

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 776**

51 Int. Cl.:

C07C 6/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2009 PCT/US2009/065922**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10062958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009 E 09829793 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2352712**

54 Título: **Métodos para producir combustible de avión a partir de materias primas de aceite natural a través de reacciones de metátesis**

30 Prioridad:

26.11.2008 US 118338 P

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

29.10.2018

73 Titular/es:

**ELEVANCE RENEWABLE SCIENCES, INC.
(100.0%)
2501 Davey Road
Woodridge, IL 60517, US**

72 Inventor/es:

**LUETKENS, MELVIN, L.;
COHEN, STEVEN, A. y
BALAKRISHNAN, CHANDER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 776 T3

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

DESCRIPCIÓN

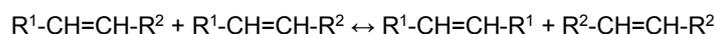
Métodos para producir combustible de avión a partir de materias primas de aceite natural a través de reacciones de metátesis

Campo técnico de la invención

- 5 La presente solicitud se refiere a métodos para producir combustible de avión a través de reacciones de metátesis de materias primas naturales.

Antecedentes de la invención

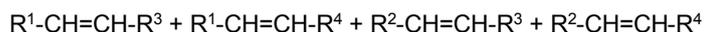
- 10 La metátesis es una reacción catalítica, generalmente conocida en la técnica implica el intercambio de unidades de alquilideno entre compuestos que contienen uno o más dobles enlaces (p. ej., compuestos olefínicos) mediante la formación y escisión de los dobles enlaces carbono-carbono. La metátesis se puede producir entre dos moléculas similares (a menudo denominada auto-metátesis) y/o se puede producir entre dos moléculas diferentes (a menudo denominada metátesis cruzada). La auto-metátesis se puede representar, esquemática como se muestra en la Ecuación I.



- 15 (I)

en donde R¹ y R² son grupos orgánicos.

La metátesis cruzada se puede representar de forma esquemática como se muestra la Ecuación II.



- 20 + R¹-CH=CH-R¹ + R²-CH=CH-R² + R³-CH=CH-R³ + R⁴-CH=CH-R⁴

(II)

en donde R¹, R², R³, y R⁴ son grupos orgánicos.

- 25 En los últimos años, se ha producido un aumento de la demanda de técnicas respetuosas con el medio ambiente para fabricar materiales obtenidos generalmente a partir de fuentes de petróleo. Por ejemplo, los investigadores han estado estudiando la viabilidad de la fabricación de biocombustibles, ceras, plásticos y similares, usando materias primas naturales, tales como aceites vegetales y a base de semillas. En un ejemplo, los catalizadores de metátesis se usan para fabricar cera de velas, tal como se describe en el documento PCT/US 2006/000822. Las reacciones de metátesis que implican materias primas naturales ofrecen soluciones prometedoras para la actualidad y de cara al futuro.

- 30 Las materias primas naturales de interés incluyen, por ejemplo, aceites naturales (p. ej., aceites vegetales, aceite de pescado, grasas animales) y derivados de aceites naturales, tales como ácidos grasos y ésteres de alquilo de ácido graso (p. ej., metilo). Estas materias primas se pueden convertir en agentes químicos industrialmente útiles (p. ej., ceras, plásticos, cosméticos, biocombustibles, etc.) mediante cualquier número de reacciones de metátesis diferentes. Las clases de reacción significativas incluyen, por ejemplo, auto-metátesis, metátesis cruzada con olefinas, y reacciones de metátesis de apertura de anillo. Los ejemplos representativos de catalizadores de metátesis útiles se proporcionan a continuación. Los catalizadores de metátesis pueden ser caros y, por lo tanto, es deseable mejorar la eficacia del catalizador de metátesis.

- 40 En los últimos años, se ha producido un aumento de la demanda de combustibles de transporte a base de petróleo. Existen preocupaciones la producción de petróleo mundial pueda no ser capaz de seguir el ritmo de la demanda. Además, el aumento de la demanda de combustibles a base de petróleo ha dado como resultado una producción más elevada de gases de efecto invernadero. En particular, la industria aeronáutica representa más de un 10 % de los gases de efecto invernadero en Estados Unidos. Debido la creciente demanda de combustible y al aumento de la producción de gases de efecto invernadero, existe una necesidad de explorar métodos para producir fuentes de combustible alternativas, respetuosas con el medio ambiente. En particular, existe una necesidad de explorar métodos para producir combustible de avión respetuoso con el medio ambiente a partir de una materia prima natural. El documento WO2007027669 describe un proceso para la producción de una composición de combustible de gama de gasolina, queroseno o diésel que comprende la descarboxilación de ácidos grasos por vía enzimática, o someter ácidos grasos a electrólisis de Kolbe con el fin de formar hidrocarburos y someter los hidrocarburos a metátesis de olefina con una fracción de olefina de bajo peso molecular (C2-C8).

50

Breve compendio de la invención

Se describen métodos para producir combustible de avión a partir de una reacción de metátesis entre una materia prima de aceite natural y una olefina de bajo peso.

5 En una realización, el método comprende hacer reaccionar una materia prima que comprende un aceite natural, tal como aceite de soja, con una olefina de bajo peso seleccionada del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, y ciclopenteno, en presencia de un catalizador de metátesis en condiciones suficientes para formar un producto sometido a metátesis. El método comprende adicionalmente la hidrogenación del producto sometido a metátesis en condiciones suficientes para formar una composición de combustible de avión.

10 En otra realización, el método comprende adicionalmente separar el agua de la composición de combustible de avión, en donde la composición de combustible de avión comprende hidrocarburos que tienen una distribución del número de carbonos entre 5 y 16 números de carbonos. En otra realización, después de la separación, el método comprende adicionalmente isomerizar la composición de combustible de avión, en donde una fracción de compuestos de parafina normal en la composición de combustible de avión se isomerizan en compuestos de iso-parafina.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 es un diagrama esquemático de un proceso para producir una composición de combustible de avión a partir de un aceite natural.

Descripción detallada de la invención

20 La presente solicitud se refiere a métodos para producir combustible de avión a partir de materia prima de aceite natural.

Como se usa en la presente memoria, las formas en singular "un", "uno", y "el" incluyen referencias en plural a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo. Por ejemplo, la referencia a "un sustituyente" incluye un solo sustituyente así como dos o más sustituyentes, y similares.

25 Como se usa en la presente memoria, las expresiones "por ejemplo", "por ejemplo", "tal como", o "que incluye" pretenden introducir ejemplos que aclaran adicionalmente una materia objeto más general. A menos que se especifique de otro modo, estos ejemplos se proporcionan solamente como una ayuda para la comprensión de las aplicaciones que se ilustran en la presente divulgación, y no pretenden ser limitantes en modo alguno.

30 Como se usa en la presente memoria, la expresión "catalizador de metátesis" incluye cualquier catalizador o sistema de catalizadores que catalice una reacción de metátesis.

35 Como se usa en la presente memoria, las expresiones "aceite natural", "materia prima natural", o "materia prima de aceite natural" hacen referencia a un aceite obtenido a partir de una fuente vegetal o animal. La expresión "aceite natural" incluye derivados de aceite natural, a menos que se indique de otro modo. Los ejemplos de aceites naturales incluyen, pero no se limitan a, aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, subproductos de la producción de pulpa química de madera, derivados de estos aceites, combinaciones de estos aceites, y similares. Los ejemplos representativos de aceites vegetales incluyen aceite de canola, aceite de colza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de nuez de palma, aceite de tung, aceite de jatropa, y aceite de ricino. Los ejemplos representativos de grasas animales incluyen manteca de cerdo, sebo, grasa de pollo, grasa amarilla, y aceite de pescado. Los subproductos de la producción de pulpa química de madera son productos secundarios de la fabricación de la pulpa de madera.

40 Como se usa en la presente memoria, la expresión "derivados de aceite natural" se refiere a los compuestos o mezcla de compuestos obtenidos a partir del aceite natural usando uno cualquiera o una combinación de métodos conocidos en las técnicas químicas. Los métodos de ese tipo incluyen saponificación, esterificación, hidrogenación (parcial o total), isomerización, oxidación, y reducción. Los ejemplos representativos de derivados de aceite natural incluyen gomas, fosfolípidos, borra de neutralización, borra de neutralización acidulada, suspensión destilado o lodo destilado, ácidos grasos y ésteres de alquilo de ácido graso (p. ej., metilo) del ácido natural. Por ejemplo, el derivado de aceite natural puede ser un éster de metilo de ácido graso (FAME) obtenido a partir del glicérido del aceite natural. En algunas realizaciones preferentes, una materia prima incluye aceite de canola o soja, por ejemplo, aceite de haba de soja refinado, blanqueado, y desodorizado (es decir, aceite de soja RBD). El aceite de soja es un poliol éster de glicerol insaturado por lo general comprende aproximadamente un 95 % en peso o un contenido más elevado (p. ej., un 99 % en peso o un contenido más elevado) de triglicéridos de ácidos grasos. Los ácidos grasos principales en los poliol ésteres de aceite de soja incluyen ácidos grasos saturados, por ejemplo, ácido palmítico (ácido hexadecanoico) y ácido esteárico (ácido octadecanoico), y ácidos grasos insaturados, por ejemplo, ácido oleico (ácido 9-octadecenoico), ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico), y ácido linolénico (ácido 9,12,15-octadecatrienoico).

Como se usa en la presente memoria, la expresión "olefina de bajo peso" se refiere a: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, y ciclopenteno. En ciertas realizaciones, es preferible usar una mezcla de olefinas.

5 Como se usa en la presente memoria, las expresiones "someter a metátesis" y "experimentación de metátesis" se refieren a la reacción de una materia prima en presencia de un catalizador de metátesis para formar un "producto sometido a metátesis" que comprende un nuevo compuesto olefínico. La experimentación de metátesis puede hacer referencia a metátesis cruzada (también conocida como co-metátesis), auto-metátesis, metátesis de apertura de anillo, polimerizaciones de metátesis de apertura de anillo (ROMP), metátesis de cierre de anillo (RCM), y metátesis de dieno acíclico (ADMET). Por ejemplo, la experimentación de metátesis puede hacer referencia a la reacción de los triglicéridos presentes en una materia prima natural (auto-metátesis) en presencia de un catalizador de metátesis, en donde cada triglicérido tiene un doble enlace carbono-carbono insaturado, formando de ese modo dos moléculas olefinicas nuevas que pueden incluir un dímero del triglicérido. Los dímeros de triglicéridos pueden tener más de un enlace olefínico, por lo tanto también se pueden formar oligómeros superiores. Además, la experimentación de metátesis puede hacer referencia a la reacción de una olefina, tal como etileno, y un triglicérido en una materia prima natural que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono insaturado, formando de ese modo dos moléculas olefinicas nuevas (metátesis cruzada).

20 Como se usa en la presente memoria, el término "isomerización", "isomeriza(n)", o "isomería" se refiere a la reacción y conversión de compuestos de hidrocarburo de cadena lineal, tales como parafinas normales u olefinas normales, en compuestos de hidrocarburos ramificados, tales como iso-parafinas o iso-olefinas (las parafinas también se pueden denominar alcanos en la presente memoria). Por ejemplo, el n-pentano se puede isomerizar en una mezcla de n-pentano, 2-metilbutano, y 2,2-dimetilpropano. La isomerización de parafinas normales u olefinas normales se puede usar para mejorar las propiedades generales de una composición de combustible.

25 Como se usa en la presente memoria, el término "rendimiento" puede hacer referencia al peso total del combustible de avión producido a partir de las reacciones de metátesis e hidrogenación. También puede hacer referencia al peso total del combustible de avión después de una etapa de separación y/o reacción de isomerización. Se puede definir en términos de un % de rendimiento, en donde el peso total del combustible de avión producido se divide entre el peso total de la materia prima de aceite natural y olefina de bajo peso, combinadas.

30 Como se usa en la presente memoria, la expresión "combustible de avión" o "combustible de aviación" puede hacer referencia a queroseno o cortes de combustible de tipo nafta, o composiciones de combustible de avión de calidad militar. El combustible de avión de "tipo Queroseno" (incluyendo Jet A y Jet A-1) tiene una distribución del número de carbonos entre aproximadamente 8 y 16. Jet A y Jet A-1 por lo general tienen un punto de inflamabilidad entre 38 °C y 66 °C, una temperatura de autoignición de aproximadamente 210 °C, un punto de congelación entre aproximadamente -47 °C y -40 °C, una densidad de aproximadamente 0,8 g/cc a 15 °C, y una densidad energética de aproximadamente 42,8-43,2 MJ/kg. El combustible de avión de "tipo nafta" o de "alta volatilidad" (incluyendo Jet B) tiene un número de carbonos entre aproximadamente 5 y 15. El Jet B por lo general comprende un punto de inflamabilidad entre aproximadamente -23 °C y 0 °C, una temperatura de autoignición de aproximadamente 250 °C, un punto de congelación de aproximadamente -65 °C, una densidad de aproximadamente 0,78 g/cc, y una densidad energética de aproximadamente 42,8-43,5 MJ/kg. Combustible de aviación de "calidad militar" se refiere al sistema de numeración del Jet Propulsion o "JP" (JP-1, JP-2, JP-3, JP-4, JP-5, JP-6, JP-7, JP-8, etc.). Los combustibles de avión de calidad militar pueden comprender aditivos alternativos o adicionales para tener puntos de inflamabilidad más elevados que Jet A, Jet A-1, o Jet B con el fin de hacer frente al calor y a la tensión que se soportaron durante el vuelo supersónico. Además, estas composiciones de combustible generalmente hacen referencia a los materiales que satisfacen las especificaciones requeridas o a la mezcla de componentes que son útiles para formular composiciones de combustible pero, que por sí mismos, no satisfacen todas las especificaciones requeridas para un combustible.

45 Como se usa en la presente memoria, la expresión "distribución del número de carbonos" puede hacer referencia a la gama de compuestos presentes en una composición, en donde cada compuesto se define por el número de átomos de carbono presentes. Por ejemplo, el combustible de avión por lo general comprende una distribución de compuestos de hidrocarburo en donde una mayoría de esos compuestos tienen entre 5 y 16 átomos de carbono cada uno. El combustible diésel también puede comprender una distribución del número de carbonos de compuestos de hidrocarburos similar entre 5 y 16 átomos de carbono.

50 Como se usa en la presente memoria, la expresión "densidad energética" puede hacer referencia a la cantidad de energía almacenada en sistema dado por unidad de masa (MJ/kg) o por unidad de volumen (MJ/l). Por ejemplo, la densidad energética del combustible de avión es por lo general superior a 40 MJ/kg.

55 De acuerdo con la presente invención, una composición de combustible de avión de alto rendimiento se crea haciendo reaccionar un aceite natural con una olefina de bajo peso en presencia de un catalizador de metátesis.

Como se muestra en la FIG. 1, un aceite natural 12 se combina con una olefina de bajo peso 14 en un reactor de metátesis 20. En presencia de un catalizador de metátesis, el aceite natural 12 experimenta una reacción de metátesis cruzada con la olefina de bajo peso 14. Los catalizadores de metátesis y las condiciones de reacción de

metátesis escuchen con más detalle a continuación. La olefina de bajo peso comprende al menos uno de los siguientes: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, y ciclopenteno. En otra realización, la olefina de bajo peso puede comprender al menos uno de etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, e isobuteno.

- 5 Las olefinas de bajo peso ramificadas pueden ayudar a conseguir las propiedades de rendimiento deseadas para el combustible de avión. Los ejemplos de olefinas de bajo peso ramificadas incluyen isobuteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-3-penteno, y 2,2-dimetil-3-penteno. Usando estas olefinas de bajo peso ramificadas en la reacción de metátesis, el producto sometido a metátesis 22 incluirá olefinas ramificadas, que a continuación se pueden hidrogenar dando iso-parafinas.
- 10 Como se ha indicado, es posible usar una mezcla de diversas olefinas de bajo peso en la reacción para conseguir la distribución deseada del producto de metátesis. Por ejemplo, una mezcla de butenos (1-buteno, 2-buteno, e isobuteno) se puede usar como la olefina de bajo peso, lo que ofrece una materia prima de coste más bajo que una fuente purificada de un buteno en particular. Además, el aceite natural es preferiblemente un aceite vegetal o derivado de aceite vegetal, tal como aceite de soja.
- 15 La reacción de metátesis cruzada en el reactor de metátesis 20 produce un producto sometido a metátesis 22. En una realización, basándose en la calidad del producto sometido a metátesis 22, es preferible isomerizar el producto sometido a metátesis 22 para ayudar en la dirección de las propiedades deseadas del combustible de avión tales como el punto de inflamabilidad, punto de congelación, o densidad energética. Las reacciones de isomerización son bien conocidos en la técnica, como se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 3.150.205; 4.210.771; 5.095.169; y 6.214.764. Una reacción de isomerización en esta etapa también puede fraccionar algunos de los compuestos C_{18+} , y ayudar en la producción de una composición de combustible de avión que tenga compuestos con el intervalo de número de carbonos deseado de 5 a 16.

En una realización, el producto sometido a metátesis 22 se envía a una unidad de hidrogenación 30. El producto sometido a metátesis 22 puede contener 1,4-ciclohexadieno que se puede oxidar a benceno o después de la hidrogenación, puede formar el ciclohexano saturado. Estos compuestos cíclicos de seis carbonos son componentes únicos para los combustibles producidos mediante la reacción de metátesis cruzada.

En ciertas realizaciones, es preferible separar los productos honorarios del producto sometido a metátesis 22 antes de la introducción en la unidad de hidrogenación 30. En particular, aproximadamente un 5-18 % de los C_3 se generan durante la reacción de metátesis cruzada entre del aceite natural y una olefina C_2-C_4 de bajo peso. Estos hidrocarburos de extremo ligero tienen su propio valor fuera del alcance de una composición de combustible de avión, y se pueden separar en esta etapa para otras composiciones y usos valiosos.

En la unidad de hidrogenación 30, el gas hidrógeno 24 reacciona con el producto sometido a metátesis 22. Durante la hidrogenación, los dobles enlaces carbono-carbono del producto sometido a metátesis 22 se saturan con el gas hidrógeno 24. Además, los ésteres, ácidos, y alcoholes de aceite natural se reducen a hidrocarburos. El producto hidrogenado resultante 32 incluye hidrocarburos con una distribución centrada preferiblemente entre hidrocarburos aproximadamente C_{10} y C_{12} . El producto hidrogenado 32 también puede contener productos secundarios de las reacciones de hidrogenación y metátesis, incluyendo agua o cadenas de hidrocarburo pesadas (C_{18+}). Las condiciones del proceso para la etapa de hidrogenación son bien conocidos en la técnica, como se discute en el documento PCT/EP2007/009668.

40 El producto hidrogenado 32 se puede usar como una composición de combustible de avión. Como alternativa, el producto hidrogenado 32 se puede enviar a una unidad de separación 40 para retirar cualquier producto secundario 44 (es decir, agua, hidrocarburos (C_2-C_4) ligeros, o C_{18+}) de la composición de combustible de avión 42 deseada. En una realización, el producto hidrogenado 32 se puede separar en una fracción objeto de la composición de combustible de avión 42, una fracción con puntos de ebullición más bajos (no se muestra) y una fracción de productos secundarios con puntos de ebullición más elevados, tal como se muestra 44 para la presente realización. El producto hidrogenado 32 puede contener productos secundarios de la reacción de metátesis cruzada que se podrían separar en esta etapa si no se realizara una etapa de separación antes de la etapa de hidrogenación. En una realización, la destilación se usa para separar las fracciones. Como alternativa, la fracción de productos secundarios con puntos de ebullición más elevados se puede separar de la fracción objeto de la composición de combustible de avión enfriando el producto hidrogenado 32 a aproximadamente 38-66 °C, o -47-40 °C, o -65 °C y a continuación eliminando la fracción sólida mediante técnicas conocidas en la técnica tales como filtración o centrifugación.

En otra realización, basándose en la calidad del producto hidrogenado 32 o la composición de combustible de avión 42, puede haber una necesidad de procesamiento adicional para alcanzar las propiedades deseadas del combustible de avión tales como el punto de inflamabilidad, punto de congelación, o densidad energética. Por ejemplo, puede haber una necesidad de isomerizar los hidrocarburos de la n-parafina en el producto hidrogenado 32 o en la composición de combustible de avión 42, y producir una mezcla de compuestos de n-parafina e iso-parafina. Las reacciones de isomerización son bien conocidas en la técnica, tal como se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 3.150.205; 4.210.771; 5.095.169; y 6.214.764. Si la etapa de separación está

M es un metal de transición del Grupo 8;

L¹, L² y L³ son ligandos dadores de electrones neutros;

n es 0 o 1, de modo que L³ puede estar o no presente;

m es 0, 1 o 2;

5 X¹ y X² son ligandos aniónicos; y

R¹ y R² se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomo, hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido, y grupos funcionales,

en donde cualesquiera dos o más X¹, X², L¹, L², L³, R¹, y R² se pueden tomar en conjunto para formar un grupo cíclico, y además en donde uno cualquiera o más de X¹, X², L¹, L², L³, R¹, y R² se pueden unir a un soporte.

10 Los catalizadores preferentes contienen Ru u Os como el metal de transición del Grupo 8, con Ru siendo particularmente preferente.

Numerosas realizaciones de los catalizadores útiles en las reacciones de la divulgación se describen con más detalle a continuación. Por cuestiones de conveniencia, los catalizadores se describen en grupos, pero se debería hacer énfasis en que estos grupos no pretenden ser limitantes en modo alguno. Es decir, cualquiera de los catalizadores útiles en la divulgación se puede ajustar a la descripción de más de uno de los grupos que se describen en la presente memoria.

15

A continuación, un primer grupo de catalizadores se denomina comúnmente catalizadores de tipo Grubbs de 1^a Generación, y tienen la estructura de fórmula (III). Para el primer grupo de catalizadores, M y m son como se describieron anteriormente, y n, X¹, X², L¹, L², L³, R¹, y R² son como se describen a continuación.

20 Para el primer grupo de catalizadores, n es 0, y L¹ y L² se seleccionan independientemente entre fosfina, fosfina sulfonada, fosfito, fosfinito, arsina, estibina, éter, amina, imina, sulfóxido, carboxilo, nitrosilo, piridina, piridina sustituida, imidazol, imidazol sustituido, pirazina, y tioéter. Los ligandos a modo de ejemplo son fosfinas trisustituidas.

X¹ y X² son ligandos aniónicos, y pueden ser iguales o diferentes, o se pueden unir juntos para formar un grupo cíclico, por lo general, aunque no necesariamente, un anillo de cinco a ocho miembros. En realizaciones preferentes, X¹ y X² cada uno de es independientemente hidrógeno, haluro, o uno de los siguientes grupos: alquilo C₁-C₂₀, arilo C₅-C₂₄, alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₅-C₂₄, alcoxicarbonilo C₂-C₂₀, ariloxicarbonilo C₆-C₂₄, acilo C₂-C₂₄, aciloxi C₂-C₂₄, sulfonato de alquilo C₁-C₂₀, sulfonato de arilo C₅-C₂₄, alquilsulfanilo C₁-C₂₀, arilsulfanilo C₅-C₂₄, alquilsulfinito C₁-C₂₀, o arilsulfinito C₅-C₂₄. Opcionalmente, X¹ y X² pueden estar sustituidos con uno o más restos seleccionados entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, arilo C₅-C₂₄, y haluro, que pueden, a su vez, con la excepción de haluro, estar chiflidos adicionalmente con uno o más grupos seleccionados entre haluro, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, y fenilo. En realizaciones más preferentes, X¹ y X² son haluro, benzoato, acilo C₂-C₆, alcoxicarbonilo C₂-C₆, alquilo C₁-C₆, fenoxi, alcoxi C₁-C₆, alquilsulfanilo C₁-C₆, arilo, o alquilsulfonilo C₁-C₆. Incluso en realizaciones más preferentes, X¹ y X² son cada uno haluro, CF₃CO₂, CH₃CO₂, CFH₂CO₂, (CH₃)₃CO, (CF₃)₂(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, PhO, MeO, EtO, tosilato, mesilato, o trifluorometano-sulfonato. En las realizaciones más preferentes, X¹ y X² son cada uno cloruro.

25

R¹ y R² se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo (p. ej., alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₅-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄, etc.), hidrocarbilo sustituido (p. ej., alquilo C₁-C₂₀ sustituido, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₅-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄, etc.), hidrocarbilo que contiene heteroátomo (p. ej., alquilo C₁-C₂₀ que contiene heteroátomo, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₅-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄, etc.), e hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido (p. ej., alquilo C₁-C₂₀ que contiene heteroátomo sustituido, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₅-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄, etc.), y grupos funcionales. R¹ y R² también se pueden unir para formar un grupo cíclico, que puede ser alifático o aromático, y puede contener sustituyentes y/o heteroátomos. Generalmente, un grupo cíclico de ese tipo contendrá de 4 a 12, preferiblemente 5, 6, 7, o 8 átomos en el anillo.

40

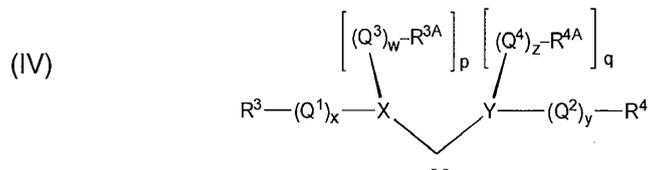
En catalizadores preferentes, R¹ es hidrógeno y R² se selecciona entre alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, y arilo C₅-C₂₄, más preferiblemente alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, y arilo C₅-C₁₄. Aún más preferiblemente, R² es fenilo, vinilo, metilo, isopropilo, o t-butilo, opcionalmente sustituido con uno o más restos seleccionados entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, fenilo, y un grupo funcional Fn como se ha definido anteriormente en la presente memoria. Más preferiblemente, R² es fenilo o vinilo sustituido con uno o más restos seleccionados entre metilo, etilo, cloro, bromo, yodo, flúor, nitro, dimetilamino, metilo, metoxi, y fenilo. De manera óptima, R² es fenilo o -C=C(CH₃)₂.

50

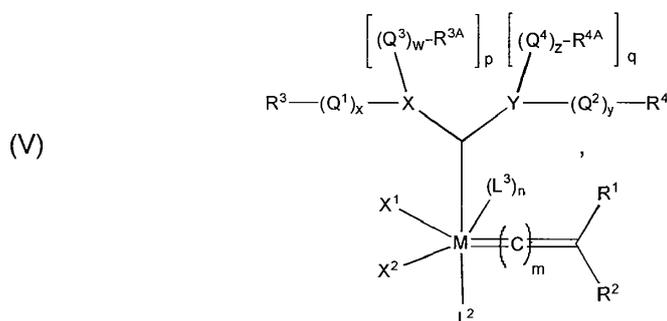
Cualesquiera dos o más (por lo general dos, tres, o cuatro) de X¹, X², L¹, L², L³, R¹, y R² se pueden tomar en conjunto para formar un grupo cíclico, como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.312.940 de Grubbs *et al.* Cuando cualquiera de X¹, X², L¹, L², L³, R¹, y R² se unen para formar grupos cíclicos, esos grupos cíclicos pueden contener de 4 a 12, preferiblemente 4, 5, 6, 7 u 8 átomos, o pueden

comprender dos o tres de tales anillos, que se pueden estar fusionados o unidos. Los grupos cíclicos pueden ser alifáticos o aromáticos, y pueden contener heteroátomo y/o estar sustituidos. En algunos casos, el grupo cíclico forma un ligando bidentado o un ligando tridentado. Los ejemplos de ligandos bidentados incluyen, pero no se limitan a, bisfosfinas, dialcóxidos, alquildicetonatos, y arildicetonatos.

- 5 Un segundo grupo de catalizadores, denominado comúnmente catalizadores de tipo Grubbs de 2ª Generación, tienen la estructura de fórmula (III), en donde L¹ es un ligando de carbeno que tiene la estructura de fórmula (IV):



de modo que el complejo puede tener la estructura de fórmula (V):



- 10 en donde M, m, n, X¹, X², L², L³, R¹, y R² son como se ha definido para el primer grupo de catalizadores, y los sustituyentes restantes son como siguen a continuación.

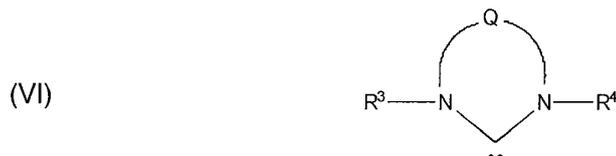
X e Y son heteroátomos seleccionados por lo general entre N, O, S, y P. Dado que O y S son divalentes, p es necesariamente cero cuando X es O o S, y q es necesariamente cero cuando Y es O o S. Sin embargo, cuando X es N o P, entonces p es 1, y cuando Y es N o P, entonces q es 1. En una realización preferente, tanto X como Y son N.

- 15 Q¹, Q², Q³, y Q⁴ son conectores, por ejemplo, hidrocarbilenos (incluyendo hidrocarbilenos sustituidos, hidrocarbilenos que contienen heteroátomo, e hidrocarbilenos que contienen heteroátomo sustituido, tal como alquilenos sustituidos y/o que contienen heteroátomo) o -(CO)-, y w, x, y, y z son independientemente cero o 1, lo que significa que cada conector es opcional. Preferiblemente, w, x, y, y z son todos cero. Además, dos o más sustituyentes en átomos adyacentes dentro de Q¹, Q², Q³, y Q⁴ se pueden unir para formar un grupo cíclico adicional.

- 20 R³, R^{3A}, R⁴, y R^{4A} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomo, e hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido.

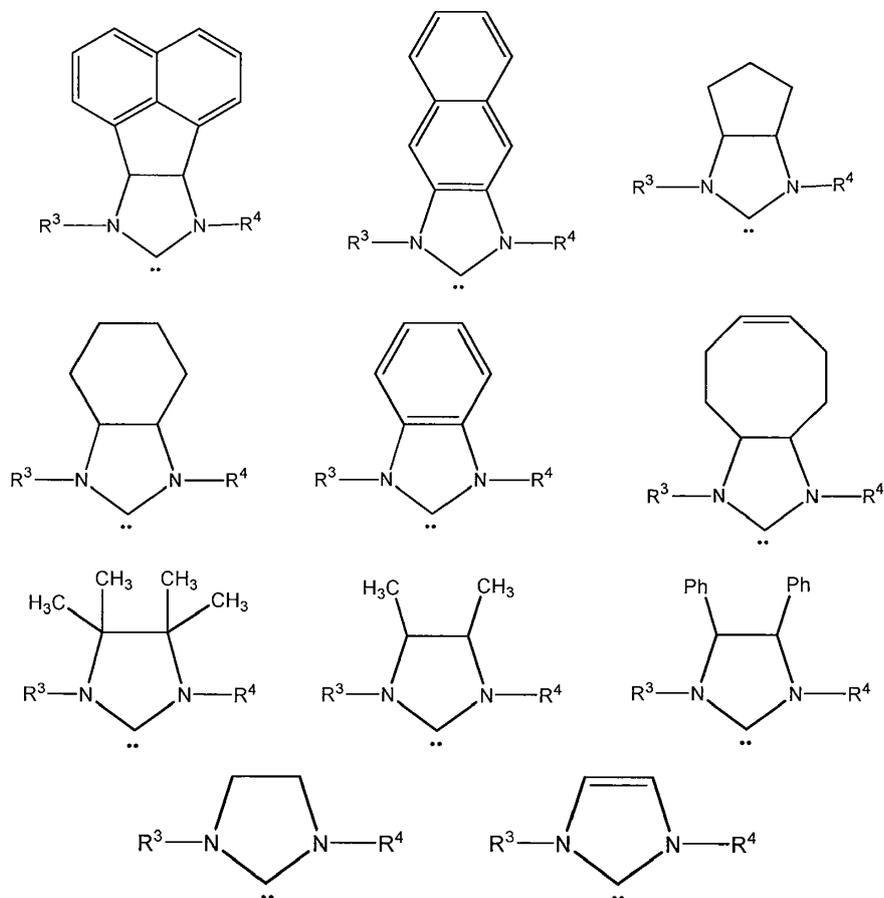
Además, cualesquiera dos o más X¹, X², L¹, L², L³, R¹, R², R³, R^{3A}, R⁴, y R^{4A} se pueden tomar en conjunto para formar un grupo cíclico, y uno cualquiera o más X¹, X², L¹, L², L³, R¹, R², R³, R^{3A}, R⁴, y R^{4A} se pueden unir a un soporte.

- 25 Preferiblemente, R^{3A} y R^{4A} se unen para formar un grupo cíclico de modo que el ligando de carbeno es un carbeno heterocíclico y preferiblemente un carbeno N-heterocíclico, tal como el carbeno N-heterocíclico que tiene la estructura de fórmula (VI):



- 30 en donde R³ y R⁴ se definieron anteriormente, preferiblemente con al menos uno de R³ y R⁴, y más preferiblemente tanto R³ como R⁴, siendo alicíclicos o aromáticos de uno a aproximadamente cinco anillos, y que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos y/o sustituyentes. Q es un conector, por lo general un conector de hidrocarbilenos, e incluye conectores de hidrocarbilenos sustituidos, hidrocarbilenos que contienen heteroátomo, e hidrocarbilenos que contienen heteroátomo, en donde dos o más sustituyentes en átomos adyacentes dentro de Q también se pueden unir para formar una estructura cíclica adicional, que se puede sustituir del mismo modo para proporcionar una estructura políptica fusionada de dos a aproximadamente cinco grupos cíclicos. Q es a menudo, aunque de nuevo no es necesario, un enlace de dos átomos o un enlace de tres átomos.

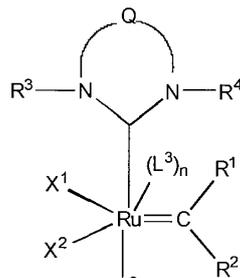
Los ejemplos de ligandos de carbeno N-heterocíclico adecuados como L¹ incluyen por lo tanto, pero no se limitan a, los siguientes:



5

Cuando M es rutenio, entonces, los complejos preferentes tienen la estructura de fórmula (VII).

(VII)



En una realización más preferente, Q es un enlace de dos átomos que tiene la estructura -CR¹¹R¹²-CR¹³R¹⁴- o -CR¹¹=CR¹³-, preferiblemente -CR¹¹R¹²-CR¹³R¹⁴-, en donde R¹¹, R¹², R¹³, y R¹⁴ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomo, hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido, y grupos funcionales. Los ejemplos de grupos funcionales en la presente memoria incluyen carboxilo, alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₅-C₂₄, alcocarbonilo C₂-C₂₀, alcocarbonilo C₅-C₂₄, aciloxi C₂-C₂₄, alquiltio C₁-C₂₀, ariltio C₅-C₂₄, alquilsulfinilo C₁-C₂₀, y alquilsulfinilo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituido con uno o más restos seleccionados entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, arilo C₅-C₁₄, hidroxilo, sulfhidrilo, formilo, y haluro. R¹¹, R¹², R¹³, y R¹⁴ se seleccionan preferiblemente de forma independiente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ sustituido, heteroalquilo C₁-C₁₂, heteroalquilo C₁-C₁₂ sustituido, fenilo, y fenilo sustituido. Como alternativa, cualesquiera dos de R¹¹, R¹², R¹³, y R¹⁴ se pueden unir juntos para formar una estructura de anillos sustituidos o sin sustituir, saturados o insaturados, por ejemplo, un grupo alicíclico C₄-C₁₂ o un grupo arilo C₅ o C₆, que puede estar sustituido por sí mismo, por ejemplo, con grupos alicíclicos o aromáticos unidos o fusionados, o con otros sustituyentes.

20

Cuando R³ y R⁴ son aromáticos, por lo general, aunque no de forma necesaria, están formados por uno o dos anillos aromáticos, que pueden estar o no sustituidos, por ejemplo, R³ y R⁴ pueden ser fenilo, fenilo sustituido, bifenilo, bifenilo sustituido, o similares. En una realización preferente, R³ y R⁴ son los mismos y cada uno son fenilo sin

sustituir o fenilo sustituido con hasta tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀ sustituido, heteroalquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₂₀ sustituido, arilo C₅-C₂₄, arilo C₅-C₂₄ sustituido, heteroarilo C₅-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄, o haluro. Preferiblemente, cualquier sustituyente presente es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, arilo C₅-C₁₄, arilo C₅-C₁₄ sustituido, o haluro. Como un ejemplo, R³ y R⁴ son mesitilo.

- 5 En un tercer grupo de catalizadores que tienen la estructura de fórmula (III), M, m, n, X¹, X², R¹, y R² son como se ha definido para el primer grupo de catalizadores, L¹ es un ligando dador de electrones neutro de coordinación elevada tal como cualquiera de los que se describieron para el primer y segundo grupos de catalizadores, y L² y L³ son ligandos dadores de electrones neutros de coordinación baja en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. De nuevo, n es cero o 1, de modo que L³ puede estar o no presente. Generalmente, en el tercer grupo de catalizadores, L² y L³ son grupos monocíclicos de cinco o seis miembros opcionalmente sustituidos que contienen de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 3, lo más preferiblemente de 1 a 2 heteroátomos, o son estructuras bicíclicas o policíclicas opcionalmente sustituidas formadas por 2 a 5 de tales grupos monocíclicos de cinco o seis miembros. Si el grupo heterocíclico está sustituido, no se debería sustituir en un heteroátomo de coordinación, y un resto cíclico cualquiera dentro de un grupo heterocíclico generalmente no estará sustituido con más de 3 sustituyentes.
- 10 Para el tercer grupo de catalizadores, los ejemplos de L² y L³ incluyen, pero no se limitan a, heterociclos que contienen nitrógeno, azufre, oxígeno, o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de heterociclos que contienen nitrógeno apropiados para L² y L³ incluyen piridina, biperidina, piridazina, pirimidina, biperidamina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,3-triazina, pirrol, 2H-pirrol, 3H-pirrol, pirazol, 2H-imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, indol, 3H-indol, 1H-isoindol, ciclopenta(b)piridina, indazol, quinolina, bisquinolina, isoquinolina, bisisoquinolina, quinolina, quinazolina, naftiridina, piperidina, piperazina, pirrolidina, pirazolidina, quinuclidina, imidazolidina, picolilimina, purina, benzoimidazol, bisimidazol, fenazina, acridina, y carbazol.

Los ejemplos de heterociclos que contienen azufre apropiados para L² y L³ incluyen tiofeno, 1,2-ditio, 1,3-ditio, tiepina, benzo(b)tiofeno, benzo(c)tiofeno, tionafteno, dibenzotiofeno, 2H-tiopirano, 4H-tiopirano, y tioantreno.

Los ejemplos de heterociclos que contienen oxígeno apropiados para L² y L³ incluyen 2H-pirano, 4H-pirano, 2-pirona, 4-pirona, 1,2-dioxina, 1,3-dioxina, oxepina, furano, 2H-1-benzopirano, cumarina, cumarona, cromeno, croman-4-ona, isocromen-1-ona, isocromen-3-ona, xanteno, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, y dibenzofurano.

Los ejemplos de heterociclos mixtos apropiados para L² y L³ incluyen isoxazol, oxazol, tiazol, isotiazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 3H-1,2,3-dioxazol, 3H-1,2-oxatiol, 1,3-oxatiol, 4H-1,2-oxazina, 2H-1,3-oxazina, 1,4-oxazina, 1,2,5-oxatiazina, o-isooxazina, fenoxazina, fenotiazina, pirano[3,4-b]pirrol, indoxazina, benzoxazol, antranilo, y morfolina.

Los ligandos L² y L³ preferentes son heterociclos que contienen nitrógeno y que contienen oxígeno aromáticos, y los ligandos L² y L³ particularmente preferentes son ligandos de N-heteroarilo monocíclicos que están opcionalmente sustituidos con 1 a 3, preferiblemente 1 o 2, sustituyentes. Los ejemplos específicos de ligandos L² y L³ particularmente preferentes son piridina y piridinas sustituidas, tales como 3-bromopiridina, 4-bromopiridina, 3,5-dibromopiridina, 2,4,6-tribromopiridina, 2,6-dibromopiridina, 3-cloropiridina, 4-cloropiridina, 3,5-dicloropiridina, 2,4,6-tricloropiridina, 2,6-dicloropiridina, 4-yodopiridina, 3,5-diyodopiridina, 3,5-dibromo-4-metilpiridina, 3,5-dicloro-4-metilpiridina, 3,5-dimetil-4-bromopiridina, 3,5-dimetilpiridina, 4-metilpiridina, 3,5-diisopropilpiridina, 2,4,6-trimetilpiridina, 2,4,6-triisopropilpiridina, 4-(*terc*-butil)piridina, 4-fenilpiridina, 3,5-difenilpiridina, 3,5-dicloro-4-fenilpiridina, y similares.

40 En general, cualquier sustituyente presente en L² y/o L³ se selecciona entre halo, alquilo C₁-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀ sustituido, heteroalquilo C₁-C₂₀, heteroalquilo C₁-C₂₀ sustituido, arilo C₅-C₂₄, arilo C₅-C₂₄ sustituido, heteroarilo C₅-C₂₄, heteroarilo C₅-C₂₄ sustituido, alcarilo C₆-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄ sustituido, heteroalcarilo C₆-C₂₄, heteroalcarilo C₆-C₂₄ sustituido, aralquilo C₆-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄ sustituido, heteroaralquilo C₆-C₂₄, heteroaralquilo C₆-C₂₄ sustituido, y grupos funcionales, con grupos funcionales adecuados que incluyen, pero no se limitan a, alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₅-C₂₄, alquilcarbonilo C₂-C₂₀, arilcarbonilo C₆-C₂₄, alquilcarboniloxi C₂-C₂₀, arilcarboniloxi C₆-C₂₄, alcoxycarbonilo C₂-C₂₀, ariloxycarbonilo C₆-C₂₄, halocarbonilo, carbonato de alquilo C₂-C₂₀, carbonato de arilo C₆-C₂₄, carboxi, carboxilato, carbamoilo, mono-(alquil C₁-C₂₀)-carbamoilo sustituido, di-(alquil C₁-C₂₀)-carbamoilo sustituido, di-N-(alquilo C₁-C₂₀), N-(aril C₅-C₂₄)-carbamoilo sustituido, mono-(aril C₅-C₂₄)-carbamoilo sustituido, di-(aril C₆-C₂₄)-carbamoilo sustituido, tiocarbamoilo, mono-(alquil C₁-C₂₀)-tiocarbamoilo sustituido, di-(alquil C₁-C₂₀)-tiocarbamoilo sustituido, di-N-(alquil C₁-C₂₀)-N-(aril C₆-C₂₄)-tiocarbamoilo sustituido, mono-(aril C₆-C₂₄)-tiocarbamoilo sustituido, di-(aril C₆-C₂₄)-tiocarbamoilo sustituido, carbamido, formilo, tioformilo, amino, mono-(alquil C₁-C₂₀)-amino sustituido, di-(alquil C₁-C₂₀)-amino sustituido, mono-(aril C₅-C₂₄)-amino sustituido, di-(aril C₅-C₂₄)-amino sustituido, di-N-(alquil C₁-C₂₀), N-(aril C₅-C₂₄)-amino sustituido, alquilamido C₂-C₂₀, arilamido C₆-C₂₄, imino, alquilimino C₁-C₂₀, arilimino C₅-C₂₄, nitro, y nitroso. Además, dos sustituyentes adyacentes se pueden tomar en conjunto para formar un anillo, generalmente un anillo alicíclico o de arilo de cinco o seis miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos y de 1 a 3 como se mencionó anteriormente.

Los sustituyentes preferentes en L² y L³ incluyen, pero no se limitan a, halo, alquilo C₁-C₁₂, alquilo C₁-C₁₂ sustituido, heteroalquilo C₁-C₁₂, heteroalquilo C₁-C₁₂ sustituido, arilo C₅-C₁₄, arilo C₅-C₁₄ sustituido, heteroarilo C₅-C₁₄,

heteroarilo C₅-C₁₄ sustituido, alcarilo C₆-C₁₆, alcarilo C₆-C₁₆ sustituido, heteroalcarilo C₆-C₁₆, heteroalcarilo C₆-C₁₆ sustituido, aralquilo C₆-C₁₆, aralquilo C₆-C₁₆ sustituido, heteroaralquilo C₆-C₁₆, heteroaralquilo C₆-C₁₆ sustituido, alcoxi C₁-C₁₂, ariloxi C₅-C₁₄, alquilcarbonilo C₂-C₁₂, arilcarbonilo C₆-C₁₄, alquilcarboniloxi C₂-C₁₂, arilcarboniloxi C₆-C₁₄, alcoxycarbonilo C₂-C₁₂, ariloxycarbonilo C₆-C₁₄, halocarbonilo, formilo, amino, mono-(alquil C₁-C₁₂)-amino sustituido, di-(alquil C₁-C₁₂)-amino sustituido, mono-(aril C₅-C₁₄)-amino sustituido, di-(aril C₅-C₁₄)-amino sustituido, y nitro.

A partir de lo mencionado anteriormente, los sustituyentes más preferentes son halo, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, fenilo, fenilo sustituido, formilo, N,N-dialquil C₁-C₆amino, nitro, y heterociclo nitrógeno como se ha descrito anteriormente (incluyendo, por ejemplo, pirrolidina, piperidina, piperazina, pirazina, pirimidina, piridina, piridazina, etc.).

L² y L³ también se pueden tomar en conjunto para formar un ligando bidentado o multidentado que contiene dos o más, generalmente dos, heteroátomos de coordinación tales como N, O, S, o P, con tales ligandos preferentes siendo ligandos de diimina del tipo Brookhart. Un ligando bidentado representativo tiene la estructura de fórmula (VIII):



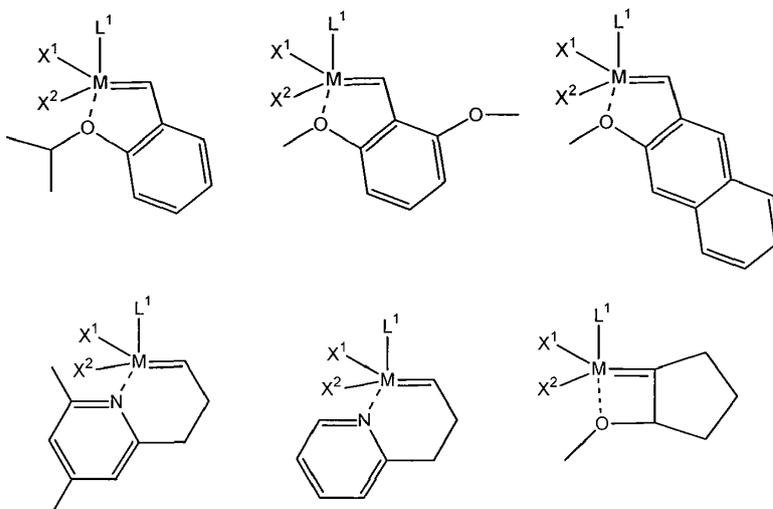
en donde R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, y R¹⁸ son hidrocarbilo (p. ej., alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₅-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄, o aralquilo C₆-C₂₄), hidrocarbilo sustituido (p. ej., alquilo C₁-C₂₀ sustituido, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₅-C₂₄, alcarilo C₆-C₂₄, o aralquilo C₆-C₂₄), hidrocarbilo que contiene heteroátomo (p. ej., heteroalquilo C₁-C₂₀, heteroarilo C₅-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄ que contiene heteroátomo, o alcarilo C₆-C₂₄ que contiene heteroátomo), o hidrocarbilo sustituido que contiene heteroátomo (p. ej., heteroalquilo C₁-C₂₀ sustituido, heteroarilo C₅-C₂₄, aralquilo C₆-C₂₄ que contiene heteroátomo, o alcarilo C₆-C₂₄ que contiene heteroátomo), o (1) R¹⁵ y R¹⁶, (2) R¹⁷ y R¹⁸, (3) R¹⁶ y R¹⁷, o (4) tanto R¹⁵ como R¹⁶, y tanto R¹⁷ como R¹⁸, se pueden tomar en conjunto para formar un anillo, es decir, un N-heterociclo. Los grupos cíclicos preferentes en tal caso son anillos de cinco y seis miembros, por lo general anillos aromáticos.

En un cuarto grupo de catalizadores que tienen la estructura de fórmula (III), dos de los sustituyentes se toman en conjunto para formar un ligando bidentado o un ligando tridentado. Los ejemplos de ligandos bidentados incluyen, pero no se limitan a, bisfosfinas, dialcóxidos, alquildicetonatos, y arildicetonatos. Los ejemplos específicos incluyen

-P(Ph)₂CH₂CH₂P(Ph)₂-, -As(Ph)₂CH₂CH₂As(Ph)₂-, -P(Ph)₂CH₂CH₂C(CF₃)₂O-, dianiones de binaftolato, dianiones de pinacolato, -P(CH₃)₂(CH₂)₂P(CH₃)₂- y -OC(CH₃)₂(CH₃)₂CO-. Los ligandos bidentados preferentes son

-P(Ph)₂CH₂CH₂P(Ph)₂- y -P(CH₃)₂(CH₂)₂P(CH₃)₂-. Los ligandos tridentados incluyen, pero no se limitan a, (CH₃)₂NCH₂CH₂P(Ph)CH₂CH₂N(CH₃)₂. Otros ligandos tridentados preferentes son aquellos en los que cualesquiera tres de X¹, X², L¹, L², L³, R¹, y R² (p. ej., X¹, L¹, y L²) se toman juntos para que sean ciclopentadienilo, indenilo, o fluorenilo, cada uno opcionalmente sustituido con alquenilo C₂-C₂₀, alcoxycarbonilo alquinilo C₂-C₂₀, alquilo C₁-C₂₀, arilo C₅-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquinoxilo C₂-C₂₀, alquinoxilo C₂-C₂₀, ariloxi C₅-C₂₀, C₂-C₂₀, alquiltio C₁-C₂₀, alquilsulfonilo C₁-C₂₀, o alquilsulfonilo C₁-C₂₀, cada uno de los cuales puede estar sustituido adicionalmente con alquilo C₁-C₆, haluro, alcoxi C₁-C₆ o con un grupo fenilo opcionalmente sustituido con haluro, alquilo C₁-C₆, o alcoxi C₁-C₆. Más preferiblemente, en compuestos de este tipo, X, L¹, y L² se toman en conjunto para que sean ciclopentadienilo o indenilo, cada uno opcionalmente sustituido con vinilo, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₅-C₂₀, carboxilato C₁-C₁₀, alcoxycarbonilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, o ariloxi C₅-C₂₀, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₆, haluro, alcoxi C₁-C₆ o con un grupo fenilo opcionalmente sustituido con haluro, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆. Más preferiblemente, X, L¹ y L² se pueden tomar en conjunto para que sean ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con vinilo, hidrógeno, metilo, o fenilo. Los ligandos tetradentados incluyen, pero no se limitan a O₂C(CH₂)₂P(Ph)(CH₂)₂P(Ph)(CH₂)₂CO₂, ftalocianinas, y porfirinas.

Los complejos en donde L² y R² están unidos son ejemplos del cuarto grupo de catalizadores, y comúnmente se llaman catalizadores de "Grubbs-Hoveyda". Los ejemplos de catalizadores de tipo Grubbs-Hoveyda incluyen los siguientes:



en donde L^1 , X^1 , X^2 , y M son como se ha descrito para cualquiera de los otros grupos de catalizadores.

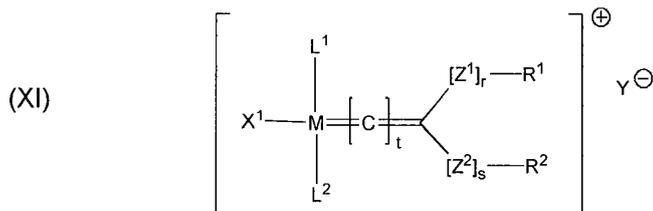
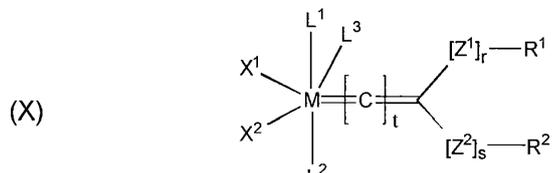
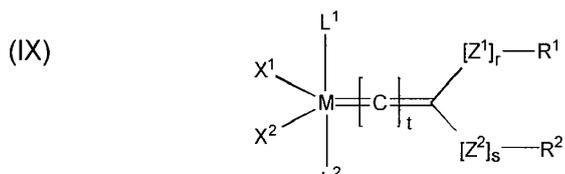
5 Además de los catalizadores que tienen la estructura de fórmula (III), como se ha descrito anteriormente, otros complejos de carbeno de metal de transición incluyen, pero no se limitan a:

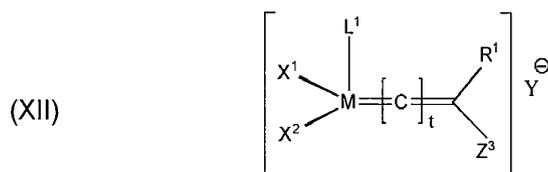
complejos de carbeno de metal rutenio u osmio neutros que contienen centros metálicos que se encuentran formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento electrónico de 16, están penta-coordinados, y tienen la fórmula general (IX);

10 complejos de carbeno de metal rutenio u osmio neutros que contienen centros metálicos que se encuentran formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento electrónico de 18, están hexa-coordinados, y tienen la fórmula general (X);

complejos de carbeno de metal rutenio u osmio catiónicos que contienen centros metálicos que se encuentran formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento electrónico de 14, están tetra-coordinados, y tienen la fórmula general (XI); y

15 complejos de carbeno de metal rutenio u osmio catiónicos que contienen centros metálicos que se encuentran formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento electrónico de 14, están tetra-coordinados, y tienen la fórmula general (XII):





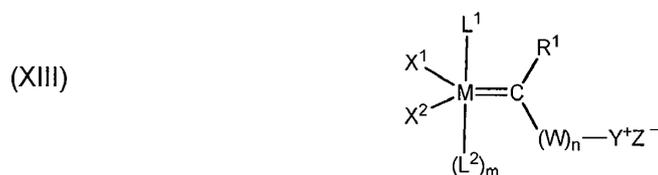
en donde: X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , n , L^3 , R^1 , y R^2 son como se definió para cualquiera de los cuatro grupos de catalizadores definidos anteriormente; r y s son independientemente cero o 1; t es un número entero en el intervalo de cero a 5;

- 5 Y es cualquier anión de no coordinación (p. ej., un ion haluro, BF_4^- , etc.); Z^1 y Z^2 se seleccionan independientemente entre $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $-PR^2-$, $-P(=O)R^2-$, $-P(OR^2)-$, $-P(=O)(OR^2)-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)O-$, $-S(=O)-$ y $-S(=O)_2-$; Z^3 es cualquier resto catiónico tal como $-P(R^2)_3^+$ o $-N(R^2)_3^+$; y

cualesquiera dos o más X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , n , Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^1 , y R^2 se pueden tomar en conjunto para formar un grupo cíclico, por ejemplo, un ligando multidentado, y

- 10 en donde uno cualquiera o más de X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , n , L^3 , Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^1 , y R^2 se pueden unir a un soporte.

Otros complejos adecuados incluyen carbenos de metal de transición del Grupo 8 que portan un sustituyente catiónico, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 7.365.140 (Piers *et al.*) que tienen la estructura general (XIII):



- 15 en donde:

M es un metal de transición del Grupo 8;

L^1 y L^2 son ligandos dadores de electrones neutros;

X^1 y X^2 son ligandos aniónicos;

R^1 es hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{12} , o hidrocarbilo C_1-C_{12} sustituido;

- 20 W es una unión de hidrocarbilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido y/o que contiene heteroátomo;

Y es un elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 con carga positiva sustituido con hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{12} , hidrocarbilo C_1-C_{12} sustituido; hidrocarbilo C_1-C_{12} que contiene heteroátomo, o hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido;

Z⁻ es un contraión con carga negativa;

- 25 m es cero o 1; y

n es cero o 1;

en donde cualesquiera dos o más L^1 , L^2 , X^1 , X^2 , R^1 , W, e Y se pueden tomar en conjunto para formar un grupo cíclico.

- 30 Cada uno de M, L^1 , L^2 , X^1 , y X^2 en la estructura (XIII) puede ser como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

- W es una unión de hidrocarbilo C_1-C_{20} opcionalmente sustituido y/o que contiene heteroátomo, por lo general una unión de alqueno C_1-C_{12} opcionalmente sustituido, por ejemplo, $-(CH_2)_i-$ en donde i es un número entero en el intervalo de 1 a 12 incluido y cualquiera de los átomos de hidrógeno se pueden sustituir con un sustituyente que no es hidrógeno como se ha descrito anteriormente en la presente memoria con respecto a la definición del término "sustituido". El subíndice n es cero o 1, lo que significa que W puede estar o no presente. En una realización preferente, n es cero.

Y es un elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 con carga positiva sustituido con hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{12} , hidrocarbilo C_1-C_{12} sustituido, hidrocarbilo C_1-C_{12} que contiene heteroátomo, o hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido. Preferiblemente, Y es un elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 con carga positiva sustituido

con hidrocarbilo C₁-C₁₂. Los grupos Y representativos incluyen P(R²)₃, P(R²)₃, As(R²)₃, S(R²)₂, O(R²)₂, en donde el radical R² se selecciona independientemente entre hidrocarbilo C₁-C₁₂; dentro de estos, los grupos Y preferentes son fosfinas de la estructura P(R²)₃ en donde el radical R² se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₁₂ y arilo, y por lo tanto incluye, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y fenilo. Y también puede ser un grupo heterocíclico que contiene el elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 con carga positiva. Por ejemplo, cuando el elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 es nitrógeno, Y puede ser un grupo piridinilo, pirazinilo, o imidazolilo opcionalmente sustituido.

Z⁻ es un contraión con carga negativa asociado con el complejo catiónico, y puede ser prácticamente cualquier anión, siempre y cuando el anión sea inerte con respecto a los componentes del complejo y los reactantes y reactivos usados en la reacción de metátesis catalizada. Los restos Z⁻ preferentes son aniones de baja coordinación, tales como, por ejemplo, [B(C₆F₅)₄]⁻, [BF₄]⁻, [B(C₆H₆)₄]⁻, [CF₃S(O)₃]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻, [AlCl₄]⁻, [FSO₃]⁻, [CB₁₁H₆Cl₆]⁻, [CB₁₁H₆Br₆]⁻, y [SO₃F:SbF₅]⁻. Los aniones preferentes adecuados como Z⁻ tienen la fórmula B(R¹⁵)₄⁻ en donde R¹⁵ es flúor, arilo, o arilo perfluorado, por lo general fluoro o arilo perfluorado. Los aniones más preferentes adecuados como Z⁻ son BF₄⁻ y B(C₆F₅)⁻, de forma óptima el último.

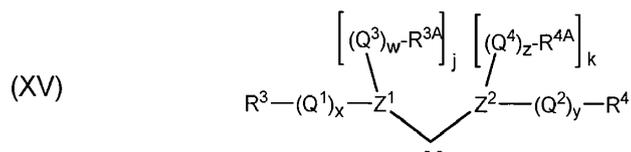
Se debería hacer énfasis en que cualesquiera dos o más X¹, X², L¹, L², R¹, W, e Y se pueden tomar en conjunto para formar un grupo cíclico, como se describe, por ejemplo, en el documento de patente de Estados Unidos N.º 5.312.940 de Grubbs *et al.* Cuando cualquiera de X¹, X², L¹, L², R¹, W, e Y se unen para formar grupos cíclicos, esos grupos cíclicos pueden ser anillos de cinco o seis miembros, o pueden comprender dos o tres anillos de cinco o seis miembros, que pueden estar fusionados o unidos. Los grupos cíclicos pueden ser alifáticos o aromáticos, y pueden contener heteroátomo y/o estar sustituidos, como se explica en la parte (I) de esta sección.

Un grupo de catalizadores a modo de ejemplo incluidos en la estructura de fórmula (XIII) son aquellos en donde m y n son cero, de modo que el complejo tiene la estructura de fórmula (XIV):

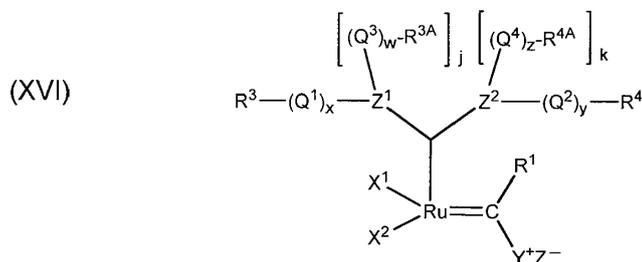


Los ligandos X¹, X², y L¹ posibles y preferentes son como se han descrito anteriormente con respecto a los complejos de fórmula (I), al igual que los restos Y⁺ y Z⁻ posibles y preferentes. M es Ru u Os, preferiblemente Ru, y R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente hidrógeno.

En los catalizadores de tipo fórmula (XIV), L¹ es preferiblemente un ligando de carbeno que contiene heteroátomo que tiene la estructura de fórmula (XV):



de modo que el complejo (XIV) tiene la estructura de fórmula (XVI):



en donde X¹, X², R¹, R², Y, y Z son como se han definido anteriormente, y los sustituyentes restantes son como sigue a continuación:

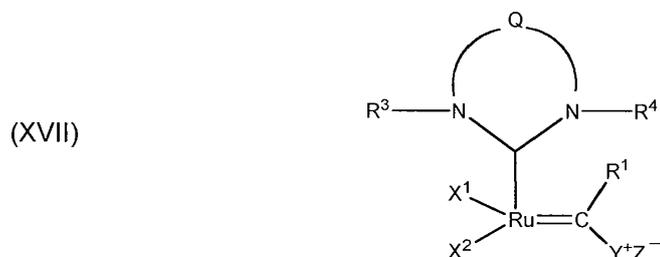
Z¹ y Z² son heteroátomos por lo general seleccionados entre N, O, S, y P. Dado que O y S son divalentes, j es necesariamente cero cuando Z¹ es O o S, y k es necesariamente cero cuando Z² es O o S. Sin embargo, cuando Z¹ es N o P, entonces j es 1, y cuando Z² es N o P, entonces k es 1. En una realización preferente, tanto Z¹ como Z² son N.

Q¹, Q², Q³, y Q⁴ son conectores, p. ej., hidrocarbilenos C₁-C₁₂, hidrocarbilenos C₁-C₁₂ sustituido, hidrocarbilenos C₁-C₁₂ que contiene heteroátomo, hidrocarbilenos C₁-C₁₂ sustituido que contiene heteroátomo, o -(CO)-, y w, x, y, y z son

independientemente cero o 1, lo que significa que cada conector es opcional. Preferiblemente, w, x, y, y z son todos cero.

R^3 , R^{3A} , R^4 , y R^{4A} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , hidrocarbilo C_1-C_{20} sustituido, hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene heteroátomo, e hidrocarbilo C_1-C_{20} sustituido que contiene heteroátomo.

Preferiblemente, w, x, y, y z son cero, Z^1 y Z^1 son N, y R^{3A} y R^{4A} se unen para formar $-Q-$, de modo que el complejo tiene la estructura de fórmula (XVII):



en donde R^3 y R^4 se han definido anteriormente, con preferiblemente al menos uno de R^3 y R^4 , y más preferiblemente tanto R^3 como R^4 , siendo alicíclicos o aromáticos de uno a son cero cinco anillos, y opcionalmente que contienen uno o más heteroátomos y/o sustituyentes. Q es un conector, por lo general un conector de hidrocarbilenos, que incluye conector de hidrocarbilenos C_1-C_{12} , hidrocarbilenos C_1-C_{12} sustituido, hidrocarbilenos C_1-C_{12} que contiene heteroátomo, o hidrocarbilenos C_1-C_{12} sustituido que contiene heteroátomo, en donde dos o más sustituyentes en átomos adyacentes dentro de Q se pueden unir para formar una estructura cíclica adicional, que se puede sustituir del mismo modo para proporcionar una estructura policíclica fusionada de dos a aproximadamente cinco grupos cíclicos. Q es a menudo, aunque no necesariamente, una unión de los átomos o una unión de tres átomos, por ejemplo, $-CH_2-CH_2-$, $-CH(Ph)-CH(Ph)-$ en donde Ph es fenilo; $=CR-N=$, dando lugar a un grupo triazolilo sin sustituir (cuando $R = H$) o sustituido ($R =$ distinto a H); o $-CH_2-SiR_2-CH_2-$ (en donde R es H, alquilo, alcoxi, etc.).

En una realización más preferente, Q es una unión de dos átomos que tiene la estructura $-CR^8R^9-CR^{10}R^{11}-$ o $-CR^8=CR^{10}-$, preferiblemente $-CR^8R^9-CR^{10}R^{11}-$, en donde R^8 , R^9 , R^{10} , y R^{11} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{12} , hidrocarbilo C_1-C_{12} sustituido, hidrocarbilo C_1-C_{12} sustituido que contiene heteroátomo, hidrocarbilo C_1-C_{12} que contiene heteroátomo sustituido, y grupos funcionales como se definió en la parte (I) de esta sección. Los ejemplos de grupos funcionales en la presente memoria incluyen carboxilo, alcoxi C_1-C_{20} , arilo C_5-C_{20} , alcocarbonilo C_2-C_{20} , alcocarbonilo C_2-C_{20} , aciloxi C_2-C_{20} , alquiltio C_1-C_{20} , ariltio C_5-C_{20} , alquilsulfonilo C_1-C_{20} , y alquilsulfonilo C_1-C_{20} , opcionalmente sustituido con uno o más restos seleccionados entre alquilo C_1-C_{10} , alcoxi C_1-C_{10} , arilo C_5-C_{20} , hidroxilo, sulfhidrilo, formilo, y haluro. Como alternativa, cualesquiera dos de R^8 , R^9 , R^{10} , y R^{11} se pueden unir juntos para formar una estructura de anillos sustituidos o sin sustituir, saturados o insaturados, por ejemplo, un grupo alicíclico C_4-C_{12} o un grupo arilo C_5 o C_6 , que por sí mismo puede estar sustituido, por ejemplo, con grupos alicíclicos o aromáticos unidos o fusionados, o con otros sustituyentes.

A partir del documento de patente de Estados Unidos N.º 7.365.140 se pueden obtener detalles adicionales con respecto a tales complejos de fórmula (XIII), así como métodos de preparación asociados.

Tal como se entiende en el campo de la catálisis, los soportes sólidos adecuados para cualquiera de los catalizadores que se describen en la presente memoria pueden ser materiales de origen sintético, semisintético, o natural, que pueden ser orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, poliméricos, cerámicos, o metálicos. La unión al soporte por lo general será, aunque no necesariamente, covalente, y el enlace covalente puede ser directo o indirecto, si fuera indirecto, por lo general a través de un grupo funcional sobre una superficie de soporte.

Los ejemplos no limitantes de catalizadores que se pueden usar en las reacciones de la presente divulgación se describen con detalle en el documento PCT/US2008/009635, pg. 38-45.

En la técnica se conocen técnicas para usar los catalizadores de metátesis (véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 7.102.047; 6.794.534; 6.696.597; 6.414.097; 6.306.988; 5.922.863; 5.750.815; y catalizadores de metátesis con ligandos en la Publicación de Estados Unidos N.º 2007/0004917 A1). Un número de los catalizadores de metátesis tal como se muestran se fabrican en Materia, Inc. (Pasadena, CA).

Los ejemplos adicionales de catalizadores de metátesis incluyen, pero no se limitan a, complejos de carbeno metálico seleccionados del grupo que consiste en molibdeno, osmio, cromo, renio, y tungsteno. El término "complejo" se refiere a un átomo metálico, tal como un átomo de metal de transición, con al menos un ligando o agente formador de complejos coordinado o unido al mismo. Por lo general un ligando de ese tipo es una base de Lewis en complejos de carbeno metálico útiles para metátesis de alquino o alqueno. Los ejemplos habituales de los ligandos de ese tipo incluyen fosfinas, haluros y carbenos estabilizados. Algunos catalizadores de metátesis pueden usar múltiples metales o co-catalizadores metálicos (p. ej., un catalizador que comprende un haluro de tungsteno, un

compuesto de tetraalquil estaño, y un compuesto de organoaluminio).

Un catalizador inmovilizado se puede usar para el proceso de metátesis. Un catalizador inmovilizado es un sistema que comprende un catalizador y un soporte, el catalizador asociado con el soporte. Las asociaciones a modo de ejemplo entre catalizador y el soporte se pueden producir a modo de enlaces químicos o interacciones débiles (p. ej., enlaces de hidrógeno, interacciones entre dador y aceptor) entre el catalizador, o cualquier parte del mismo, y el soporte o cualquier parte del mismo. El soporte pretende incluir cualquier material adecuado para hacer de soporte para el catalizador. Por lo general, los catalizadores inmovilizados son catalizadores de fase sólida que actúan sobre reactivos y productos en fase líquida o gaseosa. Los soportes a modo de ejemplo son polímeros, sílice, alúmina. Un catalizador inmovilizado de ese tipo se puede usar en un proceso de flujo. Un catalizador inmovilizado puede simplificar la purificación de productos y la recuperación del catalizador de modo que el reciclado del catalizador puede ser más conveniente.

El proceso de metátesis se puede realizar en cualquier condición adecuada para producir los productos de metátesis deseados. Por ejemplo, estequiometría, atmósfera, disolvente, temperatura y presión se pueden seleccionar para producir un producto deseado y para minimizar los productos secundarios no deseados. El proceso de metátesis se puede realizar en una atmósfera inerte. De forma análoga, si un reactivo se suministra como un gas, se puede usar un diluyente gaseoso inerte. La atmósfera inerte o diluyente gaseoso inerte por lo general es un gas inerte, lo que significa que el gas no interactúa con el catalizador de metátesis para impedir esencialmente la catálisis. Por ejemplo, los gases inertes particulares se seleccionan entre el grupo que consiste en helio, neón, argón, nitrógeno y combinaciones de los mismos.

De forma análoga, si se usa un disolvente, el disolvente elegido se puede seleccionar para que sea esencialmente inerte con respecto al catalizador de metátesis. Por ejemplo, los disolventes esencialmente inertes incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xilenos, etc.; hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como clorobenceno y diclorobenceno; disolventes alifáticos, incluyendo pentano, hexano, heptano, ciclohexano, etc.; y alcanos clorados, tales como diclorometano, cloroformo, dicloroetano, etc.

En ciertas realizaciones, un ligando se puede añadir a la mezcla de reacción de metátesis. En muchas realizaciones que usan un ligando, el ligando se seleccionó para que sea una molécula que estabilice el catalizador, y por lo tanto puede proporcionar un aumento del número de renovaciones del catalizador. En algunos casos, el ligando puede alterar la selectividad de la reacción y la distribución del producto. Los ejemplos de ligandos que se pueden usar incluyen ligandos de base de Lewis, tales como, pero no limitados a, trialkilfosfinas, por ejemplo triciclohexilfosfina y tributil fosfina; triarilfosfinas, tal como trifenilfosfina; diarilalkilfosfinas, tal como, difenilciclohexilfosfina; piridinas, tales como 2,6-dimetilpiridina, 2,4,6-trimetilpiridina; así como otros ligandos básicos de Lewis, tales como óxidos de fosfina y fosfinitas. Durante la metátesis también pueden estar presentes aditivos que aumentan el periodo de duración del catalizador.

La temperatura de reacción de la metátesis puede ser una variable que controle la velocidad en donde la temperatura se selecciona para que proporcione un producto deseado a una velocidad aceptable. La temperatura de la metátesis puede ser superior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, puede ser superior a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y por lo general es superior aproximadamente $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ o superior a aproximadamente $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por lo general, la temperatura de la reacción de metátesis es inferior a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo general inferior a aproximadamente $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un intervalo de temperaturas a modo de ejemplo para la reacción de metátesis varía de aproximadamente $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La reacción de metátesis se puede desarrollar a cualquier presión deseada. Por lo general, será deseable mantener una presión total que sea lo suficientemente elevada como para mantener el reactivo de metátesis cruzada en solución. Por lo tanto, a medida que aumenta el peso molecular del reactivo de metátesis cruzada, el intervalo de presión inferior por lo general disminuye porque aumenta el punto de ebullición del reactivo de metátesis cruzada. La presión total se puede seleccionar para que sea superior a 10 kPa , en algunas realizaciones superior a aproximadamente 30 kPa , o superior a aproximadamente 100 kPa . Por lo general la presión de la reacción no es superior a aproximadamente 7000 kPa , en algunas realizaciones no superior a aproximadamente 3000 kPa . Un intervalo de presiones a modo de ejemplo para la reacción de metátesis es de aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 3000 kPa .

En algunas realizaciones, la reacción de metátesis se cataliza con un sistema que contiene tanto un componente metálico tanto de transición como de no transición. El número más activo y más elevado de sistemas de catalizadores se obtienen a partir de metales de transición del Grupo VI A, por ejemplo, tungsteno y molibdeno.

En algunas realizaciones, el poliol éster insaturado se hidrogena parcialmente antes de someterlo a la reacción de metátesis. La hidrogenación parcial del poliol éster insaturado reduce el número de dobles enlaces que están disponibles para la reacción de metátesis posterior. En algunas realizaciones, el poliol éster insaturado se somete a metátesis para formar un poliol éster insaturado que se ha sometido a metátesis, y el poliol éster insaturado que se ha sometido a metátesis a continuación se hidrogena (p. ej., se hidrogena parcial o totalmente) para formar un poliol éster insaturado que se ha sometido a metátesis hidrogenado. En algunas realizaciones, los ciclos de hidrogenación adicionales se usan para ayudar en la conversión de los poliol ésteres insaturados principalmente en parafinas $\text{C}_9\text{-C}_{21}$ (alcanos), y preferiblemente en parafinas $\text{C}_9\text{-C}_{15}$ (alcanos).

La hidrogenación se puede realizar según cualquier método conocido para la hidrogenación de compuestos que contienen dobles enlaces tales como aceites vegetales. En algunas realizaciones, el poliol éster insaturado o poliol éster insaturado que se ha sometido metátesis se hidrogena en presencia de un catalizador de níquel que se ha reducido por vía química con hidrógeno hasta un estado activo. Los ejemplos comerciales de catalizadores de hidrogenación de níquel soportado incluyen los disponibles con las denominaciones de marca comercial "NYSOFACT", "NYSOSEL", y "NI 5248 D" (de Englehard Corporation, Iselin, NH). Los catalizadores de hidrogenación de níquel soportado adicionales incluyen los disponibles en el mercado con las denominaciones de marca comercial "PRICAT 9910", "PRICAT 9920", "PRICAT 9908", "PRICAT 9936" (de Johnson Matthey Catalysts, Ward Hill, MA).

El catalizador de hidrogenación puede comprender, por ejemplo, níquel, cobre, paladio, platino, molibdeno, hierro, rutenio, osmio, rodio, o iridio. También se puede usar combinaciones de metales. El catalizador útil puede ser heterogéneo u homogéneo. En algunas realizaciones, los catalizadores son catalizadores de rutenio soportado.

En algunas realizaciones, el catalizador de hidrogenación comprende níquel y se ha reducido por vía química con hidrógeno hasta un estado activo (es decir, níquel reducido) proporcionado sobre un soporte. El soporte puede comprender sílice porosa (p. ej., tierra de diatomeas también conocida como kieselguhr, infusorial, diatomeas, o sílicea) o alúmina. Los catalizadores se caracterizan por un área de superficie de níquel elevada por gramo de níquel.

Las partículas del catalizador de níquel soportado se pueden dispersar en un medio protector que comprende triacillicérido endurecido, aceite comestible, o sebo. En una realización ejemplar, el catalizador de níquel soportado se dispersa en el medio protector a un nivel de aproximadamente un 22 % en peso de níquel.

Los catalizadores de níquel soportados pueden ser del tipo que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 3.351.566 (Taylor *et al.*). Estos catalizadores comprenden níquel-sílice sólidos que tienen un área de superficie de níquel elevada estabilizada de 45 a 60 metros cuadrados por gramo y un área de superficie total de 225 a 300 metros cuadrados por gramo. Los catalizadores se preparan precipitando el níquel y los iones silicato de la solución tal como hidrosilicato de níquel sobre partículas de sílice porosa en proporciones tales que el catalizador activado contiene de un 25 % en peso a un 50 % en peso de níquel y un contenido de sílice total de un 30 % en peso a un 90 % en peso. Las partículas se activan por calcinación en aire de 600 °F a 900 °F (de 315,6 °C a 482,2 °C), y a continuación se reducen con hidrógeno.

En el documento EP 0 168 091 se describen catalizadores útiles que tienen un contenido de níquel elevado, en donde el catalizador se prepara por precipitación de un compuesto de níquel. Un compuesto de aluminio soluble se añade a la suspensión del compuesto de níquel precipitado mientras que el precipitado está madurando. Después de la reducción del precursor del catalizador resultante, el catalizador reducido por lo general tiene un área de superficie de níquel del orden de 90 a 150 metros cuadrados por gramo de níquel total. Los catalizadores tienen una proporción atómica de níquel/aluminio en el intervalo de 2 a 10 y tienen un contenido de níquel total de más de aproximadamente un 66 % en peso.

En el documento EP 167.201 se describen catalizadores útiles de níquel/alúmina/sílice con una actividad elevada. Los catalizadores reducidos tienen un área de superficie de níquel elevada por gramo de níquel total en el catalizador. En el documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.846.772 se describen catalizadores de hidrogenación de níquel/sílice útiles. Los catalizadores se producen por arrendamiento de una suspensión de partículas de sílice (p. ej., kieselguhr) en una solución acuosa de carbonato de níquel y amina durante un periodo total de al menos 200 minutos a un pH superior a 7,5, seguido de filtración, lavado, secado, y opcionalmente calcinación. Se informa que los catalizadores de hidrogenación de níquel/sílice presentan una mejora de las propiedades de filtración. El documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.490.480 informa de catalizadores de hidrogenación de níquel/alúmina de área superficial elevada que tienen un contenido de níquel total de un 5 % a un 40 % en peso.

Los ejemplos comerciales de catalizadores de hidrogenación de níquel soportado incluyen los disponibles con las denominaciones de marca comercial "NYSOFACT", "NYSOSEL", y "NI 5248 D" (de Englehard Corporation, Iselin, NH). Los catalizadores adicionales de hidrogenación de níquel soportado incluyen los disponibles en el mercado con las denominaciones de marca comercial "PRICAT 9910", "PRICAT 9920", "PRICAT 9908", y "PRICAT 9936" (de Johnson Matthey Catalysts, Ward Hill, MA).

La hidrogenación se puede realizar en un proceso discontinuo o en un proceso continuo y puede ser hidrogenación parcial o hidrogenación completa. En un proceso discontinuo representativo, un vacío se produce en el espacio de cabeza de un recipiente de reacción agitado y el recipiente de reacción se carga con el material a hidrogenar (p. ej., aceite de soja RBD o aceite de soja RBD sometido a metátesis). El material a continuación se calienta a una temperatura deseada. Por lo general, la temperatura varía de aproximadamente 50 °C a 350 °C, por ejemplo, de aproximadamente 100 °C a 300 °C o de aproximadamente 150 °C a 250 °C. La temperatura deseada puede variar, por ejemplo, con presión de gas hidrógeno. Por lo general, una presión de gas más elevada necesita una temperatura más baja. En un recipiente separado, el catalizador de hidrogenación se pesa en un recipiente de mezcla y se pone en suspensión en una pequeña cantidad del material a hidrogenar (p. ej., aceite de soja RBD o

aceite de soja RBD sometido a metátesis). Cuando el material a hidrogenar alcanza la temperatura deseada, la suspensión de catalizador de hidrogenación se añadía el recipiente de reacción. A continuación el gas hidrógeno se bombea en el recipiente de reacción para conseguir una presión deseada de gas H₂. Por lo general, la presión de gas H₂ varía de aproximadamente 15 a 3000 psig (de aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 20,7 MPa), por ejemplo, de aproximadamente 15 psig a 90 psig (de aproximadamente 0,1 MPa a aproximadamente 0,6 MPa). A medida que aumenta la presión del gas, puede ser necesario un equipo de procesamiento a alta presión más especializado. En estas condiciones, la reacción de hidrogenación comienza y se permite una temperatura aumente hasta la temperatura de hidrogenación deseada (p. ej., de aproximadamente 120 °C a 200 °C) cuando se mantiene mediante enfriamiento de la masa de reacción, por ejemplo, con serpentines de refrigeración. Cuando se alcanza el grado de hidrogenación deseado, la masa de reacción se enfría a la temperatura de filtración deseada.

La cantidad de catalizador de hidrogenación por lo general se selecciona en vista de un número de factores que incluyen, por ejemplo, el tipo de catalizador de hidrogenación usado, la cantidad de catalizador de hidrogenación usada, el grado de insaturación en el material a hidrogenar, la tasa de hidrogenación deseada, el grado de hidrogenación deseado (p. ej., tal como se mide mediante el valor de yodo (IV)), la pureza del reactivo, y la presión de gas H₂. En algunas realizaciones, el catalizador de hidrogenación se usa en una cantidad de aproximadamente un 10 % en peso o inferior, por ejemplo, aproximadamente un 5 % en peso o inferior o aproximadamente un 1 % en peso o inferior.

Después de la hidrogenación, el catalizador de hidrogenación se puede retirar del producto hidrogenado usando técnicas conocidas, por ejemplo, por filtración. En algunas realizaciones, el catalizador de hidrogenación se retira usando una placa y filtro de marco tales como los que están disponible en el mercado en Sparkler Filters, Inc., Conroe TX. En algunas realizaciones, la filtración se realiza con la ayuda de presión o un vacío. Para mejorar el rendimiento de la filtración, se puede usar un coadyuvante de filtración. Un coadyuvante de filtración se puede añadir al producto sometido a metátesis directamente o se puede aplicar al filtro. Los ejemplos representativos de adyuvantes de filtración incluyen tierra de diatomeas, sílice, alúmina, y carbono. Por lo general, en la adyuvante de filtración se usa en una cantidad de aproximadamente un 10 % en peso o inferior, por ejemplo, aproximadamente un 5 % en peso o inferior o aproximadamente un 1 % en peso o inferior. También se puede usar otras técnicas de filtración y adyuvantes de filtración para retirar el catalizador de hidrogenación usado. En otras realizaciones el catalizador de hidrogenación se retira usando centrifugación seguido de decantación del producto.

La invención se describirá a continuación con preferencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

En este ejemplo vaticinador, un éster de metilo de ácido graso se obtiene a partir de aceite de soja y se hace reaccionar con 1-buteno en presencia de un catalizador de metátesis, y en condiciones suficientes como para producir la metátesis del FAME de soja. Posteriormente, el producto sometido a metátesis se hace reaccionar con gas hidrógeno en condiciones suficientes como para convertir el producto sometido a metátesis en hidrocarburos. La distribución de los hidrocarburos obtenidos a partir de esta reacción se muestra en la tabla que sigue a continuación, en comparación con una distribución de combustible de avión habitual a partir de combustibles fósiles.

TABLA

	Combustible de Avión Obtenido a partir de Combustible Fósil	Combustible de Avión Obtenido a partir de FAME de Soja + 1-buteno
C04	0 %	0,00 %
C05	0,10 %	0,71 %
C06	0,20 %	12,06 %
C07	1,75 %	10,28 %
C08	4 %	0,10 %
C09	5 %	6,91 %

	Combustible de Avión Obtenido a partir de Combustible Fósil	Combustible de Avión Obtenido a partir de FAME de Soja + 1-buteno
C10	8,20 %	23,02 %
C11	11,75 %	0,00 %
C12	9 %	18,11 %
C13	4 %	3,35 %
C14+	56,00 %	23,12 %

Ejemplo 2

En este ejemplo de trabajo, un reactor Parr de cinco galones (18,9 l), de acero inoxidable, con camisa que estaba equipado un tubo de inmersión, agitador de cabeza superior, serpentines de enfriamiento/calentamiento interna, sonda de temperatura, válvula de toma de muestras y válvula de liberación del gas de espacio de cabeza se cargó con aceite de soja (6,8 kg de SBO, $PM_n = 864,4$ g/mol, Costco, 85 % de insaturación, determinado mediante cromatografía de gases). El aceite de soja se trató por vía térmica mediante calentamiento a 200 °C durante 1,5 horas a la vez que se purgaba con N_2 (flujo de 100 ml/min). El aceite de soja en el reactor Parr se enfrió a 19 °C y se añadió 1-buteno (3,97 kg, calidad de CP) a través del tubo de inmersión desde un cilindro de 1-buteno presurizado. Una suspensión de [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]diclororutenio(3-metil-2-buteniliden)(triciclohexilfosfina) (260 mg, catalizador C827, Materia, Inc., Pasadena, CA) en 35 g de aceite de soja se preparó en un recipiente a presión de Fischer-Porter y se añadió al reactor Parr a través de un tubo de inmersión a temperatura ambiente mediante la presurización del recipiente de Fischer Porter con N_2 a aproximadamente 90 psig (0,6 MPa). Una cantidad adicional de 35 g de aceites se usó para aclarar el C827 residual que permanecía en el recipiente de Fischer Porter en el reactor Parr. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a 60 °C y el alcance de la reacción se controló mediante cromatografía de gases (cg.) el producto de reacción resultante de olefina/triglicérido se dejó enfriar a 31 °C durante una noche mientras que una gran parte del exceso de 1-buteno y los otros gases volátiles se ventiló desde el espacio de cabeza del reactor Parr con una corriente de N_2 (flujo de 100 ml/min). La mezcla de reacción se transfirió a una de fondo redondo de 3 bocas, y se añadió tris(hidroximetil)fosfina (THMP) 1,5 M en isopropanol (30 equiv. de THMP /equiv. de C827). La mezcla de color amarillo se agitó durante 2 horas a 80 °C, se permitió que se enfriara y se lavó con agua a la vez que la temperatura estaba entre 40 °C y 30 °C. Después de 30 minutos se separaron dos fases. Un segundo lavado con agua de la fase orgánica formó una emulsión a 25 °C que se permitió que se separara durante una noche. La fase orgánica se separó y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro durante 2 horas. La mezcla de color amarillo turbia se filtró a través de un embudo Buchner que contenía papel de filtro, dando como resultado del aislamiento de 7,72 kg de producto de reacción en forma de un filtrado de color amarillo claro. Una alícuota del producto de reacción se encontró mediante análisis de cromatografía de gases, después de transesterificación con un 1 % en p/p de NaOMe en metanol a 60 °C, para contener aproximadamente un 15 % en peso de olefinas C_6 - C_8 , aproximadamente un 22 % en peso de olefinas C_9 - C_{18} , aproximadamente una 19 % en peso de 9-decenoato de metilo, aproximadamente un 15 % en peso de 9-dodecenoato de metilo, aproximadamente un 8 % en peso de ésteres de metilo C_{13} - C_{15} , y aproximadamente un 17 % en peso de ésteres de metilo C_{16} - C_{18} .

Una parte de 325,0 g del producto de reacción de olefina/triglicérido y 2,50 g de catalizador de Ru al 5 % sobre carbono (Tipo D101002, contenido de H_2O de un 51,7 %, de Johnson-Matthey plc) se cargaron en un reactor Parr de acero inoxidable de 600 ml, que estaba equipado con un tubo de inmersión, un agitador de cabeza superior con impulsor de arrastre de gas, serpentines de refrigeración interna, sonda de temperatura, válvula de espacio de cabeza, y una manta de calefacción externa. El reactor se cerró herméticamente y los contenidos se purgaron con nitrógeno gas durante cinco minutos. Después de hacer un ensayo de fugas del reactor a 500 psig (3,4 MPa) con gas hidrógeno, la presión del reactor se redujo a 200 psig (1,4 MPa). La mezcla se agitó a 900 rpm a medida que el sistema se calentaba a 80 °C. La reacción inicial evolucionó rápidamente durante un periodo de treinta minutos durante el cual se añadió hidrógeno al reactor para mantener la presión entre 150 y 500 psig (entre 1 y 3,4 MPa) y la temperatura se elevó a 153 °C antes de disminuir hasta 72 °C. La presión del reactor se ajustó a 500 psig (3,4 MPa) con hidrógeno, la temperatura se elevó a 110 °C, y los contenidos del reactor se agitaron durante un periodo adicional de dos horas antes de enfriar a temperatura ambiente y ventilar a aproximadamente 50 psig (0,3 MPa). El análisis de cromatografía de gases de una alícuota filtrada de los contenidos del reactor líquido encontraron ésteres saturados, lo que indicaba que los reactivos que contenían doble enlace carbono-carbono se habían hidrogenado. El reactor se volvió a cargar a 21 °C con hidrógeno a 400 psig (2,8 MPa) y se

calentó entre 275 y 300 °C durante 5,5 horas. Después de cuatro ciclos adicionales de adición de hidrógeno y calentamiento a 275 - 300 °C durante un periodo adicional de 18 horas, los productos volátiles que se acumulaban se retiraron a temperatura ambiente presurizando el reactor con hidrógeno a 320 psig (2,2 MPa) y ventilando el espacio de cabeza a 100 psig (0,7 MPa). Después de un periodo total de 59 horas a 275 - 300 °C durante once ciclos de hidrogenación, que incluía una purga de nitrógeno durante veinte minutos de los compuestos volátiles que se acumulaban volátiles que se realizó a 70 °C, se formaron alcanos C₉-C₂₁ en la mitad del producto orgánico en la mezcla de reacción, de la cual un 87 % eran los alcanos C₉-C₁₅ deseados. También se observaron pequeñas cantidades de hexano y octano. Los productos no parafínicos eran predominantemente ácidos en C₁₀ - C₁₈, alcoholes, y ésteres, que se encontró que continuaban convirtiéndose en el producto de alcanos C₉ - C₁₈ adicional con ciclos de hidrogenación adicionales.

Ejemplo Comparativo

En este ejemplo de trabajo, el aceite de soja (263 g, Cargill, 10 % de ésteres C₁₆/90 % de ésteres C₁₈, por cg) y 2,51 g de catalizador de Ru al 5 % sobre carbono (Tipo D101002, contenido de H₂O de un 51,7 %, de Johnson-Matthey plc) se cargaron en un reactor Parr de acero inoxidable de 600 ml, que estaba equipado con un tubo de inmersión, un agitador de cabeza superior con impulsor de arrastre de gas, serpentines de refrigeración interna, sonda de temperatura, válvula de espacio de cabeza, y una manta de calefacción externa. El reactor se cerró herméticamente y los contenidos se purgaron con nitrógeno gas durante cinco minutos. Después de hacer el ensayo de fugas a 500 psig (3,4 MPa) con gas nitrógeno, el reactor se purgó con hidrógeno durante 15 minutos a medida que el reactor se calentaba a 50 °C. La presión de hidrógeno se aumentó a 200 psig (1,4 MPa) y la mezcla se agitó a 900 rpm a medida que el sistema se calentaba a 110 °C. La reacción inicial evolucionó rápidamente durante un periodo de treinta minutos durante el cual se añadió hidrógeno al reactor para mantener la presión entre 200 y 500 psig (3,4 MPa) y la temperatura se elevó a 115 °C antes de disminuir hasta 110 °C. La presión del reactor se ajustó a 500 psig (3,4 MPa) con hidrógeno y los contenidos del reactor se agitaron durante un periodo adicional de tres horas mientras que la temperatura de reacción se elevaba a 265 °C y se mantuvo a esa temperatura durante tres horas; durante todo el periodo de seis horas, se añadió hidrógeno de forma intermitente para mantener la presión del reactor entre 460 y 510 psig (entre 3,2 y 3,5 MPa). La reacción se dejó enfriar durante una noche y se ventiló. Después de diez periodos adicionales de adición de hidrógeno y calentamiento a 275 - 300 °C durante un periodo adicional de 67 horas, se encontró que los productos orgánicos en la mezcla de reacción tenían un contenido superior a un 99 % en peso de alcanos C₉-C₂₁ alcanos, de los cuales solamente un 18 % en peso de estaban en el intervalo de C₉-C₁₅ deseado.

Los productos volátiles de la reacción de aceite de soja con 1-buteno se analizaron usando un instrumento de cromatografía de gases (CG) Agilent 6890 con un detector de ionización de llama (FID). Se usaron las siguientes condiciones y equipo:

Columna:	Restek Rtx-5, 30 m x 0,25 mm (DI) x 0,25 µm de grosor de la película.
Temperatura del inyector:	250 °C
Temperatura del detector:	280 °C
Temperatura del horno:	35 °C de temperatura de partida, 1 minuto de tiempo de mantenimiento, gradiente de carga de 8 °C/min a 80 °C, tiempo de mantenimiento: 0 minutos, gradiente de carga de 8 °C/min a 270 °C, 10 minutos de tiempo de mantenimiento
Gas vehículo:	Helio
Velocidad media del gas:	31,3 ± 3,5 % cm/s (calculado)
Velocidad de separación:	~50:1

Los productos se caracterizaron comparando los picos con patrones conocidos, en conjunto con los datos de apoyó a partir del análisis del espectro de masas (GCMS-Agilent 5973N). El análisis de GCMS se consiguió con una segunda columna de CG Rtx-5, de 30 m x 0,25 mm (DI) x 0,25 µm de grosor de la película, usando el mismo método que se ha mencionado anteriormente.

Los análisis de alcano y ácido se realizaron usando un instrumento Agilent 6850 y las siguientes condiciones:

ES 2 687 776 T3

Columna:	Restek Rtx-65, 30 m x 0,32 mm (DI) x 0,1 µm de grosor de la película.
Temperatura del inyector:	300 °C
Temperatura del detector:	375 °C
Temperatura del horno:	55 °C de temperatura de partida, 5 minutos de tiempo de mantenimiento, gradiente de carga de 20 °C/min a 350 °C, 20,25 minutos de tiempo de mantenimiento
Gas vehículo:	Hidrógeno
Caudal:	1,0 ml/min
Proporción de división:	15:1

Los productos se caracterizaron comparando los picos con patrones conocidos.

Los análisis del éster de metilo de ácido graso (FAME) se realizaron usando un instrumento Agilent 6850 y las siguientes condiciones:

Columna:	J&W Scientific, DB-Wax, 30 m x 0,32 mm (DI) x 0,5 µm de grosor de la película.
Temperatura del inyector:	250 °C
Temperatura del detector:	300 °C
Temperatura del horno:	70 °C de temperatura de partida, 1 minuto de tiempo de mantenimiento, gradiente de carga de 20 °C/min a 180 °C, gradiente de carga de 3 °C/min a 220 °C, 33,5 minutos de tiempo de mantenimiento
Gas vehículo:	Hidrógeno
Caudal:	1,0 ml/min
Proporción de división:	50:1

5

El ejemplo de trabajo mencionado anteriormente demuestra la mejora del rendimiento de la gama de combustible C₉-C₁₅ de alcanos que proporciona el proceso de la invención con respecto al rendimiento de la gama de combustible C₉-C₁₅ de alcanos de la técnica conocida.

10

Aunque la presente invención se ha descrito en términos de ejemplos no limitantes, se entenderá, por supuesto, que la invención no se limita a los mismos ya que los expertos en la técnica pueden realizar modificaciones, en particular en vista de las enseñanzas mencionadas anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una composición de combustible de avión que comprende:
 - proporcionar una materia prima que comprende aceite natural o ésteres de metilo de ácido graso obtenidos a partir del mismo;
- 5 proporcionar una olefina de bajo peso seleccionada del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, y ciclopenteno;
 - hacer reaccionar la materia prima con la olefina de bajo peso en presencia de un catalizador de metátesis en condiciones suficientes para formar un producto sometido a metátesis; y
- 10 hidrogenar el producto sometido a metátesis en condiciones suficientes para formar una composición de combustible de avión,
 - en donde la composición de combustible de avión comprende hidrocarburos que tienen una distribución del número de carbonos entre 5 y 16 números de carbonos.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en donde la composición de combustible de avión tiene una densidad energética superior a 40 MJ/kg.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende adicionalmente isomerizar la composición de combustible de avión, en donde una fracción de compuestos de parafina normal en la composición de combustible de avión se isomerizan en compuestos de iso-parafina.
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente separar compuestos C₁₈₊ y agua de la composición de combustible de avión.
5. El método de la reivindicación 4, en donde los compuestos C₁₈₊ se retiran mediante al menos una de las siguientes: destilación, filtración, o centrifugación.
- 25 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición de combustible de avión es un combustible de avión de tipo queroseno y en donde la distribución del número de carbonos está entre 8 y 16 números de carbonos.
7. El método de la reivindicación 6, en donde el combustible de avión de tipo queroseno tiene:
 - un punto de inflamabilidad entre aproximadamente 38 °C y 66 °C;
 - una temperatura de autoignición de aproximadamente 210 °C; y
 - un punto de congelación entre aproximadamente -47 °C y -40 °C.
- 30 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición de combustible de avión es un combustible de avión de tipo nafta y en donde la distribución del número de carbonos está entre 5 y 15 números de carbonos.
9. El método de la reivindicación 8, en donde el combustible de avión de tipo nafta tiene:
 - un punto de inflamabilidad entre aproximadamente -23 °C y 0 °C;
- 35 una temperatura de autoignición de aproximadamente 250 °C; y
 - un punto de congelación de aproximadamente -65 °C.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el aceite natural se selecciona del grupo que consiste en aceite de algas, aceite de canola, aceite de colza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de nuez de palma, aceite de tung, aceite de jatrofa y aceite de ricino.
- 40 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el aceite natural es aceite de soja.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la olefina de bajo peso comprende al menos una olefina de bajo peso seleccionada del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, y 2-buteno.
- 45 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la olefina de bajo peso comprende al menos una olefina ramificada que tiene un número de carbonos entre 4 y 10.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la composición de combustible de avión tiene un contenido de compuestos C_{10} superior a un 20 % en peso.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la composición de combustible de avión tiene un contenido de alcanos C_9-C_{15} superior a un 80 % en peso.

FIGURA 1

