

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 273**

51 Int. Cl.:

**C07C 13/20** (2006.01)

**C07C 15/02** (2006.01)

**B01J 23/24** (2006.01)

**B01J 23/44** (2006.01)

**B01J 23/34** (2006.01)

**B01J 23/00** (2006.01)

**B01J 23/28** (2006.01)

**B01J 38/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2010 E 10799266 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2454221**

54 Título: **Cineol**

30 Prioridad:

**16.07.2009 AU 2009903333**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**24.11.2014**

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL  
RESEARCH ORGANISATION (100.0%)**

**Limestone Avenue**

**Campbell, Australian Capital Territory 2612 , AU**

72 Inventor/es:

**LEITA, BENJAMIN, ALDO;**

**GRAY, PETER;**

**BURKE, NICHOLAS, RICHARD;**

**O'SHEA, MICHAEL, SHANE y**

**TRIMM, DAVID, LAWRENCE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 523 273 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Cineol

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general al cineol y, en particular, a un proceso para convertir el cineol en otros compuestos útiles mediante pirólisis. La invención también se refiere a compuestos producidos según el proceso.

**10 Antecedentes de la invención**

La inestabilidad de los precios de la gasolina asociada a un aumento de la demanda para sustituir productos petroquímicos por alternativas de bioderivados sostenibles ha dado lugar a una considerable cantidad de esfuerzo investigador dirigido a la identificación de materiales de origen biológico que puedan funcionar como o convertirse en compuestos de utilidad industrial.

El 1,8-cineol (denominado en este documento simplemente cineol) es un compuesto orgánico natural que puede extraerse de diversas especies de plantas como la pimienta racemosa, árbol del té, artemisa, albahaca, ajeno, romero, salvia y eucalipto.

El cineol es el componente dominante (aprox. El 90 % en peso) del aceite de eucalipto, que es un nombre genérico colectivo para los aceites extraídos del género *Eucalyptus*. La predominancia de cineol en el aceite de eucalipto se refleja por el nombre más frecuente de los compuestos «eucaliptol».

Con el aumento del volumen de producción de aceite de eucalipto y la correspondiente disminución del coste, el cineol se presenta como una materia prima renovable atractiva para la producción de compuestos de utilidad industrial.

Por tanto, persiste la oportunidad de desarrollar un proceso para convertir el cineol en uno o más compuestos útiles.

En el documento DE 19521225 se describe la preparación de p-cimeno a partir de la reacción del aceite de trementina, usando catalizadores microporosos impurificados con un metal de transición.

En el documento DE 19521222 se describe la preparación de alquilbencenos usando catalizadores impurificados con metales de transición.

Matsuuna y col., en *Journal of Science of the Hiroshima University Series A: Physics and Chemistry*, 1957; vol. 20 (3): 177-186, describen la pirólisis del 1,8-cineol en la fase de vapor, usando alúmina activada como sustancia de contacto. La alúmina no se impurifica con ningún metal de transición.

**40 Sumario de la invención**

Por tanto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados a partir de 1,8-cineol, comprendiendo el proceso la pirolización del 1,8-cineol en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre alúmina gamma.

Ahora se ha encontrado que el catalizador de paladio soportado sobre alúmina gamma puede usarse para convertir de forma eficaz y eficiente el cineol en uno o más compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados de utilidad industrial. En especial, el cineol puede convertirse fácilmente en monoterpenoides cíclicos como p-cimeno y dipenteno (es decir, una mezcla racémica de limoneno).

Ajustando las condiciones de la pirólisis, el proceso según la invención puede adaptarse de forma ventajosa a producir diferentes compuestos y, en particular, con una selectividad sustancialmente exclusiva de un compuesto determinado a alto rendimiento.

Además de producir compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados, el proceso según la invención puede ventajosamente también producir gas hidrógeno.

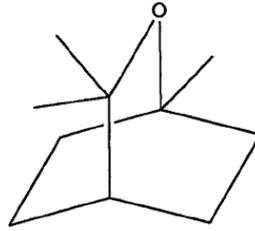
En una realización, el proceso de la invención produce monoterpenoides aromáticos y/o cíclicos insaturados. En una realización adicional, el proceso produce dipenteno y/o p-cimeno.

Se ha encontrado que el paladio es especialmente eficaz para la producción de p-cimeno con una alta conversión y selectividad.

65 A continuación se describen otros aspectos adicionales de la invención más detalladamente.

**Descripción detallada de la invención**

El 1,8-cineol es un compuesto orgánico natural con la siguiente estructura:



**Cineol**

5

El cineol adecuado para su uso según la invención se encuentra fácilmente en el mercado. Por ejemplo, puede obtenerse cineol +99 % de las compañías australianas FGB Natural products (Felton Grimwade & Bosisto's Pty Ltd.) y Kalannie Distillers. Preferiblemente, el cineol usado según la invención tiene una pureza de al menos el 95 %, más preferiblemente al menos el 97 %, lo más preferible al menos el 99%.

10

La referencia a que los compuestos producidos por el proceso de la invención sean «insaturados» pretende significar que estos compuestos contienen uno o más enlaces múltiples. La insaturación puede formar parte de un resto cíclico y/o acíclico del compuesto. En general, la insaturación estará en forma de uno o más dobles enlaces.

15

En general, los compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados producidos estarán predominantemente (es decir, en más del 50 % en peso) en forma de monoterpenoides aromáticos y/o cíclicos insaturados.

20

Los monoterpenoides aromáticos y/o cíclicos insaturados serán generalmente monoterpenoides aromáticos C10 y/o cíclicos insaturados C10.

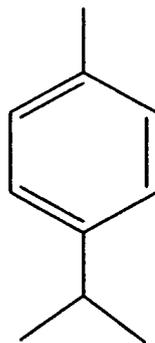
En una realización, el proceso produce monoterpenoides cíclicos insaturados y/o aromáticos seleccionados a partir de dipenteno y p-cimeno.

25

El dipenteno y el p-cimeno tienen respectivamente las siguientes estructuras:



**dipenteno**



**p-cimeno**

Además de los compuestos cíclicos insaturados y/o aromáticos (es decir, los productos orgánicos o hidrófobos), el proceso según la invención producirá generalmente agua (es decir, un producto hidrófilo) y opcionalmente hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono (es decir, productos gaseosos). A continuación se discuten detalles adicionales en relación con estos productos adicionales.

El proceso según la invención se considera especialmente eficaz para convertir el cineol en otros compuestos C<sub>10</sub> de utilidad industrial. De estos compuestos, el p-cimeno es de especial interés porque puede usarse en la producción de p-cresol, fragancias, productos farmacéuticos, herbicidas y productos químicos puros.

Los cimenos convencionalmente derivan en el mercado del tolueno y el propileno, ambos derivados típicamente del petróleo. El proceso de producción genera una mezcla de tres isómeros diferentes, siendo dominantes los isómeros m y p. La separación adicional a p-cimeno puro se consigue generalmente usando el proceso «Cymex» de UOP, en el que la mezcla de isómeros se somete a cromatografía utilizando medios adsorbentes (por ejemplo, tamices moleculares) y desorbentes (por ejemplo, tolueno).

Se han realizado investigaciones sobre la síntesis directa de p-cimeno usando catalizadores ZSM-5 para la regioselectividad en la alcalinación del tolueno, así como estudios usando pinenos como materia prima.

Sin embargo, estos procesos se basan en el uso de materias primas de petróleo crudo no renovables.

También se conoce la conversión catalítica del cineol en p-cimeno. No obstante, dichos procesos a menudo proporcionan una relativamente escasa conversión y/o selectividad por p-cimeno. Algunos procesos también se deben realizar a una temperatura relativamente alta (por ejemplo, 450 °C) para obtener p-cimeno. Dichos procesos presentan por tanto numerosas limitaciones comerciales.

Aparte de proporcionar flexibilidad para la producción de numerosos compuestos diferentes, el proceso según la invención puede producir de forma ventajosa p-cimeno a partir de cineol con una alta conversión y selectividad a temperaturas relativamente bajas. El proceso, por tanto, tiene numerosas ventajas comerciales sobre la técnica previa.

Se pueden producir compuestos aromáticos o cíclicos insaturados según el proceso con rendimientos de aproximadamente el 50 % en peso o más, como el 60 % en peso o más, aproximadamente el 70 % en peso o más, aproximadamente el 80 % en peso o más, o incluso aproximadamente el 90% en peso o más, con respecto a la masa de cineol usada en el proceso.

En una realización, el proceso de la invención produce p-cimeno a partir de cineol en una cantidad de aproximadamente el 50 % en peso o más, como aproximadamente el 60 % en peso o más, aproximadamente el 70 % en peso o más, aproximadamente el 80 % en peso o más, o incluso aproximadamente el 90 % en peso o más, con respecto a la masa de cineol.

Los rendimientos mencionados anteriormente de compuestos orgánicos según la invención se pueden obtener de forma ventajosa a temperaturas pirólíticas relativamente bajas. Por ejemplo, uno o más de los rendimientos mencionados anteriormente pueden obtenerse mediante pirólisis del cineol a temperaturas que oscilan de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C, o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C. En una realización, la pirólisis del cineol se realiza a temperaturas que oscilan de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 275 °C. La pirólisis se puede realizar a una temperatura fija, o se puede variar la temperatura según el perfil deseado.

Como se usa en el presente documento, el término «pirolización», o sus variantes «pirólisis», «pirolizado», etc., pretende significar la inducción de una transformación molecular del cineol producida por la acción del calor. La transformación molecular puede, por ejemplo, ser el resultado de someter al cineol a deshidratación y/o deshidrogenación.

La pirólisis del cineol según la invención puede llevarse a cabo usando técnicas bien conocidas por los expertos en la materia. Por ejemplo, el cineol puede pirolizarse convenientemente en la fase de vapor. En ese caso, el catalizador puede estar contenido dentro de una cesta de rejilla de acero inoxidable, que a su vez se coloca dentro de un reactor tubular de flujo descendente que se calienta eléctricamente. El reactor se puede calentar hasta la temperatura deseada, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C.

Los expertos en la materia apreciarán que una temperatura medida de dicho reactor tubular puede no reflejar exactamente la temperatura del catalizador contenido dentro de la cesta de rejilla en el interior del reactor (que puede denominarse en adelante «lecho fijo»). En general, el lecho fijo del catalizador estará a una temperatura más baja que la del tubo del reactor.

Para evitar cualquier duda, la temperatura a la cual la pirolisis según la invención tiene lugar es la que se mide en la

ubicación del catalizador, la cual puede ser o no la temperatura medida del reactor per se. Las temperaturas relevantes pueden medirse por cualquier medio idóneo tales como el uso de un termopar (por ejemplo, un termopar de tipo K) colocado en una ubicación apropiada.

- 5 Una vez calentado el reactor a la temperatura deseada, se puede introducir el cineol. El cineol se puede introducir mediante cualquier medio idóneo, por ejemplo, por medio de una bomba, como una bomba de jeringa.

Después de ser introducido en el reactor, el cineol se puede evaporar sustancialmente. Se puede usar un gas portador para ayudar a transportar el cineol evaporado al catalizador de lecho fijo. El gas portador puede ser un gas inerte como nitrógeno o argón. En ese caso, la pirólisis realizada según la invención puede describirse como una pirólisis inerte. Alternativamente, el gas portador puede comprender un gas reactivo como el oxígeno. En ese caso, la pirólisis puede describirse como una pirólisis oxidativa.

15 Se ha encontrado que los compuestos gaseosos producidos según la invención pueden variar dependiendo de la composición del gas portador. Por ejemplo, cuando se usa un gas portador inerte se puede producir principalmente hidrógeno. Cuando se introduce un porcentaje del volumen de oxígeno en dicho gas portador inerte, entonces la cantidad de hidrógeno producida puede disminuir con el aumento correspondiente de productos de gas óxido como dióxido de carbono y/o monóxido de carbono.

20 También se ha observado que la presencia de oxígeno en el gas portador altera el rendimiento y el tipo de los compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados producidos según la invención. Por ejemplo, introduciendo un porcentaje de volumen de gas oxígeno dentro de un gas portador inerte a una temperatura determinada del catalizador de lecho fijo puede dar lugar a una mayor conversión de cineol en los compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados.

25 Cuando un gas portador contiene un gas reactivo como el oxígeno, generalmente estará presente en una cantidad que oscila de aproximadamente el 0,05 % en volumen a aproximadamente el 22 % en volumen, por ejemplo, de aproximadamente el 5 % en volumen a aproximadamente el 15 % en volumen.

30 En la realización del proceso, el cineol puede por tanto introducirse en el flujo ascendente del reactor desde el catalizador de lecho fijo, evaporándose el cineol y transportándose hacia el catalizador de lecho fijo con ayuda del gas portador.

35 En consecuencia, en una realización el cineol se evapora y un gas portador facilita el transporte del cineol al catalizador.

Por pirólisis del cineol en «presencia» del catalizador se entiende que el cineol entra en contacto con el catalizador a una temperatura suficiente para que el cineol se convierta en compuestos aromático y/o cíclicos insaturados.

40 El catalizador soportado sobre alúmina gamma usado según la invención comprende alúmina gamma impurificada con metal de paladio. Los expertos en la materia apreciarán que la alúmina gamma es una forma especial de óxido de aluminio que se puede usar como material catalítico por sí mismo o, como en la presente invención, como soporte en la producción de un material catalítico.

45 La alúmina gamma idónea para su uso en aplicaciones catalíticas en general tendrá un área superficial relativamente alta, por ejemplo, superior a aproximadamente  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , o superior a aproximadamente  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , o superior a aproximadamente  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , o superior a aproximadamente  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . En general, el soporte de alúmina usado según la invención tendrá un área superficial que oscila de aproximadamente  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  a aproximadamente  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ .

50 La alúmina gamma idónea para su uso según la invención se puede obtener fácilmente en el mercado, por ejemplo, de Saint-Gobain NorPro, EE. UU.

55 La alúmina gamma funciona como soporte para el metal de paladio y de esta forma se puede decir que está «impurificado» con metal de paladio.

Siempre que el catalizador funcione en la conversión de cineol en compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados, no existen limitaciones especiales sobre la forma de prepararlo. Por ejemplo, el catalizador se puede preparar mediante una técnica de impregnación húmeda. En ese caso, la alúmina gamma, por ejemplo en forma de perlas o cualquier otra forma deseada, se pueden impurificar usando una solución acuosa de una sal metálica apropiada (por ejemplo, una sal nitrato) de los metales de paladio. A continuación, la alúmina gamma impurificada resultante se puede secar y calcinar posteriormente en aire para obtener un material catalizador idóneo para su uso según con la invención.

65 En una realización, el catalizador se prepara sumergiendo un soporte de alúmina gamma en una solución acuosa que contiene la sal metálica de paladio, aislar el soporte de alúmina gamma impurificada con el metal de paladio a

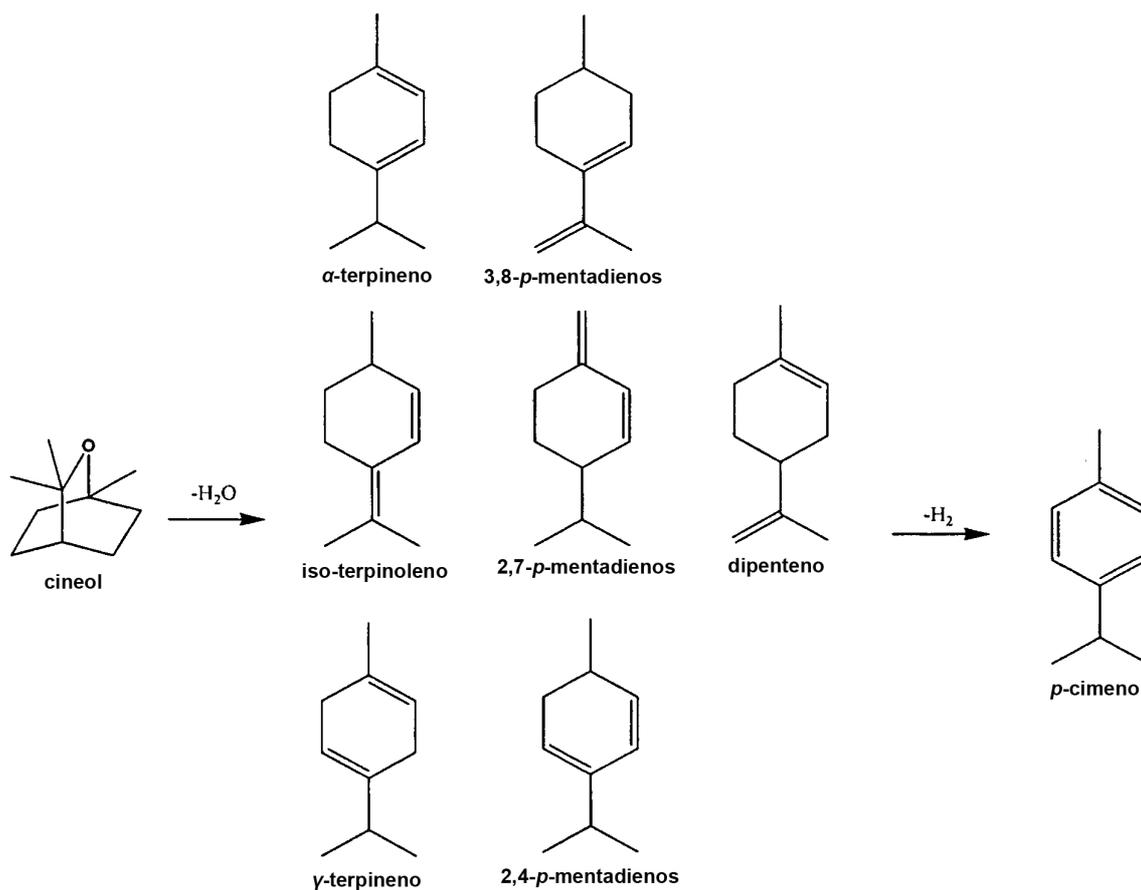
partir de la solución acuosa y calcinar el producto aislado para obtener el catalizador. En dicha realización, la concentración de la sal metálica de paladio en la solución acuosa oscilará, en general, entre aproximadamente 0,1 M y aproximadamente 2,5 M.

5 En otra realización, el catalizador se prepara sumergiendo un soporte de alúmina gamma en una solución acuosa que contiene la sal de paladio, evaporando el líquido acuoso de la solución para aislar el soporte de alúmina gamma impurificada con el paladio y calcinando el producto aislado para obtener el catalizador. En dicha realización, la cantidad de paladio usada en la solución acuosa en general será equivalente a la admitida por el catalizador. En otras palabras, debido a la evaporación del líquido acuoso, el soporte de alúmina gamma puede estar impurificado  
10 sustancialmente con todo el paladio contenido en la solución.

En general, la alúmina gamma estará impurificada con paladio en una cantidad que oscila de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 10 %, por ejemplo de aproximadamente el 0,3 % a aproximadamente el 2,5 % (en una base peso/peso del soporte respecto al paladio).  
15

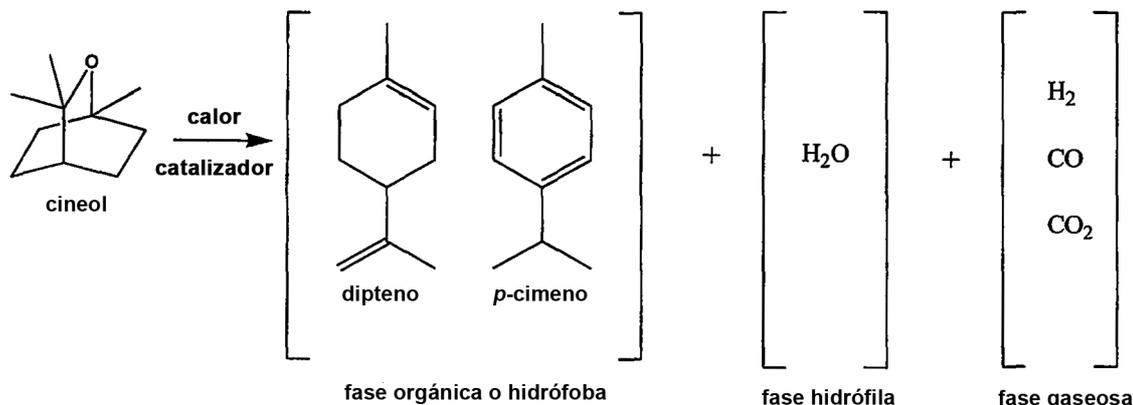
Dependiendo del tipo de catalizador y/o de las condiciones de pirólisis usadas, la naturaleza de los compuestos producidos según la invención pueden variar de forma ventajosa.

En una realización, el cineol se piroliza para producir dipenteno y/o p-cimeno. En ese caso, la transformación catalítica de cineol se cree que funciona a través de un mecanismo de deshidratación en la formación de dipenteno y otros monoterpenoides cíclicos insaturados estructuralmente similares, y a través de una deshidrogenación adicional en la formación de p-cimeno. En el esquema 1 siguiente se ilustra dicho mecanismo de conversión.  
20



25 Esquema 1: Mecanismo propuesto para la conversión del cineol en monoterpenoides cíclicos insaturados a través de la deshidratación y deshidrogenación para obtener un monoterpenoide aromático como p-cimeno.

30 En una realización, los compuestos orgánicos predominantes producidos según la invención son dipenteno y/o p-cimeno. La conversión de cineol en estos compuestos también puede dar lugar a agua y productos gaseosos como hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. En el esquema 2 siguiente se ilustra un sumario de dicha conversión del cineol.



Esquema 2: Ilustración de productos que pueden producirse mediante la pirólisis del cineol según la invención.

5 Los productos producidos según la invención se pueden recoger por medios bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, las fases hidrófoba e hidrófila se pueden recoger en un colector de acero inoxidable mantenido a una temperatura apropiada. Estas fases generalmente se condensarán en un líquido tras entrar en el colector y se pueden separar fácilmente en función de su inmiscibilidad. La fase gaseosa puede recogerse usando técnicas o  
10 aparatos de recogida de gas convencional.

Una característica ventajosa de la presente invención es que el cineol puede sufrir una alta conversión con una alta selectividad a un compuesto orgánico en particular. En consecuencia, los compuestos orgánicos producidos según la invención pueden recogerse de forma eficiente y efectiva para su uso posterior con una purificación mínimo o sin purificación.  
15

Por medio de la variación de la composición del catalizador (por ejemplo, tipo del metal de transición) y/o condiciones pirolíticas empleadas (por ejemplo, temperatura, composición del gas portador, etc.), el proceso según la invención puede ajustarse de forma ventajosa para producir productos específicos y diferentes.  
20

El rendimiento de compuestos orgánicos producidos según la invención puede ajustarse mediante la alteración de la temperatura a la cual se realiza la pirólisis y/o mediante la alteración de la composición de un gas portador. El rendimiento de hidrógeno que se puede producir según la invención puede ajustarse también mediante la alteración de la temperatura a la cual se realiza la pirólisis y/o mediante la alteración de la composición de un gas portador.  
25

La invención se describirá a partir de aquí en referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

#### 30 Detalles experimentales generales

##### *Preparación del catalizador*

35 Se usaron perlas tubulares de alúmina gamma (en adelante  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) con una alta área superficial de un diámetro de aproximadamente 1,5 mm ( $\sim 200 \text{ mg}^2\text{g}^{-1}$ ) como catalizador ligeramente ácido y como soporte sólido para los metales molibdeno, hierro, cobalto, cromo y paladio. Los catalizadores de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  impurificado con metal se prepararon mediante una técnica de impregnación húmeda usando soluciones acuosas 1 M de las sales metálicas apropiadas.

40 En un procedimiento se vertieron 100 ml de una solución de nitrato de metal 1 M sobre 70 g de perlas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Saint-Gobain NorPro, EE. UU.) que se habían calentado en un horno al vacío a 90 °C durante toda la noche. La mezcla se agitó brevemente con una espátula y se dejó a temperatura ambiente durante toda la noche. Se recogieron las perlas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  impregnadas en metal resultantes, se lavaron tres veces con agua desionizada y se secaron en un horno al vacío a 90 °C durante toda la noche. Las perlas recubiertas se transfirieron a continuación a un crisol y se calcinaron en aire a 350 °C durante 12 horas. Como ejemplos comparativos, las perlas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin  
45 impurificar se sometieron al mismo tratamiento que las muestras impurificadas con metal antes de su uso, y se usaron perlas de vidrio como superficie de reacción blanco.

En otro procedimiento, el soporte de perlas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Saint-Gobain NorPro) se secó primero a 90 °C durante toda la noche al vacío y, a continuación, se sumergieron 100 g en dihidrato de nitrato de paladio (0,960 g) disueltos en agua destilada (200 ml). La mezcla se agitó y el solvente se eliminó calentando a 60 °C durante 4 h al vacío. El catalizador de Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se secó a continuación a 90 °C al vacío durante toda la noche y se calcinó a 350 °C  
50

durante 12 h. Se encontró que el catalizador final contenía el 0,38% de Pd en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *Regeneración del catalizador*

- 5 El catalizador puede regenerarse retirándolo primero del tubo del reactor, colocándolo en un crisol y luego sometiéndolo a calcinación en aire a 350 °C durante 12 h.

#### *Estudios de estabilidad*

- 10 El catalizador mostraba una ligera desactivación durante el transcurso de un experimento de ocho horas lo que suscitó el estudio de la estabilidad a largo plazo del sistema catalizador. Se realizó una serie de cuatro ciclos de ensayos de ocho horas usando el mismo material catalizador en cada caso. En el primer ciclo se usaron 4 g de catalizador Pd- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 0,38% recién preparado y rindió aproximadamente el 92 % de p-cimeno, aunque mostrando una ligera desactivación o reducción en el rendimiento de p-cimeno durante las ocho horas, la cantidad de hidrógeno producido por la reacción también permanecía constante. Se detuvo la reacción y se retiró y guardó una pequeña cantidad del catalizador usado para su análisis mediante TGA. Se regeneraron 3 g del catalizador usado mediante calcinación a 350 °C durante 12 horas que a continuación se usaron en el segundo ciclo. Se observaron de nuevo altos rendimientos de p-cimeno (~90 %), con una conversión muy similar a los catalizadores recién preparados, aunque el rendimiento de p-cimeno se redujo durante el ensayo de ocho horas a ~85 %. El catalizador se retiró y se guardó una muestra para su análisis mediante TGA; el resto se sometió de nuevo a calcinación. El tercer ciclo también mostró rendimientos más altos de p-cimeno >85 % inicialmente y luego una reducción gradual de la actividad catalítica durante las ocho horas a ~80 %. Una vez más, al final del experimento los catalizadores usados se retiraron y se analizaron mediante TGA; posteriormente se regeneraron mediante calcinación. Este catalizador se usó para el cuarto ciclo y de nuevo se observó una alta actividad catalítica para la conversión del cineol a p-cimeno. En este ciclo se observó una reducción ligeramente más rápida de la actividad catalítica, acabando después de ocho horas con un rendimiento del 75 %. Con la excepción del primer ciclo, el rendimiento de hidrógeno permanecía relativamente constante para todos los catalizadores regenerados (véanse las tablas 3 y 7).

#### 30 *Caracterización del catalizador*

- Antes del análisis de superficie, las muestras se degasaron al vacío a 300 °C durante toda la noche usando un degasador VacPrep 061. El área superficial BET se determinó mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K usando un equipo Micromeretics Tristar 3000. Las mediciones de DRX se realizaron usando un equipo Phillips DW 1130 con radiación Cu-K $\alpha$  (1542 Å) (40 kV, 25 mA) en el intervalo de 5°-80° 2 $\theta$  a una velocidad de barrido de 1° min<sup>-1</sup> con un tamaño de paso de 0,1°.

#### *Determinaciones de la actividad catalítica*

- 40 Todas las reacciones se realizaron usando un equipo de pirólisis diseñado a medida. La conversión catalítica de la fase de vapor del cineol se realizó usando un reactor tubular de flujo descendente calentado eléctricamente (diámetro interno de 13,5 mm; longitud 300 mm), manteniendo el catalizador como un lecho fijo a presión atmosférica. Se usó un termopar de tipo K para controlar la temperatura del lecho. Se observó cierta variabilidad en la temperatura del lecho en todos los experimentos debido al enfriamiento por los gases de alimentación. Se controlaron todos los termopares, hornos, bandas de calentamiento y controladores del flujo de masa (MFC) y los datos se registraron usando un software diseñado especialmente.

- El producto líquido se recogió a 40 °C en un separador de acero inoxidable. Los productos gaseosos se enviaron a través de un segundo colector a 0 °C a un cromatógrafo de gases Shimadzu GC8A en línea equipado con una válvula de muestreo automático Valco de 1 ml.

#### *Análisis de productos líquidos*

- 55 El producto líquido obtenido de la mayoría de las muestras consistía en una fase hidrófoba oleosa y una fase acuosa. El análisis de los productos líquidos hidrófobos se realizó usando un CG-EM Thermo Finnigan equipado con una columna 15 M  $\times$  0,1 mm ID-BPX5 0,1  $\mu$ M de Grace, usando un muestreador automático Triplus de Thermo Scientific. Para el análisis, se disolvieron 10  $\mu$ l de la fase hidrófoba en 1,5 ml de acetonitrilo (Aldrich) que había sido impurificado con mesitileno (Aldrich) al 0,1 % como patrón interno. Los patrones cromatográficos de 1,8-cineol, p-cimeno y dipenteno se procesaron usando el mismo método de preparación de la muestra. El principal producto p-cimeno se confirmó mediante RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. El rendimiento de p-cimeno se definió como el porcentaje de p-cimeno en la fase hidrófoba completa. La selectividad para p-cimeno se define como el porcentaje de p-cimeno en la fracción no cineol de la fase hidrófoba. A menos que se indique lo contrario, la fracción no cineol de la fase hidrófoba estaba compuesta de los productos que se muestran en el esquema 1. Se encontró que la fase hidrófila era principalmente agua.

65

#### *Análisis de productos gaseosos*

Los análisis de productos gaseosos se realizaron con un CG Shimadzu 8A en línea equipado con una válvula de muestreo Valco con un bucle de muestra de 1 ml. El CG estaba equipado con una columna HAYESEP Q de 12 m y un detector de conductividad térmica (TCD). El CG se calibró con el gas portador mezclado, así como una mezcla de gas calibrador que contenía concentraciones conocidas de hidrógeno, helio, metano, nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono antes de cada procesamiento. El análisis de gases en línea se realizó en el momento de recogida de las muestras líquidas.

#### Caracterización de los catalizadores, productos líquidos y gases

##### Caracterización del catalizador

Los patrones de DRX de los catalizadores de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  impurificada con metal se prepararon mediante la técnica de impregnación húmeda. Todas las muestras de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  impurificada con metal muestran patrones de DRX asociados con el material de soporte, así como el metal de impurificación.

Se midieron las áreas superficiales BET de todos los catalizadores así preparados y de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El área superficial de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue la más alta, mientras que todos los demás catalizadores tenían áreas superficiales más pequeñas. La impurificación con metal de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usando la técnica de impregnación húmeda ha demostrado una pérdida mínima de área superficial.

##### Actividad catalítica

Los productos del proceso de pirólisis se separaron en tres fases: hidrófoba, hidrófila y gaseosa. En todos los experimentos se encontró que la capa hidrófila era predominantemente agua, mientras que la fase hidrófoba contenía generalmente una mezcla de hidrocarburos  $\text{C}_{10}$  tanto aromáticos como no aromáticos, con dipenteno y p-cimeno como los principales productos. Los principales gases producidos fueron hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

#### Ejemplos de ensayos de pirólisis

##### Experimento general de temperatura variable

En un experimento típico de temperatura variable se cargaron 3 g de catalizador en una cesta de rejilla de acero inoxidable, que se colocó en el interior de reactor tubular. El horno se ajustó a una temperatura inicial de 250 °C y se dejó que se estabilizara durante una hora. El cineol se inyectó por delante del precalentador a una velocidad de  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$  con una bomba de jeringa ISCO 500D. El gas portador se alimentó a una velocidad constante de  $150 \text{ ml min}^{-1}$ . Una vez conseguido el equilibrio, se tomaron muestras de gas y se recogieron los productos líquidos. La temperatura del horno se elevó entonces en 50 °C y el procedimiento se repitió hasta que se alcanzó la temperatura final de reacción de 500 °C. En la tabla 2 siguiente se describen otros parámetros experimentales.

Tabla 2: Parámetros experimentales de los ensayos de temperatura variable.

Ejemplo	Catalizadores	Cantidad de oxígeno en el gas portador	Intervalo de temperatura de
1	Perlas de vidrio	0 %	25-500 °C
2	Perlas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no impurificada	0 %	250-500 °C
3	Perlas de Mo- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 %	250-500 °C
4	Perlas de Cr- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 %	250-500 °C
5	Perlas de Fe- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 %	250-500 °C
6	Perlas de Co- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 %	250-500 °C
7	Perlas de Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 %	250-500 °C
8	Perlas de Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 %	250-500 °C
9	Perlas de Ru- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 %	250-500 °C
10	Perlas de vidrio	7,3 %	250-500 °C
11	Perlas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no impurificada	7,3 %	250-500 °C
12	Perlas de Mo- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C
13	Perlas de Cr- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C
14	Perlas de Fe- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C
15	Perlas de Co- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C
16	Perlas de Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C
17	Perlas de Mn- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C
18	Perlas de V- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C
19	Perlas de Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,3 %	250-500 °C

20	Perlas de Ru- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	250-500 °C
21	Perlas de vidrio	14,6 %	250-500 °C
22	Perlas de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no impurificada	14,6 %	250-500 °C
23	Perlas de Mo- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	250-500 °C
24	Perlas de Cr- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	250-500 °C
25	Perlas de Fe- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	250-500 °C
26	Perlas de Co- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	250-500 °C
27	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	250-500 °C
28	Perlas de Ni- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	250-500 °C
29	Perlas de Ru- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	250-500 °C

*Experimento general de temperatura de lecho fijo*

En un experimento típico de temperatura del lecho fijo se cargaron 4 g de catalizador en una cesta de rejilla de acero inoxidable, que se colocó en el interior de reactor tubular. El horno se ajustó de modo que la temperatura del lecho fuera la temperatura necesaria y se dejó que se estabilizara durante una hora. El cineol se inyectó por delante del precalentador a una velocidad de 0,3 ml min<sup>-1</sup> con una bomba de jeringa ISCO 500D. El gas portador se alimentó a una velocidad constante de 150 ml min<sup>-1</sup>. Una vez conseguido el equilibrio, se tomaron muestras de gas y se recogieron los productos líquidos. En la tabla 3 siguiente se describen otros parámetros experimentales.

Tabla 3: Parámetros experimentales de los ensayos de temperatura fija.

Ejemplo	Catalizadores	Cantidad de oxígeno en el gas de alimentación	Duración del experimento (min)	Temperatura
30	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	90	200 °C
31	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	180	220 °C
32	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	180	240 °C
33	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	180	260 °C
34	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	180	280 °C
35	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	180	300 °C
36	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 %	180	250 °C
37	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	180	250 °C
38	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6 %	180	250 °C
39	1 <sup>er</sup> ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	480	250 °C
40	2 <sup>o</sup> ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	480	250 °C
41	3 <sup>er</sup> ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	480	250 °C
42	4 <sup>o</sup> ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	480	250 °C

Para los ejemplos 36-42 se hizo un nuevo lote de perlas de Pd- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un procedimiento ligeramente modificado. En un procedimiento típico se disolvió en agua una cantidad determinada de sal de nitrato de metal y se vertió sobre perlas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saint-Gobain NorPro, EE. UU.) que se habían calentado en un horno al vacío a 90 °C durante toda la noche. La mezcla se agitó en un evaporador rotatorio durante 3 horas y posteriormente se eliminó el agua al vacío. Se recogieron las perlas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnadas en metal resultantes y se secaron en un horno al vacío a 90 °C durante toda la noche. Las perlas recubiertas se transfirieron a continuación a un crisol y se calcinaron en aire a 350 °C durante 12 horas.

*Análisis de la fase hidrófoba*

El cineol permaneció relativamente invariable durante todos los experimentos en los que se usaban perlas de vidrio.

Los datos del análisis de las muestras restantes se presentan a continuación en las tablas 4 a 7.

Tabla 4: Productos principales en la fase hidrófoba de la conversión del cineol sin oxígeno en el gas de alimentación. Ensayos de temperatura variable.

Ejemplo	Catalizador	Temp. del horno (°C)	Temp. del lecho (°C)	p-cimeno (%)	Dipenteno (%)	Cineol (%)
2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	214	6	0	93
		300	212	23	0	76

		350	262	31	0	65
		400	285	47	0	35
		450	357	39	0	20
		500	406	26	0	6
3	Mo- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	199	9	0	51
		300	184	16	0	51
		350	207	14	0	48
		400	274	8	0	34
		450	335	33	0	24
		500	378	56	0	15
4	Cr- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	205	11	0	88
		300	220	18	0	81
		350	250	2	0	83
		400	293	18	0	40
		450	344	23	0	24
		500	394	35	0	13
5	Fe- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	224	0	12	87
		300	228	0	23	76
		350	250	0	56	42
		400	279	0	76	15
		450	325	0	64	4
		500	379	0	0	40
6	Co- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	209	0	0	100
		300	229	0	55	42
		350	267	0	66	26
		400	315	0	71	15
		450	361	0	64	8
		500	411	0	57	7
7	Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	214	57	0	37
		300	231	56	0	42
		350	269	67	0	29
		400	305	77	0	18
		450	347	85	0	11
		500	385	88	0	6
8	Ni- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	208	32	0	67
		300	211	39	0	60
		350	243	58	0	36
		400	292	66	0	21
		450	337	53	17	10
		500	379	28	52	5
9	Ru- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	208	44	0	33
		300	213	40	0	18
		350	256	29	0	8
		400	316	22	0	3
		450	379	27	0	2
		500	430	34	0	1

Tabla 5: Productos principales en la fase hidrófoba de la conversión del cineol con el 7,3 % de oxígeno en el gas de alimentación. Ensayos de temperatura variable.

5

Ejemplo	Catalizador	Temp. del horno (°C)	Temp. del lecho (°C)	p-cimeno (%)	Dipenteno (%)	Cineol (%)
11	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	199	0	0	95
		300	210	46	0	45
		350	248	49	0	46
		400	283	58	0	34
		450	343	60	0	21
		500	393	50	0	10
12	Mo- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	205	9	0	52
		300	250	54	0	18
		350	279	52	0	17

		400	318	52	0	18
		450	356	54	0	22
		500	393	56	0	25
13	Cr- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	200	23	0	42
		300	225	9	0	91
		350	265	14	0	85
		400	307	25	0	71
		450	349	39	0	45
		500	392	47	0	33
14	Fe- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	227	0	61	19
		300	249	0	41	53
		350	282	0	42	54
		400	321	0	45	46
		450	363	0	48	40
		500	408	0	53	35
15	Co- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	233	0	3	97
		300	252	0	4	96
		350	289	0	10	90
		400	323	0	26	71
		450	365	0	44	48
		500	419	0	55	23
16	Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	234	89	0	10
		300	252	91	0	8
		350	293	95	0	5
		400	328	94	0	3
		450	374	68	0	1
		500	425	50	0	2
17	Mn- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	213	0	0	91
		300	215	36	0	45
		350	251	38	0	42
		400	290	50	0	34
		450	339	52	0	21
		500	406	48	0	10
18	V- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	229	10	0	65
		300	232	52	0	4
		350	275	51	3	3
		400	340	49	2	3
		450	401	46	2	5
		500	445	46	1	9
19	Ni- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	198	27	0	72
		300	202	24	0	75
		350	232	45	0	53
		400	281	57	0	36
		450	332	58	0	34
		500	377	59	0	29
20	Ru- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	208	42	0	50
		300	213	45	0	42
		350	256	51	0	29
		400	316	51	0	18
		450	379	36	0	7
		500	430	41	0	4

Tabla 6: Productos principales en la fase hidrófoba de la conversión del cineol con el 14,6 % de oxígeno en el gas de alimentación. Ensayos de temperatura variable.

5

Ejemplo	Catalizador	Temp. del horno (°C)	Temp. del lecho (°C)	p-cimeno (%)	Dipenteno (%)	Cineol (%)
22	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	195	6	0	94
		300	216	18	0	78
		350	252	42	0	54
		400	312	51	0	41

		450	360	51	0	34
		500	397	47	0	24
23	Mo- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	228	32	0	19
		300	266	52	0	25
		350	292	41	0	41
		400	325	38	0	48
		450	358	34	0	53
		500	393	38	0	50
24	Cr- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	224	14	0	83
		300	248	11	0	89
		350	302	23	0	73
		400	346	36	0	49
		450	387	46	0	30
		500	427	55	0	17
25	Fe- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	224	0	4	95
		300	261	0	50	42
		350	286	0	48	44
		400	318	0	51	37
		450	363	0	52	32
		500	406	0	58	25
26	Co- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	228	0	34	63
		300	248	0	26	74
		350	297	0	26	74
		400	344	0	33	63
		450	411	0	47	45
		500	459	0	58	22
27	Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	293	93	0	5
		300	301	94	0	5
		350	317	89	0	5
		400	350	81	0	4
		450	393	50	0	2
		500	440	52	0	1
28	Ni- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	198	18	0	78
		300	206	32	0	67
		350	243	37	0	62
		400	292	45	0	54
		450	342	44	9	30
		500	384	37	29	13
29	Ru- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	214	47	0	38
		300	225	46	0	41
		350	269	49	0	35
		400	335	51	0	26
		450	406	50	0	17
		500	436	46	0	8

Tabla 7: Ensayos de temperatura fija, rendimientos de p-cimeno.

5

Ejemplo	Catalizadores	Cantidad de oxígeno en el gas de alimentación	Rendimiento promedio de p-cimeno (%)	Intervalo de temperatura
30	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	25	200 °C
31	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	27	220 °C
32	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	79	240 °C
33	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	70	260 °C
34	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	65	280 °C
35	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	60	300 °C
36	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 %	99,1	250 °C
37	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	98,6	250 °C
38	Perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.6 %	99,5	250 °C
39	1 <sup>er</sup> ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 %	91	250 °C

40	2º ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ - $Al_2O_3$	7,3 %	89	250 °C
41	3º ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ - $Al_2O_3$	7,3 %	84	250 °C
42	4º ciclo de regen. de las perlas de Pd- $\gamma$ - $Al_2O_3$	7,3 %	77	250 °C

*Análisis de gases*

5 Los datos del análisis de cada muestra se presentan a continuación en las tablas 8 a 10.

Tabla 8: Análisis de gases sin oxígeno en el gas de alimentación

Ejemplo	Catalizador	Temp. del horno (°C)	Temp. del lecho (°C)	Hidrógeno (% en el gas de salida)	Monóxido de carbono (% en el gas de salida)	Dióxido de carbono (% en el gas de salida)
1	Perlas de vidrio	250	226	0	0	0
		300	236	0	0	0
		350	279	0	0	0
		400	328	0	0	0
		450	373	0	0	0
		500	419	0	0	0
2	$\gamma$ - $Al_2O_3$	250	214	0	0	0
		300	212	0	0	0
		350	262	0	0	0
		400	285	0	0	0
		450	357	0	0	0
		500	406	0,8	0	0
3	Mo- $\gamma$ - $Al_2O_3$	250	199	0	0	0
		300	184	0	0	0
		350	207	0	0	0
		400	274	0	0	0
		450	335	2,5	2,9	0
		500	378	9,2	3	0
4	Cr- $\gamma$ - $Al_2O_3$	250	205	0	0	0
		300	220	0	0	0
		350	250	0	0	0
		400	293	0,1	0	0
		450	344	4,7	0	0
		500	394	12,3	0	0
5	Co- $\gamma$ - $Al_2O_3$	250	224	0	0	0
		300	228	0	0	0
		350	250	0	0	0
		400	279	0	0	0
		450	325	0	0	0
		500	379	6,3	1,7	0
6	Fe- $\gamma$ - $Al_2O_3$	250	209	0	0	0
		300	229	0	0	0
		350	267	0	0	0
		400	315	0	0	0
		450	361	0,2	0	0
		500	411	4,6	0	0
7	Pd- $\gamma$ - $Al_2O_3$	250	214	17,8	0	0
		300	231	21,7	0	0
		350	269	28,2	0	0
		400	305	37,6	0	0
		450	347	39,7	0	0

		500	385	40,1	0	0
--	--	-----	-----	------	---	---

Tabla 9: Análisis de gases con el 7,3% de oxígeno en el gas de alimentación

5

Ejemplo	Catalizador	Temp. del horno (°C)	Temp. del lecho (°C)	Hidrógeno (% en el gas de salida)	Monóxido de carbono (% en el gas de salida)	Dióxido de carbono (% en el gas de salida)
10	Perlas de vidrio	250	232	0	0	0
		300	245	0	0	0
		350	283	0	0	0
		400	334	0	0	0
		450	383	0	0	0
		500	432	0	0	0
11	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	199	0	0	0
		300	210	0	0	0
		350	248	0	0	0
		400	283	0	0	0,2
		450	343	0	0	0,6
		500	393	1,3	0	0,9
12	Mo- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	205	0	0	0
		300	250	0	0	0
		350	279	0	0	0,1
		400	318	0,8	0	0,3
		450	356	3,6	0,1	1,2
		500	393	7,8	0,2	1,7
13	Cr- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	200	0	0	0
		300	225	0	0	0
		350	265	0	0	2,0
		400	307	0	0	3,3
		450	349	0	0	4,1
		500	392	1,0	0,8	4,0
14	Fe- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	227	0	0	0
		300	249	0	0	0
		350	282	0	0	2,6
		400	321	0	0	3,6
		450	363	0	0	5,9
		500	408	1,6	0,1	9,6
15	Co- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	233	0	0	0
		300	252	0	0	0
		350	289	0	0	1,3
		400	323	0	0	2,2
		450	365	0	0,1	8,0
		500	419	0,2	0,2	11,0
16	Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	234	21,7	0	0,6
		300	252	27,7	0	0,9
		350	293	30,5	0	1,5
		400	328	30,4	0	3,2
		450	374	23,2	0	5,8
		500	425	15,7	0	10,4

Tabla 10: Análisis de gases con el 7,3 % de oxígeno en el gas de alimentación

10

Ejemplo	Catalizador	Temp. del	Temp. del	Hidrógeno (% en	Monóxido de	Dióxido de
---------	-------------	-----------	-----------	-----------------	-------------	------------

ES 2 523 273 T3

		horno (°C)	lecho (°C)	el gas de salida)	carbono (% en el gas de salida)	carbono (% en el gas de salida)
21	Perlas de vidrio	250	249	0	0	0
		300	251	0	0	0
		350	288	0	0	0
		400	333	0	0	0
		450	384	0	0	0
		500	438	0	0	0
22	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	195	0	0	0
		300	216	0	0	0
		350	252	0	0	0
		400	312	0	0	0,7
		450	360	0	0	1,4
		500	397	0,2	0,1	1,6
23	Mo- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	228	0	0	0
		300	266	0	0	1,0
		350	292	0	0	2,1
		400	325	0,5	0	4,5
		450	358	2,1	0,1	6,9
		500	393	5,9	0,2	4,0
24	Cr- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	224	0	0	0
		300	248	0	0	1,0
		350	302	0	0,1	3,4
		400	346	0,1	0,1	6,4
		450	387	0,9	0,2	6,4
		500	427	5,0	0,4	6,8
25	Fe- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	224	0	0	0
		300	261	0	0	0
		350	286	0	0	4,5
		400	318	0	0,1	5,6
		450	363	0,6	0,1	7,9
		500	406	2,5	0,3	10,1
26	Co- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	228	0	0	0
		300	248	0	0	0
		350	297	0,1	0	0
		400	344	0,1	0,1	5,3
		450	411	0,6	0,2	7,8
		500	459	1,5	0,3	13,5
27	Pd- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	293	21,6	0	4,3
		300	301	27,5	0	5,4
		350	317	28,6	0	7,4
		400	350	25,2	0,1	9,8
		450	393	18,7	0	10,6
		500	440	13,0	0,1	10,2

5 A través de esta memoria descriptiva y las siguientes reivindicaciones, a menos que el contexto exija otra cosa, se entenderá que el término «comprender», y sus variantes como «comprende» y «comprendiendo», implica la inclusión de un número entero especificado o paso o grupo de números enteros, pero no la exclusión de cualquier otro número entero o paso o grupo de números enteros o pasos.

10 La referencia en esta memoria descriptiva a cualquier publicación previa (o información derivada de ella), o a cualquier cuestión conocida, no es y no debe tomarse como un reconocimiento o admisión o cualquier forma de sugerencia de que esa publicación previa (o información derivada de ella) o cuestión conocida forma parte del conocimiento común general en el campo de trabajo al cual se refiere esta memoria descriptiva.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados a partir de 1,8-cineol, comprendiendo el proceso la pirólisis de 1,8-cineol en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre alúmina gamma.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que los compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados son monoterpenoides, preferiblemente monoterpenoides C10.
- 10 3. El proceso según la reivindicación 1, en el que los compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados se seleccionan entre dipenteno y p-cimeno.
- 15 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados se producen en una cantidad de al menos el 70 % en peso, con respecto a la cantidad de 1,8-cineol usada.
- 20 5. El proceso según la reivindicación 4, en el que los compuestos aromáticos y/o cíclicos insaturados se producen en una cantidad de al menos el 80 % en peso, con respecto a la cantidad de 1,8-cineol usada.
- 25 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la pirólisis se realiza a una temperatura que oscila de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C.
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la pirólisis comprende poner en contacto el catalizador de paladio soportado sobre alúmina gamma con 1,8-cineol evaporado.
- 30 8. El proceso según la reivindicación 7, en el que el 1,8-cineol evaporado comprende un gas portador seleccionado entre nitrógeno, argón y oxígeno.
9. El proceso según la reivindicación 7, en el que el 1,8-cineol evaporado comprende un gas portador y la pirólisis se realiza como pirólisis inerte.
- 35 10. El proceso según la reivindicación 9, en el que el gas portador comprende nitrógeno o argón.
11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador de paladio soportado sobre alúmina gamma se prepara sumergiendo un soporte de alúmina gamma en una solución acuosa que comprende sal de paladio, aislando el soporte de alúmina gamma impurificada con paladio a partir de la solución acuosa, y calcinando el producto aislado para obtener el catalizador.
- 40 12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador de paladio soportado sobre alúmina gamma se prepara sumergiendo un soporte de alúmina gamma en una solución acuosa que comprende sal de paladio, evaporando el líquido acuoso a partir de la solución para aislar el soporte de alúmina gamma impurificada con paladio, y calcinando el producto aislado para obtener el catalizador.
- 45 13. El proceso según la reivindicación 11 o 12, en el que el soporte de alúmina gamma tiene un área superficial de más de aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g.
14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador de paladio soportado sobre alúmina gamma comprende de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 % de paladio en una base peso/peso del soporte de alúmina gamma respecto al paladio.