxido de carbono es del 15,4%. A 150°C, bajo las mismas condiciones operativas, la conversión es del 95,4%, la selectividad a estireno del 30,3%, la selectividad a etilbenceno es del 35,5% y la selectividad a dióxido de carbono es del 34,2%. A 158°C, bajo las mismas condiciones operativas, después de unos pocos minutos, la tempe-

- ratura aumenta de forma súbita y espontánea, el vinil-ciclohexeno se convierte por completo y el único producto final recuperable, cuando se utiliza cromatografía gaseosa, es dióxido de carbono hallándose absolutamente ausentes compuestos aromáticos como estireno, etilbenceno, tolueno, benceno y xileno.
- 5.

EJEMPLO 7

- Se impregnan 100 g de la alúmina del ejemplo 1 con una solución de 1 g de hidróxido potásico en 30 cm³ de agua; se seca la composición resultante durante 4 horas a 110°C bajo vacío, luego se impregna con una solución de 0,5 g de cloruro de paladio y 1,15 g de cloruro de potasio en 30 cm³ de agua y por último se seca durante 4 horas a 110°C en aire y se activa durante 8 horas a 550°C. Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno y nitrógeno, en una relación molar de 1:3:29, se hace pasar a 250°C y a la presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 2,6 segundos, a través del reactor del ejemplo 1, cargado con el catalizador preparado tal como se ha indicado anteriormente. Al cabo de 9 horas la conversión de vinil-ciclohexeno es del 90,6% y el 85,6% del vinil-ciclohexeno convertido es recuperable como estireno, siendo el resto etilbenceno. Por lo que respecto al etilbenceno su selectividad disminuye unos 3 puntos por cien cada hora.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 8

Se prepara un catalizador como en el ejemplo 7, exceptuando la cantidad de cloruro de paladio (0,84 g) la cantidad de cloruro potásico (1,92 g) y la temperatu-

ra de activación (600°C).

5. La conversión de vinil-ciclohexeno se lleva a cabo como en el ejemplo 7, si bien se modifica la temperatura (210°C) y el tiempo de contacto (2,8"). Al cabo de 6 horas la conversión de vinil-ciclohexeno es del 86,5% y la selectividad de estireno es del 84,5%, siendo el resto etilbenceno; la selectividad de etilbenceno, al término de la reacción, es de un cuarto del valor indicado después de la primera hora de reacción.

10. EJEMPLO 9.

15. Se impregnan 100 g de alúmina del ejemplo 1 con una solución de 0,84 g de cloruro de paladio y 1,92 g de cloruro de potasio en 30 cm³ de agua; se seca la composición resultante durante 4 horas a 110°C bajo vacío, se activa en el aire durante 8 horas a 500°C, luego se impregna de nuevo con una solución de 1 g de cloruro potásico en 30 cm³ de agua y por último se seca durante 4 horas a 110°C bajo vacío y se activa durante 8 horas a 600°C. Una mezcla de vinil-ciclohexeno-oxígeno y nitrógeno, en una relación molar de 1:1:16, se hace pasar a 20. 245°C y presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 2,2 segundos, a través del reactor del ejemplo 1, cargado con el catalizador preparado tal como se ha indicado anteriormente. Al cabo de 2 horas la conversión es del 25. 70% y la selectividad de estireno es del 74%, siendo el resto sustancialmente etilbenceno.

En la Tabla II se exponen datos y resultados de los ejemplos 7, 8 y 9.

TABLA II

Ejemplo	K X (X=OH,Cl) (g)	Primer secado bajo vacío	PdCl ₂ (g)	KCl (g)	Acti- va- ción (++)	Relación VCH:O ₂ :N ₂	Tiem- po de con- tac- to	T (°C)	Conver- sión (%)	Selecti- vidad a estireno (%)
7.	1 (KOH)	4 hrs. a 110°C	0,5	1,15	8 hrs a 550°C	1:3:29	2,6"	250	90,0	85,6
8	1 (KOH)	4 hrs. a 110°C	0,84	1,92	8 hrs 60°C	1:3:29	2,8"	210	86,5	84,5
9(+)	1 (KCl)	4 hrs. a 110°C luego a 8 hrs. a 500°C	0,84	1,92	8 hrs. 60°C	1:1:16	2,2"	245	70,0	74

15. (+) En el ejemplo 9 la primera impregnación de 100 g de Al₂O₃ es con PdCl₂ y KCl y la segunda impregnación con KCl solo.

(++) A la activación le sigue un secado a 110°C durante 4 horas.

20. EJEMPLO 10 (conversión de etilbenceno)

Una mezcla de etilbenceno, oxígeno y nitrógeno en una relación molar comprendida entre 1:1,5:29 y

1:3:29 se hace pasar, a la presión atmosférica y con un tiempo de contacto de 2,8 segundos, a través del reactor

25. del ejemplo 1 cargado con el catalizador del ejemplo 7, a una temperatura comprendida entre 200 y 240°C; la conversión de etilbenceno está comprendida entre 0 y 18,8% pero el producto resultante es dióxido de carbono casi puro y no se encuentra en absoluto estireno. La alimen-

5. tación se modifica sustituyendo etilbenceno por vinil-ciclohexeno durante una prueba de algunas horas; luego el etilbenceno, oxígeno y nitrógeno alimentados se devuelven a una relación molar de 1:1,5:29. A 200°C y un tiempo de contacto de 2,8" la conversión de etilbenceno es del 15,3% y el 97,7% del etilbenceno convertido es recuperable como estireno.

EJEMPLO 11.

10. Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno y nitrógeno, en una relación molar de 1:1:16, se hace pasar a la presión atmosférica y con un tiempo de residencia de 3 segundos, a través del reactor del ejemplo 1 cargado con el catalizador del ejemplo 8, mientras que se mantiene la temperatura comprendida entre 210 y 230°C. Luego se
15. sustituye el vinil-ciclohexeno por etilbenceno y el 20% del etilbenceno se deshidrogena a estireno, mientras que la combustión del etilbenceno a dióxido de carbono se limita al 1%. Las pruebas 10 y 11 demuestran que el vinil-
20. -ciclohexeno tiene una acción activadora sobre el catalizador. Además ilustran, asimismo, que la presencia de etilbenceno, junto con la presencia de vinil-ciclohexeno, no merma sino que favorece los rendimientos de estireno; la presencia de etilbenceno solo no es suficiente para iniciar la formación de estireno.

25. EJEMPLO 12

Se suspenden, bajo vigorosa agitación y a la temperatura del ambiente, 14,3 g de poli-parafenileno-tereftalamida en una solución de 1 g de cloruro de paladio en 450 cm³ de agua y 50 cm³ de ácido acético glacial. Se prosigue la agitación durante 18 horas, luego se fil-

- tra la suspensión y se lava la composición resultante con alcohol etílico y se seca bajo vacío a 90°C. La concentración del paladio es del 4,2% en peso. Una mezcla de vinil-ciclohexeno, oxígeno y nitrógeno, en una relación molar de 1:14:18, se hace pasar, a 217°C y presión atmosférica, con un tiempo de contacto de 3 segundos, a través del reactor del ejemplo 1, cargado con el catalizador preparado como se ha expuesto antes. La conversión es del 79,1% y la selectividad a estireno del 89,2%, siendo el resto etilbenceno.
- 5.
- 10.

Cuando la temperatura desciende a 177°C, bajo las mismas condiciones operativas, la conversión es del 86,5% y la selectividad a estireno del 68,5%.

= . =

15.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad solicitud patente italiana nº 23093 A/74 del 7 de Mayo de 1975.

20.

1. Un procedimiento para la fabricación de estireno, mediante deshidrogenación oxidativa de vinil-ciclohexeno a una temperatura comprendida entre 100 y 400°C, en presencia de un catalizador conteniendo paladio soportado por un substrato inerte, caracterizado porque la reacción se verifica en presencia de una cantidad de paladio comprendida entre 0,1 y 5,0% con respecto al peso del catalizador.

25.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de pala-

dio está comprendida entre 0,1 y 1,5% con respecto al peso del catalizador y porque la deshidrogenación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 140 y 250°C.

5. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el vinil-ciclohexeno se mezcla con oxígeno diluido con un gas inerte.

10. 4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador se forma impregnado dicho sustrato inerte con la solución de un compuesto de paladio.

15. 5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador se forma impregnado dicho sustrato inerte con la solución de un compuesto de paladio y porque la composición así obtenida se activa por medio de un tratamiento reductivo de preferencia llevado a cabo por medio de hidracina.

20. 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador se forma mediante la impregnación de dicho sustrato inerte con la solución de un compuesto de paladio y porque la composición así obtenida se activa mediante un tratamiento de calentamiento.

25. 7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el estireno resultante de la reacción se separa de los sub-productos de elaboración conteniendo una proporción principal de etilbenceno y porque dicho etilbenceno se recicla y pone en contacto con dicho catalizador, en combinación con dicho vinil-ciclohexeno.

5. 8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque dicho catalizador se activa mediante un tratamiento preliminar de dicha deshidrogenación oxidativa de vinil-ciclohexeno, de preferencia durante por lo menos 1 hora, y porque dicho etilbenceno se hace pasar sobre el catalizador activado en combinación con vinil-ciclohexeno o solo.

10. 9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador contiene un elemento alcalino o alcalinotérreo, de preferencia potasio, sodio o sus mezclas.

15. 10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador se forma impregnado dicho sustrato inerte con la solución de un compuesto alcalino o alcalinotérreo, de preferencia hidróxido potásico e impregnado en una segunda etapa la composición resultante con una solución que contiene paladio.

20. 11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador se forma impregnado dicho sustrato inerte con una solución que contiene paladio e impregnando en una segunda etapa la composición resultante con la solución de un compuesto alcalino o alcalinotérreo.

25. 12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho sustrato inerte es alúmina.

13. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho sustrato

inerte es una poliamida y, de preferencia, una poli-pa-
rafenilen-toreftalamida.

14. Un procedimiento para la fabricación de
estireno.

5. Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 MAYO 1976

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. p.

Firmado: JOSE L. MORA