



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 281 299**

② Número de solicitud: 200600834

⑤ Int. Cl.:  
**C07C 67/42** (2006.01)  
**C07C 67/44** (2006.01)  
**C01B 39/00** (2006.01)  
**B01J 29/06** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **15.03.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2007**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.09.2007**

① Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Valencia  
CTT-Edif. I1 y I2 - Camino de Vera, s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
(CSIC)**

② Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;  
Renz, Michael y  
Valencia Valencia, Susana**

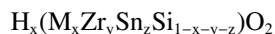
④ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Un procedimiento para la síntesis de ésteres.**

⑥ Resumen:

Un procedimiento para la síntesis de ésteres.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de ésteres caracterizado porque comprende llevar a cabo una reacción de un compuesto orgánico con un agente oxidante en presencia de un catalizador que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



en la que

M es uno o más metales de valencia +3; tal como Al, B Ga, Fe, Cr y Sc

x es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y 2z;

y es una fracción molar de circonio y tiene un valor entre 0,001 y 0,06;

z es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0,0001 y 0,06.

ES 2 281 299 A1

## DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para la síntesis de ésteres.

5 **Campo de la técnica de la invención**

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos de conversión mediante oxidación, de algunos compuestos orgánicos a ésteres, utilizando un catalizador y un oxidante.

10 **Estado de la técnica anterior a la invención**

Los ésteres y lactonas (ésteres cíclicos) tienen múltiples aplicaciones como disolventes, o como lubricantes y como intermedios en la síntesis de antibióticos, esteroides, feromonas, fragancias y monómeros. Una estrategia para la síntesis de ésteres y lactonas consiste en la reacción de Baeyer y Villiger que se conoce desde hace más de un siglo.

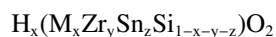
15 En general, esta reacción se lleva a cabo utilizando perácidos orgánicos como agentes oxidantes. El inconveniente de un perácido orgánico como oxidante es que implica costes elevados y grandes medidas de seguridad durante su almacenamiento y manejo, y produce por lo menos una molécula de ácido como producto de desecho. El agua oxigenada acuosa sería un buen agente oxidante ya que es más segura y produce sólo agua como subproducto. Sin embargo, no es suficientemente reactiva y se requiere la interacción de un catalizador. Los complejos solubles que realizan esta tarea han sido estudiados por Strukul (Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 1198) y entre ellos destacan complejos de platino, de renio o de molibdeno.

25 Como catalizadores sólidos e insolubles hay que mencionar las zeolitas. Varios tipos han sido aplicados para esta reacción. En el año 1996 A. Bhaumik y col. usando titanio silicalita como catalizador (Catal. Lett. 1996, 40, 47) podían obtener caprolactona a partir de ciclohexanona con una selectividad de un 45%. J. Fischer y W. F. Hölderich emplearon zeolitas con centros ácidos Brønsted (Appl. Catal. 1999, 180, 435) y consiguieron selectividades de hasta un 70% en la transformación de ciclopentanona a valerolactona. Un gran salto con respecto a la selectividad se consiguió con la incorporación de estaño en la zeolita Beta y en el material mesoporoso con estructura MCM-41 consiguiendo el producto deseado sin la formación de subproductos (Corma, A.; Nemeth, L.; Renz, M.; Moscoso, J.; PCT patent WO 01/81291. Corma, A.; Nemeth, L.; Renz, M.; Valencia, S.; Nature 2001, 412, 423). Los materiales reivindicados en la citada solicitud tienen una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de:  $(M_w Sn_x Ti_y Si_{1-w-x-y-z} Ge_z)O_2$  donde M representa un metal de valencia +3 como por ejemplo el aluminio o el boro y w es una fracción molar del metal y tiene un valor entre 0 y 2x. El valor de x es una fracción molar del estaño y tiene un valor entre 0,001 y 0,1 mientras y es una fracción molar de titanio y tiene un valor de cero a 0,1 y z es la fracción molar del germanio y tiene un valor de cero a 0,08.

La presente invención describe un catalizador sólido para un procedimiento que permite el uso de agua oxigenada como agente oxidante y que proporciona todas las propiedades favorables de los mejores catalizadores arriba mencionadas y además proporciona una actividad más alta.

**Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de ésteres caracterizado porque comprende llevar a cabo una reacción de un compuesto orgánico con un agente oxidante en presencia de un catalizador que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



50 en la que:

M es uno o más metales de valencia +3;

55 x es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y 2z;

y es una fracción molar de circonio y tiene un valor entre 0,001 y 0,06;

z es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0,0001 y 0,06.

60 Según una realización preferente, dicho compuesto orgánico puede estar seleccionado entre cetonas y aldehídos.

De manera preferente dichos aldehídos están seleccionados entre aldehídos aromáticos, aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados y combinaciones de los mismos.

65 Según una realización más preferente, dicho compuesto orgánico es una cetona.

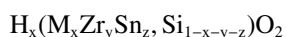
Según otra realización preferente, dicho agente oxidante es agua oxigenada.

## ES 2 281 299 A1

Una realización preferida de la presente invención es una en la que dicho compuesto orgánico es un aldehído seleccionado entre aldehídos aromáticos y  $\alpha,\beta$ -aldehídos y dicho agente oxidante es agua oxigenada.

5 Otra realización preferida de la presente invención es una en la que dicho compuesto orgánico es una cetona y dicho agente oxidante es agua oxigenada.

Una realización particular preferida se refiere a un procedimiento para la síntesis de ésteres caracterizado porque comprende llevar a cabo una reacción de un compuesto orgánico, preferentemente una cetona, con un agente oxidante, preferentemente agua oxigenada, en presencia de un catalizador que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



15 en la que:

M es uno o más metales de valencia +3 seleccionado entre Al, B, Ga, Fe, Cr, Sc y combinaciones de los mismos;

20 x es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y 2z;

y es una fracción molar de circonio y tiene un valor entre 0,001 y 0,06;

z es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0,0001 y 0,06.

25 De manera preferente, dicho compuesto orgánico es una cetona y dicho agente oxidante es agua oxigenada.

Según el procedimiento descrito anteriormente, el Sn y Zr introducen características de acidez Lewis.

30 Este procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C y durante un tiempo de contacto entre 10 minutos y 24 horas.

El proceso implica poner en contacto un compuesto orgánico, preferentemente cetona, con el catalizador descrito anteriormente y con un agente oxidante, preferentemente agua oxigenada, en condiciones de oxidación. Las condiciones de oxidación para el proceso incluyen una temperatura entre 20 y 150°C y un tiempo de contacto entre 10 minutos y 24 horas. Como se ha indicado anteriormente, se utiliza como agente oxidante preferentemente agua oxigenada en una solución en agua del 20% al 70% en peso, preferiblemente una solución del 35% al 50% en peso. Esta reacción puede llevarse a cabo con o sin disolvente. En el caso de que se desee el uso de un disolvente, disolventes preferidos son acetonitrilo, dioxano, dietil éter, metil tertbutil éter, tolueno y alcoholes como metanol, etanol, isopropanol y combinaciones de los mismos. Asimismo, el proceso puede llevarse a cabo o en reactor discontinuo o en un reactor continuo. Cuando se opera en modo discontinuo, el catalizador, la cetona, opcionalmente un disolvente, y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mezclan en un reactor adecuado preferiblemente agitando la mezcla a la temperatura deseada durante un tiempo entre 10 minutos y 24 horas. La relación molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/cetona puede variar entre 3 y 0.1 y preferiblemente entre 1.5 y 0.3. En el modo continuo, el catalizador se puede usar en lecho fijo, lecho ebullente, lecho móvil, o en cualquier otra configuración conocida. Cuando se usa un lecho fijo, la cetona y el agua oxigenada se pueden pasar en dirección de abajo a arriba o de arriba hacia abajo del lecho catalítico. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la cetona se pueden inyectar separadamente o pueden ser mezclados antes, y después inyectados en el reactor.

Independientemente del modo como se introduzcan los reactivos y del tipo de lecho usado, los reactivos fluyen por el reactor con una velocidad espacial entre 0.1 y 20 h<sup>-1</sup> para asegurar el tiempo de contacto adecuado entre los reactivos y el catalizador. Finalmente, independientemente de si se usa el modo discontinuo o un proceso continuo, los productos, los reactivos y algún subproducto formado son separados por métodos bien conocidos en el arte.

55 Tamices moleculares adecuados que pueden usarse como catalizadores en el procedimiento son tamices moleculares correspondientes a la fórmula general anteriormente especificada. Asimismo, pueden emplearse tamices moleculares que corresponden a dicha fórmula general y que presentan el difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

Estos tamices moleculares correspondientes a una zeolita Beta tienen una estructura tridimensional microporosa con por lo menos unidades tetraédricas de silicio, y desde el punto de vista cristalográfico tienen un sistema regular de poros.

La presente invención también se refiere a un método para usar un tamiz molecular que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



## ES 2 281 299 A1

en la que:

M es uno o más metales de valencia +3;

5 x es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y 2z;

y es una fracción molar de circonio y tiene un valor entre 0,001 y 0,06;

10 z es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0,0001 y 0,06;

en cuyo método dicho tamiz molecular se usa como catalizador en una reacción de conversión de un compuesto orgánico en presencia de un agente oxidante para la obtención de ésteres como producto de la reacción. Las condiciones del procedimiento y los tamices moleculares específicos que se usan de acuerdo con este método, pueden ser los anteriormente descritos en relación con las características del procedimiento de la presente invención.

15 La presente invención también se refiere de manera preferente a un método para usar un tamiz molecular que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



en la que:

25 M es uno o más metales de valencia +3; preferentemente Al, B, Ga, Fe, Cr, Sc o combinación de ellos,

x es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y 2z;

y es una fracción molar de circonio y tiene un valor entre 0,001 y 0,06;

30 z es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0,0001 y 0,06;

en cuyo método dicho tamiz molecular se usa como catalizador en una reacción de conversión de una cetona o un aldehído en presencia de agua oxigenada, para obtener un éster como producto de reacción. Las condiciones del procedimiento y los tamices moleculares específicos que se usan de acuerdo con este método, pueden ser los anteriormente descritos en relación con las características del procedimiento de la presente invención.

35 En una realización particular, dicho tamiz molecular se caracteriza por tener poros de un diámetro de al menos 0,52 nm.

40 Los tamices moleculares que pueden emplearse de acuerdo con la presente invención pueden prepararse mediante un proceso de cristalización hidrotérmico en el que una mezcla de reacción se prepara combinando las fuentes de circonio, de estaño, de silicio, un agente orgánico director de estructura, opcionalmente un metal de valencia +3 y agua. Las fuentes de silicio incluyen, aunque no son limitantes, la sílice coloidal, la sílice amorfa, la sílice pirogénica, gel de sílice y tetraalquilortosilicato. Las fuentes de aluminio incluyen, aunque no son limitantes, halogenuros de aluminio, los alcóxidos del aluminio, los óxidos del aluminio, el aluminio metálico, aluminatos alcalinos, aluminatos alcalinotérreos y otros sales de aluminio. Las fuentes de estaño incluyen los halogenuros del estaño, los alcóxidos de estaño, los óxidos de estaño, el estaño metálico, estannatos alcalinos, estannatos alcalinotérreos y a los compuestos organometálicos de estaño, sin ser estos ejemplos limitantes. Una fuente preferida es el tetracloruro de estaño. Los ejemplos de alcóxidos de estaño incluyen butóxido de estaño, etóxido de estaño y propóxido de estaño. Las fuentes de circonio incluyen los halogenuros del circonio, los alcóxidos de circonio, los óxidos de circonio, el circonio metálico, circonatos alcalinos, circonatos alcalinotérreos y a los compuestos organometálicos de circonio, sin ser estos ejemplos limitantes. Una fuente preferida es el tetracloruro de circonio. Los ejemplos de alcóxidos de circonio incluyen butóxido de circonio, etóxido de circonio y propóxido de circonio. Los agentes orgánicos directores de estructura incluyen iones de tetraalquilamonio tal como el ion de tetraetilamonio, compuestos aza-policíclicos tal como 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano; iones de dialquil-dibencilamonio tal como el ion de dimetil-dibencilamonio e iones de bis-piperidinio tal como el ion de 4,4'-trimetilen-bis-(N-bencil-N-metilpiperidinio), sin ser éstos limitantes. Estos iones se pueden emplear como hidróxidos o halogenuros.

60 Como agentes movilizantes de las especies precursoras se usan iones hidroxilo o iones fluoruro. La síntesis se lleva a cabo en un sistema hidrotermal a temperaturas entre 120 y 195°C y durante tiempos entre 12 horas y 40 días. Una vez cristalizado el material, se separan los sólidos de los líquidos mediante filtración o centrifugación y se lavan con agua hasta pH alrededor de 9. Finalmente el sólido seco se calcina en aire o en N<sub>2</sub> seguido por aire a temperaturas entre 400 y 1000°C con el fin de eliminar las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de los poros.

65 Un tamiz molecular preferido en esta memoria corresponde al de la zeolita Beta y a sus posibles polimorfos individuales o combinaciones de los mismos. En el caso de la zeolita Beta, el difractograma de rayos X presenta al menos los picos e intensidades presentados en la Tabla A. Las intensidades presentadas en la Tabla A son intensidades relativas que se obtienen relacionando la intensidad de cada pico (I) con la de la línea más fuerte (I<sub>0</sub>). La intensidad se

## ES 2 281 299 A1

calcula mediante la ecuación  $100 \times I/I_0$  y viene representada por mf, f, m y d, donde éstos se definen como: mf = 80 - 100; f = 60 - 80; m = 15 - 60 y d = 0 - 15.

TABLA A

5

$2\Theta$	$d$ (Å)	Intensidad Relativa
7.22	12.23	m
7.76	11.38	f
21.54	4.12	m
22.57	3.94	mf
22.96	3.87	d
25.45	3.50	d
27.00	3.30	d
29.00	3.08	d
29.65	3.01	m
30.60	2.92	d

10

15

20

25

30

La zeolita sintetizada se activa para reacciones catalíticas, generalmente por calcinación a una temperatura entre 300°C y 1000°C durante un tiempo generalmente entre 1 y 20 horas. Como se ha dicho, los tamices moleculares descritos anteriormente tienen una actividad muy buena como catalizadores para la obtención de ésteres, y en particular para la oxidación de cetonas a ésteres.

35

### Realizaciones de la invención

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar características relacionadas con la invención.

40

### Ejemplos

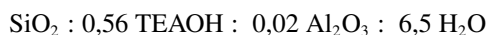
#### Ejemplo 1

*Preparación de semillas de zeolita beta usadas para la obtención de zeolitas Beta con Sn y/o Zr*

45

En un reactor se disolvieron 1.85 gramos de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en 4.33 gramos de agua. A esta solución se añadieron 45.24 gramos de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) (solución acuosa con 35% en peso). Después, se añadieron 40 gramos de tetraetilortosilicato (TEOS) y se agitó la mezcla hasta que el etanol formado por la hidrólisis del TEOS se había evaporado. La composición final del gel fue la siguiente:

50



55

La solución obtenida fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon®, calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 3 días con agitación. El producto fue recuperado por centrifugación, lavado con agua destilada y secado a 100°C. El producto mostró la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad superior al 90%.

60

La muestra de la zeolita beta del párrafo anterior fue desaluminada tratando 1 gramo de la zeolita con 60 gramos de  $\text{HNO}_3$  (60% en peso) a 80°C durante 24 horas. El sólido fue recuperado por filtración, lavado con agua y secado a 100°C. La cristalinidad de este producto fue de un 70% y la relación Si/Al fue determinada por análisis elemental y fue mayor de 2000.

#### Ejemplo 2

65

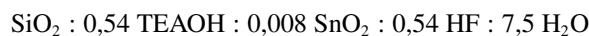
*Síntesis de un silicato de estaño con la estructura de una zeolita beta*

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 32.99 gramos de TEAOH (35% en peso). A continuación se añadió una solución de 0.43 gramos de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (98%) en 2.75 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta

## ES 2 281 299 A1

evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A la disolución obtenida se añadió 3.27 gramos de ácido fluorhídrico (48% en peso) y se obtuvo una pasta viscosa. Finalmente, se añadió una suspensión de 0.36 gramos de semillas desaluminadas de zeolita beta, preparadas según el Ejemplo 1, en 2 gramos de agua. La composición final del gel viene representada por la fórmula siguiente:

5



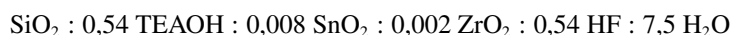
10 La pasta fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon®, calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 18 días con agitación. Transcurrido este tiempo, se recuperó el producto por filtración. Por medio de la difracción de rayos X se demostró que el producto tenía la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad cercana a un 90%. El análisis elemental dio un contenido en estaño de 1.8% en peso. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra A.

### 15 Ejemplo 3

*Síntesis de un silicato de estaño y de circonio con la estructura de una zeolita beta*

20 En un reactor se mezclaron 20 gramos de TEOS y 20.03 gramos de TEAOH (35% en peso). A continuación se añadió una solución de 0.28 gramos de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  (98%) en 4 gramos de agua y otra solución de 0.06 gramos de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (98%) en 2 gramos de agua. La mezcla se agitó hasta evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A la disolución obtenida se añadió 2.18 gramos de ácido fluorhídrico (48% en peso) y se obtuvo una pasta viscosa. Finalmente, se añadió una suspensión de 0.25 gramos de semillas desaluminadas de zeolita beta, preparadas según el Ejemplo 1, en 2 gramos de agua. La composición final del gel viene representada por la fórmula siguiente:

25



30 La pasta fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon®, calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 20 días con agitación. Transcurrido este tiempo, se recuperó el producto por filtración. Por medio de la difracción de rayos X se demostró que el producto tenía la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad superior a un 90%. El análisis elemental dio un contenido en estaño de 1.8% en peso y un contenido en circonio de 0.3% en peso. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra B.

35

### Ejemplo 4

40 Las muestras A y B se emplearon como catalizadores en la oxidación selectiva de adamantanona. En un matraz, se añadieron 50 mg de catalizador a una solución de 0.5 g de cetona, 0.5 g de agua oxigenada acuosa (35% en peso) en pequeño exceso (1.5 equivalentes) y dioxano (3.0 g) como disolvente. Se calentó el matraz a 90°C y después de 30 minutos se determinó la conversión y la selectividad al éster correspondiente. Las actividades y selectividades obtenidas se presentan en la Tabla 1.

45

TABLA 1

*Oxidación de adamantanona con los catalizadores A y B después de 30 minutos*

50

	catalizador				
	Zr [%]	Sn [%]	conv. [%]	Selectividad Éster	
55	A	0	1.8	20.0 ± 1.8	100
60	B	0.3	1.8	22.6 ± 0.3	100

60

65

## ES 2 281 299 A1

### Ejemplo 5

Las muestras A y B se emplearon como catalizadores en la oxidación selectiva de adamantanona siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 4. La duración de la reacción fue de 45 minutos. Las actividades y selectividades obtenidas se presentan en la Tabla 2.

TABLA 2

*Oxidación de adamantanona con los catalizadores A y B después de 45 minutos*

catalizador		Zr [%]	Sn [%]	conv. [%]	Selectividad Éster
A	0	1.8	29.8 ± 0.6	100	
B	0.3	1.8	32.6 ± 1.2	100	

### Ejemplo 6

Las muestras A y B se emplearon como catalizadores en la oxidación selectiva de adamantanona siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 4. La duración de la reacción fue de 60 minutos. Las actividades y selectividades obtenidas se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3

*Oxidación de adamantanona con los catalizadores A y B después de 60 minutos*

catalizador		Zr [%]	Sn [%]	conv. [%]	selectividad éster
A	0	1.8	34.4 ± 1.6	100	
B	0.3	1.8	37.9 ± 1.3	100	

### Ejemplo 7

Las muestras A y B se emplearon como catalizadores en la oxidación selectiva de adamantanona siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 4. La duración de la reacción fue de 120 minutos. Las actividades y selectividades obtenidas se presentan en la Tabla 4.

TABLA 4

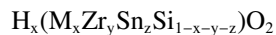
*Oxidación de adamantanona con los catalizadores A y B después de 120 minutos*

catalizador		Zr [%]	Sn [%]	conv. [%]	selectividad éster
A	0	1.8	52.3 ± 2.3	100	
B	0.3	1.8	56.8 ± 1.0	100	

# ES 2 281 299 A1

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de ésteres **caracterizado** porque comprende llevar a cabo una reacción de un compuesto orgánico con un agente oxidante en presencia de un catalizador que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



10 donde

M es uno o más metales de valencia +3;

x es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y 2z;

y es una fracción molar de circonio y tiene un valor entre 0,001 y 0,06;

z es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0,0001 y 0,06.

20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho compuesto orgánico está seleccionado entre cetona y aldehído.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho compuesto orgánico es una cetona.

25 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho compuesto orgánico es un aldehído seleccionado entre aldehídos aromáticos, aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados y combinaciones de los mismos.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho agente oxidante es agua oxigenada.

30 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho compuesto orgánico es una cetona y dicho agente oxidante es agua oxigenada.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho compuesto orgánico es un aldehído seleccionado entre aldehídos aromáticos y aldehídos  $\alpha\beta$ -insaturados y dicho agente oxidante es agua oxigenada.

35 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque M está seleccionado entre Al, B Ga, Fe, Cr, Sc y combinaciones de los mismos.

40 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poro del tamiz molecular tiene un diámetro de al menos 0,52 nm.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular tiene una estructura cristalina con un difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

45 11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C y durante un tiempo de contacto entre 10 minutos y 24 horas.

12. Un procedimiento según una la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva acabo a una relación molar de agente oxidante a compuesto orgánico entre 0,1 y 3.

50 13. Un procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una relación molar de agua oxigenada a cetona entre 0,1 y 3.

14. Un procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque se lleva acabo a una relación molar de agua oxigenada a cetona entre 1,5 y 0,3.

15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el agua oxigenada se encuentra en una solución en agua del 20% al 70% en peso.

60 16. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el agua oxigenada se encuentra en una solución en agua del 35% al 50% en peso.

17. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende el uso de un disolvente.

65 18. Un procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque dicho disolvente está seleccionado entre acetonitrilo, dioxano, dietil éter, metil tertbutil éter, tolueno, metano, etanol, isopropanol y mezclas de los mismos.





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 281 299

② Nº de solicitud: 200600834

③ Fecha de presentación de la solicitud: **15.03.2006**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2192991 B1 (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA & CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 16.02.2005, todo el documento.	1-18
A	US 6673950 B1 (TELES, J.H. et al.) 06.01.2004, todo el documento.	1-18
A	ES 2178910 B1 (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA & CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 16.12.2003, todo el documento.	1-18
A	US 5246688 A (FAUST, A.C. et al.) 21.09.1993, columna 8, líneas 24-33.	1-18

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

23.07.2007

Examinador

G. Esteban García

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C 67/42** (2006.01)

**C07C 67/44** (2006.01)

*C01B 39/00* (2006.01)

*B01J 29/06* (2006.01)