

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 364**

21 Número de solicitud: 202130482

51 Int. Cl.:

**C07C 5/23** (2006.01)

**C07C 5/25** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

**B01J 23/46** (2006.01)

**B01J 23/74** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**28.05.2021**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**28.11.2022**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**30.06.2023**

Fecha de concesión:

**11.03.2024**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**18.03.2024**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)  
C/ Serrano, nº 117  
28006 Madrid (Madrid) ES y  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**MON CONEJERO, Marta;  
LEYVA PÉREZ, Antonio y  
OLIVER MESEGUER, Judit**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ALQUENOS LINEALES DE CADENA LARGA**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de alquenos lineales de cadena larga

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de un C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno interno y lineal a partir de un C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido en presencia de un precursor metálico.

ES 2 929 364 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.  
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de alquenos lineales de cadena larga

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de alquenos lineales de cadena larga caracterizados por ser útiles para su aplicación como lubricantes y en la industria del papel.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Los alquenos internos de cadena larga no sustituida son compuestos químicos fundamentales en la cadena de fabricación industrial, sin embargo, su síntesis sigue siendo costosa y limita transformaciones posteriores.

15

Esto se debe a que la forma más directa y fácil de sintetizar un alqueno interno, es decir, la migración de doble enlace a la posición interna deseada desde el alqueno terminal, barato y ampliamente disponible, para obtener un alqueno interno limpio, aún no está resuelto ni a nivel de investigación ni a nivel industrial. Así, la tecnología de migración de dobles enlaces en alquenos todavía no puede cubrir las necesidades de preparación

20

Actualmente, la isomerización de alquenos de cadena larga no sustituidos se realiza en la industria con sólidos básicos, a temperaturas entre 200 – 450 °C y en flujo continuo, lo que generalmente produce una mezcla de alquenos con algunos productos

25 ramificados después de una conversión del 80–90%. (Patente US 3723564, 1973; patente US 6281404 B1, 2001; patente US 5801293 A1, 1998) En esta mezcla de diferentes componentes internos se obtienen las esperadas posiciones de migración (2, 3, 4, etc.) además de los estereoisómeros cis y trans correspondientes para cada alqueno (ver comentarios más adelante), lo que da una mezcla final que puede contener

30  $2(n - 1)$  isómeros para un alqueno de cadena alquílica  $n$  dado. La composición final no se detalla en ninguna patente anterior (ver por ejemplo: US 5801293 A1) Como ejemplo, solo la isomerización de alquenos gaseosos de cadena corta, como el 1-buteno, descritos hasta la fecha, admiten una relación cis / trans de 1: 2 en 2-buteno después de una conversión del 80%, que supone un rendimiento pobre, de alrededor del 50%

35 para el trans-2-buteno puro. Este valor de conversión no es aceptable para muchas

aplicaciones de los correspondientes alquenos de cadena larga no sustituidos, como lubricación o "sizing" de papel. Por ejemplo, los lubricantes de cadena larga requieren, al menos, una conversión > 95% (<5% de olefina terminal de partida), sin ramificaciones en el producto final; de lo contrario, las propiedades de lubricación se pierden y el  
5 producto final deseado se vuelve sólido y no se mantiene líquido.

Los procesos actuales de migración de doble enlace en alquenos terminales derivados del petróleo aprovechan la producción de alquenos terminales en flujo, lo que se denomina tecnología normal de alfa olefina (NAO por sus siglas en inglés), para  
10 conectar ambos procesos. En el estado de la técnica no se describen ejemplos de alquenos terminales de cadena larga no sustituidos, es decir, de más de ocho carbonos para considerarlo alqueno lineal de cadena larga (ver, por ejemplo, US 8324423 B2).

Por otro lado, hasta la fecha, las olefinas terminales del proceso NAO requieren una  
15 purificación adicional (por destilación) antes de ingresar al proceso de migración, de lo contrario el catalizador se desactiva rápidamente (US 3723564).

Además, la migración del doble enlace en alquenos terminales de cadena larga no sustituidos, obtenidos de la petroquímica, no es un proceso optimizado, requiere  
20 catalizadores caros, procesos intensivos energéticamente y dan como resultado conversiones incompletas y mezclas de productos que incluyen cantidades importantes de alquenos ramificados y saturados, perjudiciales en la mezcla final.

Se ha descrito también la isomerización de olefinas terminales a olefinas internas con  
25 catalizadores sólidos en flujo, con conversiones de alrededor el 98%, utilizando silicoalumina como catalizador a 75-150 °C.(US 2005/0070747 A1) Como resultado la distribución de isómeros es bastante amplia, y el proceso requiere la recirculación de la mezcla del producto durante típicamente 4 horas para lograr un rendimiento del proceso de 20 kilogramos de producto por kilogramo de catalizador, que resulta insuficiente para  
30 una producción industrial flexible, eficiente y poco costosa.

También existen estudios sobre el uso de metales soportados en sólidos como catalizadores de migración del doble enlace, incluyendo alquenos terminales lineales de  
35 cadena larga (ver US 3352939; y US 3409702) Sin embargo, estos catalizadores sólidos requieren el uso de mezclas de metales o aldehídos como aditivos, y en

cantidades de miles de partes por millón, con conversiones parciales (alrededor del 68%), los que los hace inviables a efectos industriales.

5 La migración del doble enlace en alquenos terminales también se ha estudiado con catalizadores homogéneos en disolución. Estos catalizadores pueden ser básicos o ácidos.

10 Como catalizadores homogéneos en disolución básicos para la isomerización de alquenos simples se han empleado KOH y NaOH en combinación con hierro (ChemSusChem 2012, 5, 734–739) o alúmina (Eur. Pat. Appl. (1988), EP 279397 A1 19880824; Ger. Offen. (1972), DE 2137024 A 19720127). Sin embargo, estas bases deben usarse típicamente en cantidades muy grandes (a menudo estequiométricas), presentan tiempos de reacción largos, generan residuos cáusticos y dan una conversión incompleta en muchos casos. Además, estas bases  
15 fuertes son particularmente inadecuadas en la aplicación posterior de los alquenos internos de cadena larga lineal derivados del petróleo, ya que cualquier rastro de base que quede en la mezcla final inhabilitará el alqueno para reacciones posteriores catalizadas por ácidos, como, por ejemplo: hidroadiciones, Friedel-Crafts o epoxidaciones.

20 Los catalizadores ácidos solubles basados en complejos metálicos se han estudiado más que los básicos, y aunque estos sistemas tienen conversiones y selectividades más altas (hasta 99% en ambos casos) que los catalizadores sólidos y han abierto nuevas rutas para la síntesis de alquenos internos en los laboratorios, muestran claros  
25 inconvenientes para la implementación industrial, como aditivos estequiométricos, alta cantidad de disolvente y carga inaceptable de catalizador metálico, típicamente 0,5-10 mol %, que proporciona precios inaccesibles para un proceso industrial real (Science 363, 391–396, 2019; ChemCatChem 9, 3849–3859, 2017; Chem. Rev. 103, 27–51, 2003; J. Organomet. Chem. 86, C17, 1975; J. Mol. Cat. 11, 293–300, 1981). Existen  
30 ejemplos de catalizadores solubles de Ru en cantidades muy bajas para ciertos alquenos de cadena larga, sin embargo, requiere que se usen complejos de monóxido de carbono muy caros y tóxicos, además de la necesidad de una atmósfera de monóxido de carbono en algunos casos, lo que hace de estos sistemas catalíticos no solo económicamente menos atractivos sino también peligrosos y poco recomendables  
35 desde un punto de vista de sostenibilidad y seguridad (WO2014/1508211; US 9708236

B2).

Así pues, sería deseable disponer de un procedimiento que mejore significativamente el rendimiento y la selectividad de la migración de dobles enlaces terminales a internos de cadena larga para conseguir su producción a escala industrial.

5

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto la invención se refiere a un procedimiento de obtención de un  
10 C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno interno y lineal que comprende las siguientes etapas:

i) mezclado de un C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido con un precursor metálico, soportado o no soportado; y

ii) calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa (i) a una temperatura de entre 150 °C y 300 °C, donde el precursor metálico da lugar a la formación *in situ* de átomos  
15 metálicos aislados que actúan como catalizadores, caracterizado por qué:

- el precursor metálico se utiliza en una cantidad menor de 100 ppm en peso con respecto al C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido.

20 Así, el procedimiento de la presente invención permite obtener alquenos internos lineales de cadena larga, de entre 10 y 16 átomos de carbono no sustituidos y no ramificados, preferiblemente entre 12 y 14 átomos de carbono no sustituidos y no ramificados, mediante migración del doble enlace en los correspondientes alquenos terminales, en presencia de un catalizador metálico, soportado o no, de los grupos VIII  
25 y IX en cantidades homeopáticas (menos de 100 partes por millón), en ausencia de reductores externos, tales como H<sub>2</sub> o aldehídos, y en ausencia de catalizadores solubles pre-reducidos, tales como hidruros o monóxido de carbono. Por otro lado, preferiblemente el procedimiento se lleva a cabo sin disolvente. Los alquenos C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> son los preferidos para isomerización por sus propiedades únicas de hidrofobicidad y  
30 densidad. Además, la reacción se produce más eficientemente respecto a alcanos de menor o mayor número de carbonos debido a que envenenan menos el catalizador en ambos casos.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente,  
35 donde las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo en ausencia de disolvente.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, que además comprende una etapa (iii) de aislamiento del producto obtenido en la etapa (ii).

- 5 La etapa (iii) de aislamiento a la que se refiere la presente invención consiste en la recuperación del producto final, ya que no se requiere la eliminación de ningún aditivo o subproducto.

10 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es un C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido, y más preferiblemente donde el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) se selecciona de 1-dodeceno y 1-tetradeceno.

15 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el precursor metálico de la etapa (i) se selecciona de sales, complejos, nanopartículas y formas macroscópicas de metales de los grupos VIII y IX de la tabla periódica o una mezcla de los mismos.

20 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde el metal del precursor metálico de la etapa (i) es del grupo VIII de la tabla periódica, y preferiblemente donde el metal del precursor metálico de la etapa (i) es del grupo VIII de la tabla periódica y se selecciona de Fe, Ru, Os y una mezcla de los mismos.

25 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde el metal del precursor metálico de la etapa (i) es del grupo IX de la tabla periódica, y preferiblemente donde el metal del precursor metálico de la etapa (i) es del grupo IX de la tabla periódica y se selecciona de Co, Rh, Ir y una mezcla de los mismos.

30 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde el metal del precursor metálico de la etapa (i) se selecciona de entre Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionado de entre Fe, Ru y una mezcla de los mismos, y más preferiblemente donde el metal precursor de la etapa (i) es Ru.

35

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde el metal del precursor metálico de la etapa (i) es Ru(III), Ru(II) o Ru(0).

5 En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde el precursor metálico se selecciona de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{COD}$ ,  $\text{Ru}(\text{PPh})_3\text{Cl}_2$ , nanopartículas de Ru en forma coloidal y nanopartículas de Ru como metal puro.

10 A lo largo de la invención las nanopartículas (NPs) en forma coloidal se refieren a nanopartículas estabilizadas por surfactantes. Ejemplos incluyen entre otros, ácidos carboxílicos, carbenos, tioles y sales de amonio.

Las nanopartículas (NPs) como metal puro se refieren a nanopartículas que deben estar soportadas.

15 En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde el precursor metálico está soportado sobre óxidos inorgánicos, y preferiblemente donde los óxidos inorgánicos se seleccionan de alúmina, titania, sílica, óxido de zinc, óxido de zirconio, nanocería; carbón activo y/o combinaciones de los mismos.

20 En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde el precursor metálico es una sal de Ru que opcionalmente está reducida.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde el precursor metálico está soportado sobre carbón activo.

25 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde el  $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$  alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) está presente en una cantidad de entre 10.000 equivalentes y 100.000.000 equivalentes respecto al precursor metálico, preferiblemente de entre 1.000.000 equivalentes y 10.000.000 equivalentes  
30 respecto al precursor metálico, y más preferiblemente de entre 2.000.000 equivalentes y 5.000.000 equivalentes respecto al precursor metálico.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde el precursor metálico se utiliza en una cantidad de entre 1 ppm y 100 ppm en peso con  
35 respecto al  $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$  alqueno terminal, lineal y no sustituido, preferiblemente de entre 1

ppm y 50 ppm en peso con respecto al C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido, y más preferiblemente de entre 1 y 10 ppm en peso con respecto al C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido.

5 En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde la etapa (ii) del procedimiento se lleva a cabo en un reactor tipo "batch" con agitación simple o en un reactor en continuo tipo tanque agitado con flujo continuo o lecho fijo, y preferiblemente en un reactor tipo "batch" con agitación simple.

10 A lo largo de la invención el término "batch" se refiere a reactor estacionario, por lotes.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde la temperatura de la etapa (ii) es de entre 200 °C y 250 °C, y más preferiblemente a una temperatura de 200 °C.

15

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde la etapa (ii) se lleva a cabo a una presión de entre 1 bar y 20 bar, y preferiblemente de 1 bar.

20 En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde la etapa (ii) se lleva a cabo bajo atmósfera inerte o ambiente, preferiblemente bajo atmósfera inerte de nitrógeno, helio o argón, más preferiblemente bajo atmósfera de nitrógeno.

25 A lo largo de la invención el término "atmósfera ambiente" se refiere a llevarlo a cabo al aire, no bajo atmósfera inerte.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de disolventes orgánicos, y

30 preferiblemente en presencia de disolventes aromáticos.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde el tiempo de reacción de la etapa (ii) es de entre 0,5 h y 72 h, y preferiblemente de entre 1 h y 24 h.

35

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde:

el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es 1-dodeceno;

el precursor metálico de la etapa (i) es Ru; y

5 la temperatura de la etapa (ii) es de 200 °C.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde:

el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es 1-dodeceno;

10 el precursor metálico de la etapa (i) es Ru;

la temperatura de la etapa (ii) es de 200 °C; y

la etapa (ii) se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno;

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde:

15 el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es 1-dodeceno;

el precursor metálico de la etapa (i) es Ru;

la temperatura de la etapa (ii) es de 200 °C;

la etapa (ii) se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno;

20 el tiempo de reacción es de 4,5 h; y

la presión de reacción es de 1 bar.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde:

25 el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es 1-tetradeceno;

el precursor metálico de la etapa (i) es Ru.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde:

30 el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es 1-tetradeceno;

el precursor metálico de la etapa (i) es Ru; y

la temperatura de la etapa (ii) es de 200 °C.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento definido anteriormente donde:

35

el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es 1-tetradeceno;

el precursor metálico de la etapa (i) es Ru;

la temperatura de la etapa (ii) es de 200 °C;

la etapa (ii) se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno;

5 el tiempo de reacción es de 5 h; y

la presión de reacción es de 1 bar.

A lo largo de la presente invención, el término "C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido" se refiere a un alqueno de 10 a 16 átomos de carbono que no presenta ramificaciones ni sustitución y que presenta un enlace doble terminal. Ejemplos incluyen 10 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno y 1-hexadeceno.

El término "precursor metálico" se refiere a sales, complejos, nanopartículas y formas macroscópicas de metales que pueden estar soportados en un sólido o no estar soportados en un sólido, que dan lugar a la formación *in situ* de átomos metálicos aislados extremadamente activos útiles como catalizadores para llevar a cabo la migración de doble enlace del C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido sin necesidad de utilizar disolventes. El sólido puede ser un óxido inorgánico tal como 20 alúmina, zeolitas o sílica. Ejemplos incluyen entre otros metales de los grupos VIII y IX de la tabla periódica, tales como, Fe, Ru, Os, Co, Rh e Ir.

El catalizador formado *in situ* que se utiliza en el procedimiento de la invención se basa en el uso de cantidades extremadamente pequeñas, típicamente de partes por millón 25 (ppm).

Las características estructurales de los alquenos C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> internos, lineales y no sustituidos que se obtienen por el procedimiento de la invención hacen que resulten útiles en la industria de lubricantes y del tratamiento de papel.

30

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 y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende 35

que sean limitativos de la presente invención.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

5 **Fig. 1** Muestra el espectro de RMN de 1H del 1-dodeceno de partida (A) y el producto de reacción (B) tras 4,5 h de reacción con 0,0005 mol% of Ru(C4H8)2(COD).

**Fig. 2** Muestra el espectro de RMN de 1H del 1-tetradeceno de partida (A) y el producto de reacción (B) tras 4,5 h de reacción con 0,0005 mol% of Ru(C4H8)2(COD).

10

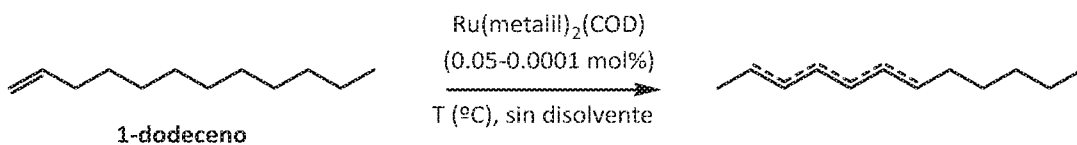
**EJEMPLOS**

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

15

La tabla 1 muestra los resultados con 1-dodeceno para un catalizador tipo de Ru. La migración del doble enlace ocurre con solo 5 ppm en pesode catalizador Ru (entrada 6) a >95% de conversión, aunque con un tiempo de reacción prolongado (20 h). Esta olefina terminal lineal de cadena alquílica tiene un punto de ebullición superior a 200 °C y una buena estabilidad térmica, lo que permite su posible conversión a alquenos internos a temperaturas superiores a 150 °C y con mejores conversiones en menos tiempo. La tabla 1 muestra también que, a 200°C, la isomerización continua a conversiones >97% después de 4,5 h. Cabe mencionar aquí que, dependiendo de la cantidad de catalizador, la mezcla de alquenos internos es diferente. Por ejemplo, usando 1 ppm en peso de catalizador hay 72% de 2-dodeceno y 18% de otros alquenos más internos, y con 5 ppm en peso hay 26% de 2-dodeceno. Los resultados son consistentes para materiales de partida (1-dodeceno) de varias casas comerciales. En cualquier caso, la mezcla final de alquenos internos lineales es consistente para una cantidad dada de catalizador.

30



T = 150 °C

Exp.	Condiciones		Conv. (%)	Rdo. (%)	
	(mol %)	t (h)		2-alqueno	otros
1	0,05	2	100,0	20,2	79,8
2	0,01	2	100,0	51,2	48,8
3	0,001	2	91,8	79,0	12,8
4		20	100,0	29,4	70,6
5	0,0005	2	88,3	78,9	9,4
6		20	95,6	49,4	46,2
7	0,0001	21	83,5	76,6	6,9

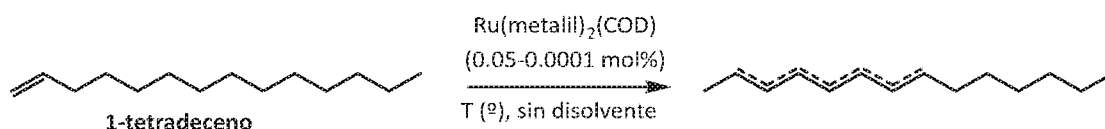
T = 200 °C

Condiciones		Conv. (%)	Rdo. (%)	
(mol %)	t (h)		2-alqueno	Otros
0,0005 <sup>a</sup>	4,5	97,3	26,0	71,3
0,00025	10	95,6	48,7	46,9
0,0001	17	90,5	72	18,5

Tabla 1

La tabla 2 muestra los resultados para 1-tetradeceno, a temperaturas de reacción de 150 y 200 °C. Como se evaluó arriba para 1-dodeceno, se obtienen conversiones más altas en menos tiempo a 200 °C, con una conversión >97% con 5 ppm en peso de Ru después de 5 h. Hay que tener en cuenta que una conversión >95% es difícil de obtener con cualquier método industrial y es muy beneficiosa para la aplicación final del producto.

10



T = 150 °C

Exp	Condiciones		Conv. (%)	Rdo. (%)	
	(mol %)	t (h)		2-alqueno	otros
1	0,05	2	100,0	33,5	66,5
2	0,01	2	100,0	77,9	22,1
3	0,001	5	90,5	75,5	15,0
4		20	100,0	3,3	60,7
5	0,0005	5	89,6	78,8	10,8
6		21	95,6	44,5	51,1
7	0,0001	21	54,5	52,0	2,5

T = 200 °C

Condiciones		Conv. (%)	Rdo. (%)	
(mol %)	t (h)		2-alqueno	otros
0,0005	5	97,7	33,5	64,2
0,00025	22	86,7	65,2	21,5
0,0001	22	66,7	59,6	7,1

Tabla 2

**Ejemplo 1: Procedimiento de migración del doble enlace en 1-dodeceno con 5 ppm en peso del catalizador Ru(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>COD.**

1-Dodeceno (27 g) se cargó en un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético y se añadió el catalizador Ru (metalil)<sub>2</sub>COD (0,0005% en moles). El matraz se cerró con un septum, se hizo atmósfera de nitrógeno y se colocó en un baño de aceite precalentado a 200 °C bajo agitación magnética durante un tiempo de reacción dado. Se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción para seguir la reacción a lo largo del tiempo mediante CG y RMN. Cabe señalar que se prepararon disoluciones madre del catalizador de Ru en diclorometano (el cual se evapora en reacción), ya que las cantidades utilizadas son demasiado pequeñas para pesarlas. Para preparar estas disoluciones, se usaron matraces volumétricos con diclorometano como disolvente. Para analizar por GC, se diluyeron 5,6 µl de la mezcla de reacción con 1 ml de acetato de etilo. Para analizar por RMN, se disolvieron 20 mg de la mezcla de reacción en cloroformo deuterado (señal CDCl<sub>3</sub>: singlete, 7,26 ppm), también, se añadieron 15 mg de 1,2-dicloroetano (señal: singlete, 3,73 ppm) como patrón interno para calcular la conversión de la reacción. La figura 1 muestra como desaparece la olefina terminal de partida y aparecen los productos deseados.

**Ejemplo 2: Procedimiento de migración del doble enlace en 1-tetradeceno con 5 ppm en peso del catalizador Ru(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>COD.**

1-Tetradeceno (32 g) se cargó en un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético y se añadió el catalizador Ru (metalil)<sub>2</sub>COD (0,0005% en moles). El matraz se cerró con un septum, se hizo atmósfera de nitrógeno y se colocó en un baño de aceite precalentado a 200 °C bajo agitación magnética durante un tiempo de reacción dado. Se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción para seguir la reacción a lo largo del tiempo mediante CG y RMN. Cabe señalar que se prepararon disoluciones madre del catalizador de Ru en diclorometano (el cual se evapora en reacción), ya que las cantidades utilizadas son demasiado pequeñas para pesarlas. Para preparar estas disoluciones, se usaron matraces volumétricos con diclorometano como disolvente. Para analizar por CG, se diluyeron 5,6 µl de la mezcla de reacción con 1 ml de acetato de etilo. Para analizar por RMN, se disolvieron 20 mg de la mezcla de reacción en cloroformo deuterado (señal CDCl<sub>3</sub>: singlete, 7,26 ppm), también, se añadieron 15 mg de 1,2-dicloroetano (señal: singlete, 3,73 ppm) como patrón interno para calcular la

conversión de la reacción. La figura 2 muestra como desaparece la olefina terminal de partida y aparecen los productos deseados.

**Ejemplo 3: Procedimiento de migración del doble enlace en 1-dodeceno en tanque agitado con un catalizador sólido de Ru sobre sílice.**

Un catalizador sólido de Ru sobre sílice, preparado por impregnación de  $\text{RuCl}_3$  sobre sílice de alta superficie para una carga final de 1% en peso de Ru, se añadió dentro de un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético para tener un 0,001% en moles respecto al 1-dodeceno (27 g), el cual se añadió seguidamente. El matraz se cerró con un septum, se hizo atmósfera de nitrógeno y se colocó en un baño de aceite precalentado a 200 °C bajo agitación magnética durante un tiempo de reacción dado. Tras parar la agitación, se tomaron muestras del sobrenadante para seguir la reacción a lo largo del tiempo mediante CG y RMN. Para analizar por RMN, se disolvieron 20 mg del sobrenadante en cloroformo deuterado (señal  $\text{CDCl}_3$ : singlete, 7,26 ppm), también, se añadieron 15 mg de 1,2-dicloroetano (señal: singlete, 3,73 ppm) como patrón interno para calcular la conversión de la reacción.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Un procedimiento de obtención de un C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno interno y lineal que comprende las siguientes etapas:
- 10
- i) mezclado de un C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido con un precursor metálico, soportado o no soportado; y
- ii) calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa (i) a una temperatura de entre 150 °C y 300 °C, donde el precursor metálico da lugar a la formación *in situ* de átomos metálicos aislados que actúan como catalizadores,
- 15
- caracterizado por qué:
- el precursor metálico se utiliza en una cantidad menor de 100 ppm en peso con respecto al C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido,
  - las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo en ausencia de disolvente, y
  - el precursor metálico se selecciona de Ru(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>COD, nanopartículas de Ru en forma coloidal y nanopartículas de Ru como metal puro.
- 20
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) es un C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido.
- 25
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) se selecciona de 1-dodeceno y 1-tetradeceno.
- 30
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el precursor metálico está soportado sobre óxidos inorgánicos.
- 35
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido de la etapa (i) está presente en una cantidad de entre 10.000 equivalentes y 100.000.000 equivalentes respecto al precursor metálico.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el

precursor metálico se utiliza en una cantidad de entre 1 ppm y 100 ppm en peso con respecto al C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> alqueno terminal, lineal y no sustituido.

- 5
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la etapa (ii) se lleva a cabo en un reactor tipo "batch" con agitación simple o en un reactor en continuo tipo tanque agitado con flujo continuo o lecho fijo.
- 10
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la temperatura de la etapa (ii) es de entre 200 °C y 250 °C.
- 15
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa (ii) se lleva a cabo a una presión de entre 1 bar y 20 bar.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la etapa (ii) se lleva a cabo bajo atmósfera inerte.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el tiempo de reacción de la etapa (ii) es de entre 0,5 h y 72 h

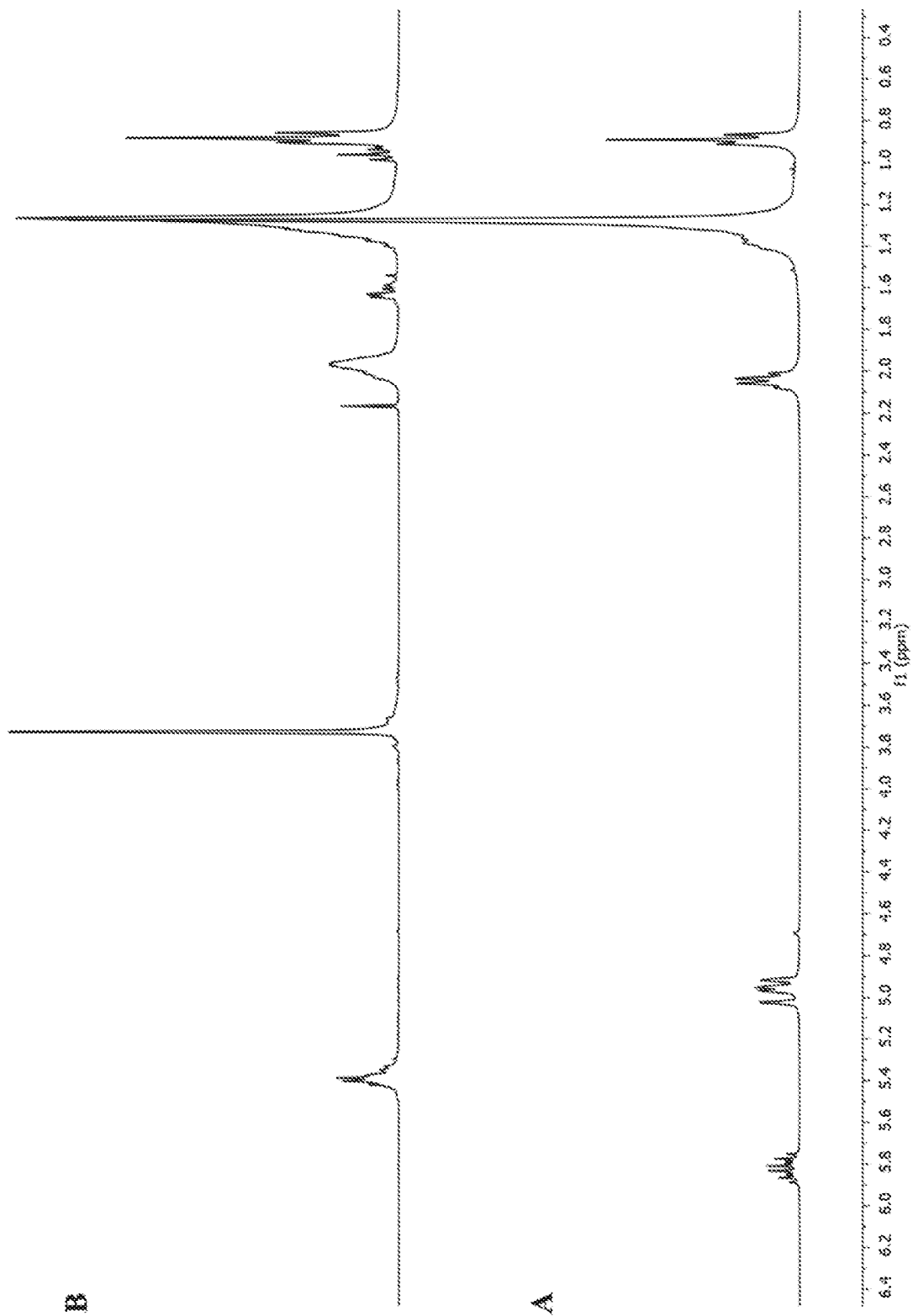


Fig. 1

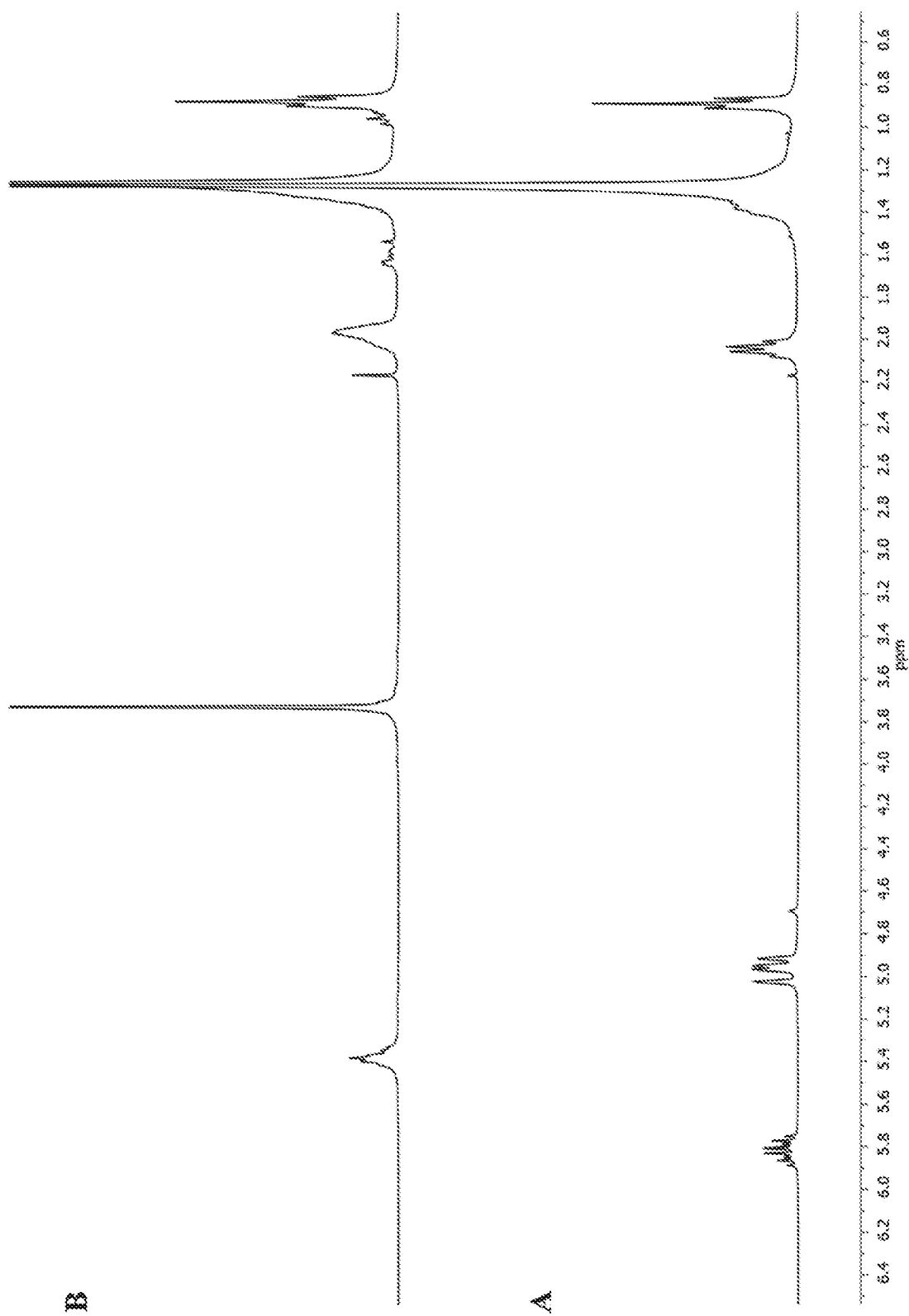


Fig. 2