



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 362 970**

② Número de solicitud: 200931260

⑤ Int. Cl.:
C07C 47/34 (2006.01)
C07C 45/58 (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **23.12.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
18.07.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica de Valencia (Titular al 50 %)

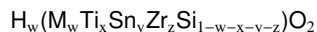
⑦ Inventor/es: **Renz, Michael;**
Corma Canós, Avelino y
Torre Alfaro, Olalla de la

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Producción de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno.**

⑤ Resumen:

Producción de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno. La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno que comprende al menos poner en contacto dicho epóxido con un catalizador microporoso y cristalino con poros con un diámetro de al menos 0.52 nm que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



donde

M es al menos un metal de valencia +3 seleccionado entre Al, B Ga, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos;

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

x es una fracción molar de titanio y tiene un valor entre 0 y 0.06;

y es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0 y 0.06;

z es una fracción molar de zirconio y tiene un valor entre 0 y 0.06

y donde al menos uno de los tres valores "x", "y" o "z" es diferente de cero.

En la presente invención se prefiere que el catalizador microporoso y cristalino tenga poros de al menos 0,52 nm y una estructura cristalina con un difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

ES 2 362 970 A1

DESCRIPCIÓN

Producción de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno.

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos para la conversión de epóxidos mediante transposición utilizando un catalizador sólido.

10 **Estado del arte anterior a la invención**

Mirtanal es un mono-terpeno natural que se encuentra en diferentes plantas. Por ejemplo, se ha encontrado un 25% de mirtanal en las raíces de *Guem urbanum* (Deut. Apotheker Zeit. 1995, 135, 32-44) que es una planta que se empleó ya en la antigüedad en la medicina. Se ha encontrado mirtanal en las raíces de *Paeonia* griega que tiene actividad antimicrobial y que se usaba en la antigüedad para limpiar heridas. También ha sido detectado en trazas en el aceite "iranian damask rose oil" (Anal. Chim. Acta 2008, 623, 11-21). Hasta el presente no se puede hallar ningún procedimiento para aislar mirtanal directamente de biomasa.

Sin embargo, se puede obtener mirtanal por transposición del epóxido de β -pineno. El epóxido de β -pineno es fácilmente accesible por epoxidación y el sustrato de esta epoxidación, el β -pineno, se obtiene a un precio económico a partir de biomasa ya que forma parte del aguarrás procedente de la resina de los pinos y se puede separar por simple destilación (H. Suburg, J. Panten, Common Fragrance and Flavor Materials, Wiley-VCH, 5ª edición, Weinheim, 2006). La reacción de epoxidación de β -pineno está bien documentada en la literatura. Por ejemplo, se puede obtener el epóxido correspondiente con agua oxigenada en presencia de un catalizador (J. Catal. 2008, 256, 154-158) o con perácidos orgánicos como por ejemplo el ácido meta-cloroperbenzoico (Synth. Comm. 2007, 37, 3529-3539). Dichos perácidos se pueden formar *in-situ* a partir de un aldehído y oxígeno (Catal. Lett. 2007, 113, 155-159). Estas referencias son solamente unos ejemplos de una larga lista de epoxidaciones de β -pineno que se pueden encontrar en la literatura, sin contar con los métodos de epoxidación selectivos que no se ha aplicado al sustrato y que darían un buen resultado con alta probabilidad. En conclusión, el epóxido de β -pineno se puede obtener fácilmente y a un precio económico para la producción de compuestos químicos destinados a la industria de Química Fina.

El epóxido de β -pineno es una molécula tensa por su estructura bicíclica adicional al anillo de tres átomos del epóxido. La tensión de la molécula se puede relajar de varias maneras en una transposición y mirtanal no es el único producto que puede formarse. Otros posibles productos de la transposición son el mirtenol y el alcohol perilífico y a partir de este último se pueden obtener productos secundarios por isomerización de sus dobles enlaces. Estos productos alternativos de la transposición dificultan el desarrollo de un proceso económico ya que el catalizador tiene que ser muy selectivo para evitar productos no deseados.

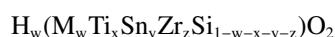
Las transposiciones del epóxido de β -pineno a mirtanal se pueden dividir en dos grupos, las que se realizan en presencia de un catalizador soluble y las que se realizan en presencia de un catalizador insoluble. Como catalizador soluble se emplea ácido *para*-toluensulfónico obteniéndose una mezcla de productos con un contenido de mirtanal de un 17% (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994, 1419-1422). Se ha descrito un procedimiento de una reacción en cascada, incluyendo la epoxidación del β -pineno y la transposición del epóxido correspondiente, en presencia de un catalizador de manganeso para dar mirtanal con un rendimiento máximo de un 30% y con una selectividad de un 54% (Catal. Lett. 1996, 42, 213-215).

Ya en el año 1959 Kergomard y Philibert obtuvieron mirtanal a partir del epóxido de β -pineno con un rendimiento de un 44% simplemente poniéndolo a reflujo en presencia de alúmina (Bull. Soc. Chim. Fr. 1959, 1381-1385). Si se modifica la alúmina con hidróxido sódico la selectividad hacia el mirtanal baja a un 6% solamente (Tetrahedron 1977, 33, 2955-1957). La modificación de la alúmina con tierras raras da en los mejores casos una selectividad al rededor de un 50% como para Y_2O_3 y Eu_2O_3 (Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995, 68, 89-94). Una mejora considerable se consigue utilizando como catalizador un material con estaño incorporado en un silicato amorfo con una estructura mesoporosa con canales de 35 Å (Top. Catal. 2009, 52, 1182-1189). Así la selectividad a mirtanal fue de un 82% a conversión completa en el primer ciclo catalítico y bajó a un 76% a conversión completa en el cuarto reuso. Si se emplea otros silicatos análogos con otros metales como titanio o zirconio la selectividad a mirtanal baja a un 49% y un 35%, respectivamente. Además, en el caso del zirconio la conversión fue sólo de un 45%.

En resumen, hasta el presente el mejor catalizador para la conversión del epóxido de β -pineno a mirtanal es un silicato con estaño amorfo ordenado que puede ser reciclado varias veces con un ligero descenso en la selectividad.

60 **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno que comprende al menos poner en contacto dicho epóxido con un catalizador microporoso y cristalino con poros con un diámetro de al menos 0.52 nm que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



ES 2 362 970 A1

donde

- 5 M es al menos un metal de valencia +3 seleccionado entre Al, B Ga, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos;
w es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y $2(x+y+z)$;
10 x es una fracción molar de titanio y tiene un valor entre 0 y 0.06;
y es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0 y 0.06;
z es una fracción molar de zirconio y tiene un valor entre 0 y 0.06;
15 y donde al menos uno de los tres valores “x”, “y” o “z” es diferente de cero.

20 La presente invención garantiza la obtención del producto mirtanal con alta selectividad lo que no se ha conseguido hasta el presente con otros catalizadores sólidos o solubles. Cabe destacar que otros catalizadores con la misma fórmula empírica y con estructura amorfa no proporcionan una selectividad tan alta como la descrita en la presente invención ni tampoco materiales cristalinos con otra fórmula empírica.

25 De manera preferente, el catalizador microporoso y cristalino tiene poros de al menos 0,52 nm y tiene una estructura cristalina con un difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

Según una realización particular, en la fórmula del catalizador en forma calcinada y deshidratada “x” tiene un valor entre 0.002 y 0.06, “y” tiene un valor entre 0 y 0.06 y “z” tiene un valor entre 0 y 0.06.

30 Según otra realización particular, en la fórmula del catalizador en forma calcinada y deshidratada “y” tiene un valor entre 0.002 y 0.06, “x” tiene un valor entre 0 y 0.06 y “z” tiene un valor entre 0 y 0.06.

Según una realización particular, en la fórmula del catalizador en forma calcinada y deshidratada “z” tiene un valor entre 0.002 y 0.006, “x” tiene un valor entre 0 y 0.06 e “y” tiene un valor entre 0 y 0.06.

35 Según otra realización particular, la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal esta caracterizado por que se lleva a cabo en presencia de un disolvente.

40 Además, según la presente invención, el disolvente se puede seleccionar del grupo de acetonitrilo, dioxano, nitrometano, dietil éter, metil tert.-butil éter, tolueno, metanol, etanol, isopropanol y mezclas de los mismos. De manera preferente dicho disolvente es acetonitrilo.

Según otra realización particular, el epóxido se encuentra en una solución del 10% al 90% en peso, más preferentemente del 10% al 50% en peso.

45 Además de manera preferente, la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C, más preferentemente entre 40°C y 120°C y durante un tiempo de contacto que puede estar entre 5 minutos y 24 horas, y más preferentemente entre 10 minutos y 15 horas.

50 Asimismo, el proceso puede llevarse a cabo en un reactor discontinuo o en un reactor continuo. En el modo continuo, el catalizador se puede usar en lecho fijo, lecho ebullente, lecho móvil, o en cualquier otra configuración conocida.

55 Los catalizadores cristalinos y microporosos 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 zirconio, de estaño, de titanio, 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 de aluminio, los óxidos del aluminio, el aluminio metálico, aluminatos alcalinos, aluminatos alcalinotérreos y otras sales de aluminio. Las fuentes de zirconio incluyen los halogenuros del zirconio, halogenuros de zirconoilo, los alcóxidos de zirconio, los óxidos de zirconio, el zirconio metálico, zirconatos alcalinos, zirconatos alcalinotérreos y a los compuestos organometálicos de zirconio, sin ser estos ejemplos limitantes.

65 Una fuente preferida es el tetracloruro de zirconio y el cloruro de zirconoilo. Los ejemplos de alcóxidos de zirconio incluyen butóxido de zirconio, etóxido de zirconio y propóxido de zirconio. Las fuentes de estaño incluyen los halogenuros del estaño, los alcóxidos de estaño, los óxidos de estaño, el estaño metálico, estanatos alcalinos, estanatos alcalinotérreos y los compuestos organometálicos de estaño, sin ser estos ejemplos limitantes. Una fuente preferida

ES 2 362 970 A1

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 titanio incluyen los halogenuros de titanio, los alcóxidos de titanio, los óxidos de titanio, el titanio metálico, titanatos alcalinos, titanatos alcalinotérreos y a los compuestos organometálicos de titanio, sin ser estos ejemplos limitantes. Una fuente preferida es el tetraisopropóxido de titanio. Los ejemplos de alcóxidos de titanio incluyen butóxido de titanio, etóxido de titanio y propóxido de titanio. 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.

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 N₂ 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.

Una estructura de tamiz molecular preferido en la presente invención corresponde a la 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 (I₀). La intensidad se calcula mediante la ecuación $100 \times I/I_0$ y viene representada por mf, f, m y d, donde éstos se definen como: f = 80-100, m = 20-80 y d = 0-20.

TABLA A

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

ES 2 362 970 A1

Por lo tanto, según una realización preferente el catalizador tiene poros con un diámetro de al menos 0.52 nm y con una estructura cristalina con un difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

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 catalizadores cristalinos y microporosos descritos anteriormente tienen una actividad muy buena y una selectividad muy alta como catalizadores para la obtención de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15

Descripción de las figuras

Figura 1. Patrón de difracción de rayos X en polvo de la muestra A.

20

Figura 2. Patrón de difracción de rayos X en polvo de la muestra I.

Figura 3. Patrón de difracción de rayos X en polvo de la muestra J.

25 Realizaciones de la invención

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar características relacionadas con la invención.

30 Ejemplos

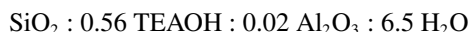
Ejemplo 1

Preparación de semillas de zeolita beta usadas para la obtención de zeolitas Beta con metales

35

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 45.2 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:

40



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%.

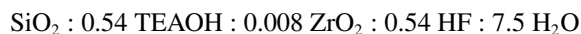
La muestra de la zeolita beta del párrafo anterior fue desaluminada tratando 1 gramo de la zeolita con 60 gramos de HNO_3 (60% en peso) a 80°C durante 24 horas. El sólido fue recuperado por filtración, lavado con agua y secado a 100°C. La cristalinidad de este producto fue de un 70% y la relación Si/Al fue determinada por análisis elemental y fue mayor de 2000.

55 Ejemplo 2

Síntesis de un silicato de zirconio con la estructura de una zeolita beta

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 33.0 gramos de TEAOH (35% en peso). A continuación se añadió una solución de 0.39 gramos de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (98%) en 2.75 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta 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:

65



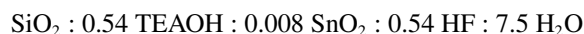
ES 2 362 970 A1

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 14 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 100%. La Figura 1 demuestra un ejemplo de un patrón de difracción de rayos X en polvo de la estructura cristalina calcinada. El análisis elemental de dos muestras dio una relación de silicio/zirconio de 130 y de 116. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Estos productos se denominó muestra A (ref. 130) y muestra B (ref. 116). (ver Figura 1).

10 Ejemplo 3

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

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 33.0 gramos de TEAOH (35% en peso). A continuación se añadió una solución de 0.43 gramos de SnCl₄ * 5 H₂O (98%) en 2.75 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta 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:

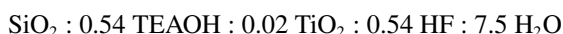


La pasta fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon®, calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 18 días con agitación. Transcurrido este tiempo, se recuperó el producto por filtración. Por medio de la difracción de rayos X se demostró que el producto tenía la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad cercana a un 95%. El análisis elemental dio una relación silicio/estaño de 130. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra C.

30 Ejemplo 4

Síntesis de un silicato de titanio con la estructura de una zeolita beta

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 0.66 gramos de Ti(OEt)₄ (99%). A continuación se añadió una solución de 33.0 gramos de TEAOH (35% en peso) y 3 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta 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:

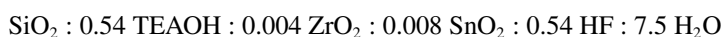


La pasta fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon®, calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 7 días con agitación. Transcurrido este tiempo, se recuperó el producto por filtración. Por medio de la difracción de rayos X se demostró que el producto tenía la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad cercana a un 100%. El análisis elemental dio una relación silicio/titanio de 132. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra D.

50 Ejemplo 5

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

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 33.0 gramos de TEAOH (35% en peso). A continuación se añadió una solución de 0.19 gramos de ZrOCl₂ * 8 H₂O (98%) en 2.75 gramos de agua y una solución de 0.43 gramos de SnCl₄ * 5 H₂O (98%) en 2.75 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta 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:



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 30 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

ES 2 362 970 A1

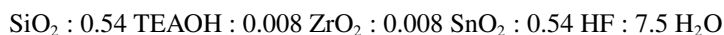
beta con una cristalinidad cercana a un 90%. El análisis elemental dio una relación de silicio/zirconio de 249 y una relación de silicio/estaño de 114. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra E.

5

Ejemplo 6

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

10 En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 33.0 gramos de TEAOH (35% en peso). A continuación se añadió una solución de 0.39 gramos de $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ (98%) en 2.75 gramos de agua y una solución de 0.43 gramos de $SnCl_4 \cdot 5 H_2O$ (98%) en 2.75 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta 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:



20

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 30 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 95%. El análisis elemental dio una relación de silicio/zirconio de 198 y una relación de silicio/estaño de 96. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra F.

25

Ejemplo 7

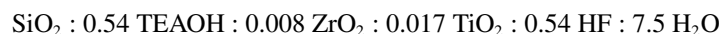
30

Síntesis de un silicato de titanio y de zirconio con la estructura de una zeolita beta

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 0.55 gramos de $Ti(OEt)_4$ (99%). A continuación se añadió una solución de 33.0 gramos de TEAOH (35% en peso) y 3 gramos de agua y una solución de 0.39 gramos de $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ (98%) en 2.75 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta 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:

35

40



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 30 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 100%. El análisis elemental dio una relación de silicio/zirconio de 127 y una relación de silicio/titanio de 144. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra G.

45

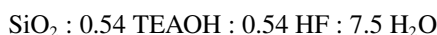
50

Ejemplo 8

Síntesis de un silicato con la estructura de una zeolita beta

55 En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 33.0 gramos de TEAOH (35% en peso). A continuación se agitó la mezcla hasta 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:

60



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 5 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 100%. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. Este producto se denominó muestra H.

65

ES 2 362 970 A1

Ejemplo 9

Síntesis de un silicato de zirconio con la estructura no cristalina mesoporosa ordenada

5 A 5.48 g de C₁₆ TMABr se adicionaron 36.6 g de agua Milli-Q y 9.46 g de TMAOH (25% en agua). La mezcla resultante se calentó a 40°C durante unos minutos para la completa disolución del surfactante, se adicionaron 0.32 gramos de ZrOCl₂ * 8 H₂O y se agitó la mezcla de síntesis con un agitador mecánico durante 5 min a 250 revoluciones por minuto. Por último, se adicionaron 6 g de Aerosil 200, manteniendo la agitación durante 1 h. La composición final del gel viene representada por la fórmula siguiente:

10



15

El gel resultante se introdujo en autoclave de acero inoxidable con funda interior de Teflon® y se calentó a 135°C durante 24 h. Se recuperó el sólido mediante filtración y se lavó con abundante agua desionizada y se secó a 60°C durante una noche. El material obtenido presentó estructura MCM-41 tal y como se puede ver en la Figura 2. Se eliminó la materia orgánica por calcinación a 540°C en flujo de nitrógeno y en aire seco. La muestra calcinada tenía un contenido de 1% ZrO₂, una área (BET) de 1050 m²/g, un volumen de poro de 0.74 cm³/g y un diámetro de poro de 35 Å. Este producto se denominó muestra I. (ver Figura 2).

20

Ejemplo 10

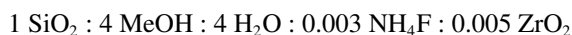
Síntesis de un silicato de zirconio con la estructura no cristalina no ordenada

25

A una disolución formada por 2 g de tetrametilortosilicato (TMOS), 0.021 g de cloruro de zirconilo (ZrOCl₂) y 1.68 g de metanol, se añadió otra disolución acuosa formada por 0.0015 g de NH₄F disuelto en 0.95 g de agua MilliQ. La adición se realizó a temperatura ambiente, con agitación constante y gota a gota. La mezcla se dejó en agitación constante hasta la aparición súbita de un espeso gel a los pocos minutos de la adición del NH₄F.

30

La composición molar del gel preparado es la siguiente:



35

Con posterioridad, el gel formado se dejó envejecer durante 24 horas en un baño de agua a 36°C. Finalmente, se secó el gel en una estufa a 150°C durante 24 horas, obteniéndose 0.80 g de sólido. El análisis elemental dio un contenido en zirconio de 0,7% en peso. El producto fue calcinado a 500°C durante 3 horas. Este producto se denominó muestra J y se demuestra su patrón de difracción de rayos X en polvo en la Figura 3.

40

Ejemplo 11

Uso del catalizador A en la transposición del epóxido de β-pineno a mirtanal

45

Se disolvió 600 mg del epóxido de β-pineno en 3.0 g de disolvente. Se añadió 50 mg del material A y se agitó la mezcla a 80°C durante dos horas. Se analizó la mezcla de productos mediante cromatografía de gases en un equipo Varian 3900 GC equipado con una columna Carbowax (longitud 15 m, diámetro interior 0.32 mm y espesor de película de 0.25 μm). Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

50

Mirtanal se identificó por espectroscopia de masas acoplada a un equipo de cromatografía de gases en el producto crudo de la reacción y por espectroscopia RMN después de una concentración por destilación: MS *m/z* (%): 152(2) [M]⁺, 29(47), 39(58), 41(100), 67(91), 69(80), 81(70), 82(63), 83(37), 123(54); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 204.0, 49.0, 40.5, 40.2, 39.4, 26.2, 23.9, 23.5, 20.4, 12.9.

55

60

65

ES 2 362 970 A1

TABLA 1

tiempo de reacción conversión selectividad a mirtanal

5

| entrada | disolvente | [h] | [%] | [%] |
|---------|--------------|-----|-----|-----|
| 1 | acetonitrilo | 2.0 | 98 | 94 |
| 2 | tolueno | 1.0 | 97 | 89 |
| 3 | nitrometano | 0.5 | >98 | 87 |
| 4 | 1,4-dioxano | 0.5 | >98 | 90 |

10

15

20

Ejemplo 12

25 *Uso repetido del catalizador A en la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal*

Se disolvía 6.00 g del epóxido de β -pineno en 30 g de acetonitrilo. Se añadía 500 mg del material A y se agitaba la mezcla a 80°C durante dos horas. Se recuperaba el catalizador por filtración y se reactivaba por calcinación durante 3 h a 580°C. En el uso siguiente se escalaba todas las cantidades de los reactivos según la cantidad de catalizador disponible. El análisis de las mezclas de productos se realizaba como descrito en ejemplo 11. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

30

TABLA 2

conversión selectividad al mirtanal

35

| entrada | ciclo de reciclaje | [%] | [%] |
|---------|--------------------|-----|-----|
| 1 | | 97 | 92 |
| 2 | 1 | >98 | 94 |
| 3 | 2 | >98 | 93 |
| 4 | 3 | 98 | 91 |
| 5 | 4 | >98 | 93 |
| 6 | 5 | >98 | 94 |
| 7 | 6 | >98 | 94 |
| 8 | 7 | >98 | 93 |
| 9 | 8 | >98 | 93 |

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 970 A1

Ejemplo 13

Uso del catalizador B en la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal en un reactor de lecho fijo

5 Se prepararon partículas de tamaño entre 0.4 y 0.6 mm del material B. De estas se puso 800 mg en un tubo de acero inoxidable de 14 cm de longitud y de 4 mm de diámetro interior. El tubo fue calentado y se pasó la alimentación a una velocidad de 0.5 mL/min. La alimentación consistió en el epóxido de β -pineno con un 17% en peso en acetonitrilo. Para la re-activación del catalizador se paró la alimentación y se pasó un flujo de aire (30 mL/min) a 500°C durante 20 min. Después de enfriar a 80°C se siguió con la reacción. El producto obtenido fue analizado como descrito en el ejemplo 11. Los resultados están resumidos en la Tabla 3.

TABLA 3

| | tiempo de reacción | conversión | selectividad a mirtanal |
|---------|--------------------|------------|-------------------------|
| entrada | [min] | [%] | [%] |
| 1 | 10 | > 98 | 91 |
| 2 | 20 | > 98 | 92 |
| 3 | 30 | > 98 | 89 |
| 4 | 40 | > 98 | 91 |
| 5 | 50 | > 98 | 92 |
| 6 | 60 | > 98 | 92 |
| 7 | 70 | > 98 | 91 |
| 8 | 80 | > 98 | 92 |
| | activación | | |
| 9 | 10 | > 98 | 92 |
| 10 | 20 | > 98 | 95 |
| 11 | 30 | > 98 | 97 |

ES 2 362 970 A1

TABLA 3 (continuación)

| | | | | |
|----|----|----|------|----|
| 5 | 12 | 40 | > 98 | 96 |
| | 13 | 50 | > 98 | 95 |
| 10 | 14 | 60 | > 98 | 97 |
| | 15 | 70 | > 98 | 97 |
| 15 | 16 | 80 | > 98 | 96 |

20

Ejemplo 14

25 *Uso de los catalizadores A, C, D, E, F y G en la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal*

Se disolvió 600 mg del epóxido de β -pineno en 3.0 g de acetonitrilo. Se añadió 50 mg del material A, C, D, E, F o G y se agitó la mezcla a 80°C durante dos horas. El análisis de las mezclas de productos se realizó como descrito en ejemplo 11. Los resultados están resumidos en la Tabla 4.

30

TABLA 4

| | | | conversión | selectividad al mirtanal |
|----|---------|----------------|------------|--------------------------|
| | entrada | catalizador | [%] | [%] |
| 35 | | | | |
| | | | | |
| 40 | 1 | A | 98 | 94 |
| | 2 | C | 98 | 89 |
| 45 | 3 | D | 74 | 86 |
| | 4 | E | 98 | 95 |
| 50 | 5 | F | 98 | 95 |
| | 6 | G | 88 | 95 |
| 55 | 7 | G ^a | 96 | 96 |

60

^a después de un tiempo de reacción de 4h.

65

Los siguientes ejemplos son ejemplos ilustrativos en los que se demuestra el descenso en la actividad y la selectividad utilizando catalizadores diferentes a los descritos en la presente invención.

ES 2 362 970 A1

Ejemplo 16

Uso del catalizador H en la transposición del epóxido de β -pineno

5 Se empleó el material H en el procedimiento descrito en el ejemplo 11 en acetonitrilo y se observó después de 2 h de tiempo de reacción una conversión de menor al 5%.

Ejemplo 16

10

Uso del catalizador I en la transposición del epóxido de β -pineno

Se empleó el material I en el procedimiento descrito en el ejemplo 11 en acetonitrilo y se observó después de 2 h de tiempo de reacción una conversión de un 23% y una selectividad a mirtanal de un 53%.

15

Ejemplo 17

Uso del catalizadores J en la transposición del epóxido de β -pineno

20

Se empleó el material J en el procedimiento descrito en el ejemplo 7 en acetonitrilo y se observó después de 2 h de tiempo de reacción una conversión de menor al 5%.

25

30

35

40

45

50

55

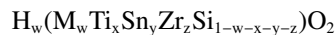
60

65

ES 2 362 970 A1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal **caracterizado** porque comprende llevar a cabo una reacción con dicho epóxido en presencia de un catalizador microporoso y cristalino con poros con un diámetro de al menos 0.52 nm que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



donde

M es al menos un metal de valencia +3 seleccionado entre Al, B Ga, Fe, Cr, y combinaciones de los mismos;

w es una fracción molar de M y tiene un valor entre 0 y $2(x+y+z)$;

x es una fracción molar de titanio y tiene un valor entre 0 y 0.06;

y es una fracción molar de estaño y tiene un valor entre 0 y 0.06;

z es una fracción molar de zirconio y tiene un valor entre 0 y 0.06;

y donde al menos uno de los tres valores "x", "y" y "z" es diferente de cero.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador tiene poros con un diámetro de al menos 0.52 nm y con una estructura cristalina con un difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula del catalizador en forma calcinada y deshidratada "x" tiene un valor entre 0.002 y 0.06, "y" tiene un valor entre 0 y 0.06 y "z" tiene un valor entre 0 y 0.06.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula del catalizador en forma calcinada y deshidratada "y" tiene un valor entre 0.002 y 0.06, "x" tiene un valor entre 0 y 0.06 y "z" tiene un valor entre 0 y 0.06.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula del catalizador en forma calcinada y deshidratada "z" tiene un valor entre 0.002 y 0.006, "x" tiene un valor entre 0 y 0.06 e "y" tiene un valor entre 0 y 0.06.

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

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque dicho disolvente está seleccionado entre acetonitrilo, dioxano, nitrometano, dietil éter, metil tertbutil éter, tolueno, metanol, etanol, isopropanol o mezclas de los mismos.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicho disolvente es acetonitrilo.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el epóxido se encuentra en una solución del 10% al 90% en peso.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el epóxido se encuentra en una solución del 10% al 50% en peso.

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una temperatura entre 40°C y 120°C.

13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque se lleva a cabo en un reactor continuo o discontinuo.

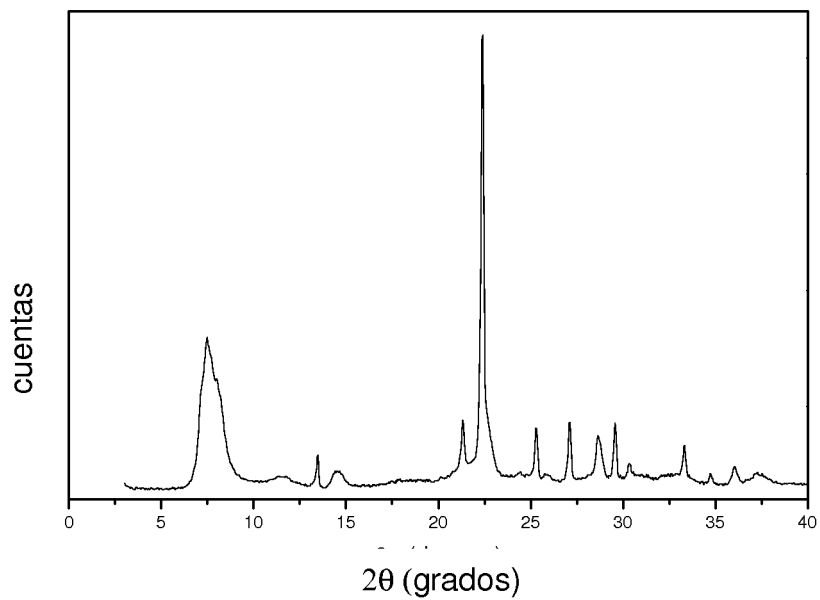


FIG. 1

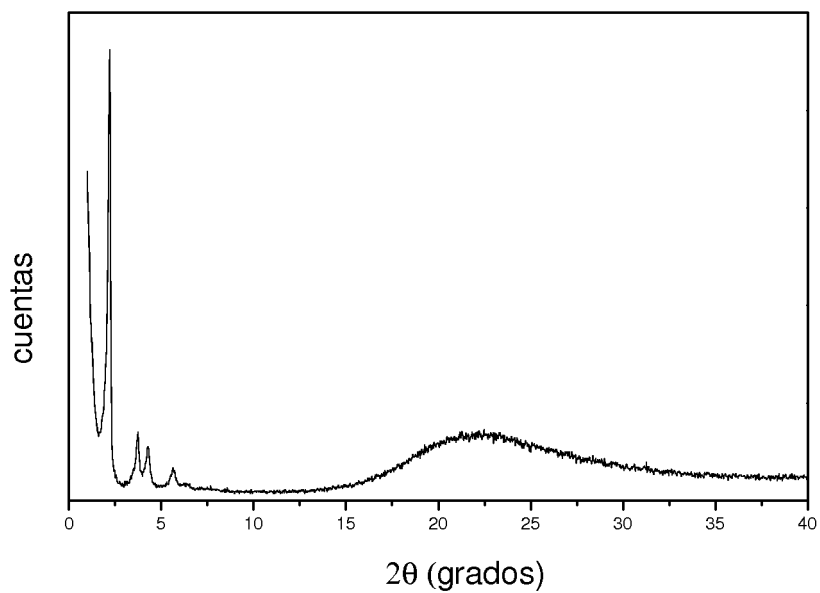


FIG. 2

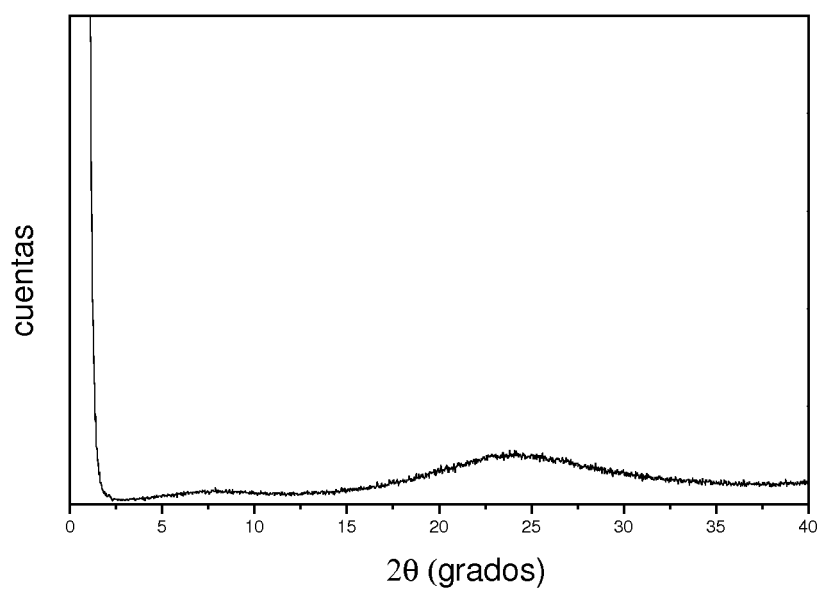


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 200931260

②² Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2009

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | A.CORMA et al., "Transformation of biomassproducts into fine chemicals catalyzed by solid Lewis- and Bronsted-acids", Topics in Catalysis, 2009, vol. 52, nº 9, páginas 1182-1189. | 1-13 |
| A | J. JAYASREE et al., "Part II: Transformations of α - and β -pinene oxides over binary oxide catalysts on alumina-rare earth oxides", Bull. Chem. Soc, Japan,1995, vol. 68, páginas 89-94. | 1-13 |
| A | G. GÜNDÜZ et al., "Liquid phase transformation of α -pinene over beta zeolites containing aluminium or boron, titanium and vanadium as lattice ions", Applied Catalysis A: General, 2005, vol. 282, nº 1-2, páginas 61-65. | 1-13 |
| A | L. MENINI et al., "Novel solvent free liquid-phase oxidation of β -pinene over heterogeneous catalysts based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (M=Co and Mn)", Applied Catalysis A: General, 2004, vol. 269, nº 1-2, páginas 117-121. | 1-13 |

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
28.06.2011

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C47/34 (2006.01)

C07C45/58 (2006.01)

B01J29/89 (2006.01)

B01J29/06 (2006.01)

C01B39/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, B01J, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, XPESP, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.06.2011

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-13 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-13 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | A.CORMA et al., Topics in Catalysis, 2009, vol. 52, nº 9, pgs. 1182-1189. | |
| D02 | J. JAYASREE et al., Bull. Chem. Soc, Japan, 1995, vol. 68, pgs. 89-94. | |
| D03 | G. GÜNDÜZ et al., Applied Catalysis A: General, 2005, vol. 282, nº 1-2, pgs. 61-65. | |
| D04 | L. MENINI et al., Applied Catalysis A: General, 2004, vol. 269, nº 1-2, pgs. 117-121. | |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un método de producción de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno mediante transposición en presencia de un catalizador sólido microporoso y cristalino que tiene poros de diámetro de al menos 0,52 nm, con estructura cristalina de zeolita beta, y que incluye en su composición Ti, Sn Zr y un metal seleccionado entre Al, B, Ga, Fe, Cr o combinaciones de los mismos.

El documento D01 divulga la transformación de β -pineno en el correspondiente epóxido, a partir del cual se obtiene mirtanal con buenos rendimientos y selectividad mediante transposición en presencia de un catalizador heterogéneo mesoporoso de tipo MCM-41 conteniendo metales como Sn, Ti o Zr. Los mejores resultados se obtienen con el catalizador Sn-MCM-41 (ver Tabla 1, página 1185).

El documento D02 divulga la utilización de óxidos binarios de alúmina con metales de tierras raras como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ en las transformaciones de los epóxidos de α - y β -pineno obteniéndose diferentes productos. En el caso del epóxido de β -pineno se obtienen mezclas de mirtanal y mirtanol, siendo el aldehído el producto mayoritario (ver Tabla 4, Esquema 2, página 92).

El documento D03 divulga la isomerización de α -pineno utilizando como catalizador una zeolita beta con diferentes proporciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y a la que se han incorporado metales como Al o B, Ti o V.

El documento D04 divulga la oxidación de β -pineno con oxígeno o peróxido de hidrógeno utilizando un catalizador heterogéneo de tipo magnetita dopado con Co o Mn de fórmula $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Co, Mn). Se obtiene una mezcla de productos formada por mirtanal, mirtanol, pinocarvenol y pinocarvona.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que recojan procedimientos de transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal en los que se utilice un catalizador microporoso cristalino con una estructura cristalina de zeolita beta que incluya en su composición Ti, Sn, Zr y un metal de valencia +3 (Al, B, Ga, Fe, Cr) y con poros de diámetro de al menos 0,52nm. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a utilizar en este proceso un catalizador con estas características en concreto.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-13 de la solicitud se considera nueva y que implica actividad inventiva y aplicación industrial (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).