

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 506**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/22** (2006.01)

**B01J 31/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/EP2011/072860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084673**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11805462 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2654954**

54 Título: **Uso de complejos soportados de rutenio-carbeno en reactores operados en continuo**

30 Prioridad:

**22.12.2010 EP 10196493**

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

**11.02.2019**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DEHN, RICHARD;  
DEUERLEIN, STEPHAN;  
DANZ, MANUEL;  
LIMBACH, MICHAEL y  
TELES, JOAQUIM HENRIQUE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 699 506 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

Uso de complejos soportados de rutenio-carbeno en reactores operados en continuo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cicloalcadienos a partir de monómeros de cicloalqueno, policicloalquenilenos o mezclas de ambos, en presencia de un complejo de rutenio-carbeno soportado sobre dióxido de silicio, en un reactor operado en continuo, así como el uso de los correspondientes catalizadores de soporte en reactores operados en continuo.

La importancia de los complejos de carbeno y metales en la química de síntesis orgánica, en particular en la metátesis de olefinas, fue enfatizada mediante el otorgamiento del Premio Nobel para química en el año 2005 a Y. Chauvin, R. R. Schrock y R. H. Grubbs.

10 Los complejos de rutenio-carbeno desarrollados por Grubbs, comparados con los complejos de carbeno-molibdeno desarrollados por Schrock, han probado ser esencialmente menos sensibles frente al oxígeno y al agua, de modo que actualmente los complejos de rutenio-carbeno son investigados intensamente en los laboratorios de investigación en universidades y en la industria. La metátesis de olefinas representa actualmente el ámbito más importante de aplicación de los complejos de rutenio-carbeno.

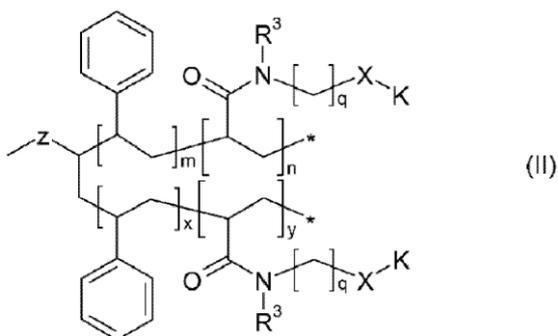
15 Con ayuda de la metátesis de olefinas, mediante reacción de dos enlaces C-C dobles se unen mutuamente dos nuevos enlaces C-C dobles. Este tipo de reacción puede ser usado tanto a escala técnica, como por ejemplo en el denominado proceso Shell de olefinas superiores (proceso SHOP), como también en el ámbito de la química fina, por ejemplo en la síntesis de productos intermedios para la fabricación de productos químicos aromáticos y sustancias aromatizantes.

20 En el documento EP 1 288 181 se divulga un procedimiento de preparación de cicloalcadienos en una reacción de metátesis, en la que se usan catalizadores de soporte a base de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los cicloalcadienos obtenidos sirven como productos intermedios para la preparación de sustancias odoríferas. Son desventajosos la laboriosa preparación del catalizador, problemas de coquización, rápida desactivación del catalizador y la muy laboriosa regeneración del catalizador.

25 En el documento US 6.921.735 se presentan complejos recuperables de rutenio-carbeno. Se muestra también, entre otras, la síntesis de un sistema de ligando, el cual dispone de una unidad  $-\text{SiMe}_2\text{-Cl}$ , que a su vez puede reaccionar con un grupo silanol de una superficie de gel de sílice, de modo que finalmente es posible la síntesis de complejos de rutenio-carbeno, que mediante uno de sus ligandos están unidos de manera covalente con la superficie de un gel de sílice.

30 Sels et al. describen en *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 1949 - 1953 un procedimiento simple para la inmovilización de complejos de rutenio-carbeno sobre geles de sílice y el uso de los catalizadores soportados en diferentes reacciones de metátesis de olefinas.

El documento WO 2007 065907 A1 describe un complejo soportado K de metal de transición, el cual es aplicado sobre un soporte de gel de sílice, que contiene elementos estructurales de la fórmula II.



35 Se reconoce que este complejo de metal de transición está unido de manera covalente al soporte y es usado en una atmósfera de dióxido de carbono supercrítico.

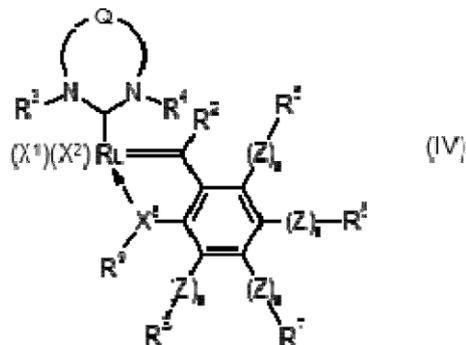
40 D. Trong et al. dan en *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 545-602 una vista general a una multiplicidad de tamices moleculares de mesoporos, entre otros también un tamiz molecular de mesoporos con fosfina, en el cual reacciona norboneno en una polimerización de metátesis de apertura de anillo y dialilamina o dietildialilmalonato en una metátesis de cierre de anillo.

Los sistemas de catalizador descritos anteriormente no son óptimos respecto a su rentabilidad en procesos

industriales, por ejemplo porque los costes de fabricación del catalizador son muy altos o porque en procedimientos operados de manera continua, no son suficientes los tiempos de vida de los catalizadores.

5 Partiendo de este estado de la técnica, existió el objetivo de encontrar procedimientos ventajosamente rentables para la preparación de cicloalcadienos a partir de monómeros de cicloalqueno, policicloalquenilenos o mezclas de ambos, usando complejos soportados de rutenio-carbeno, así como para tales procedimientos identificar sistemas adecuados de catalizador a base de complejos soportados de rutenio-carbeno.

Este objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de cicloalcadienos a partir de monómeros de cicloalqueno, policicloalquenilenos o mezclas de ambos, en presencia de un catalizador soportado, el cual comprende por lo menos un complejo de rutenio-carbeno de la fórmula IV



10 en la que

$X^1$ ,  $X^2$  son iguales o diferentes, en particular iguales, y representan en cada caso un ligando aniónico, el cual es elegido de entre el grupo consistente en flúor, cloro, bromo, yodo preferiblemente cloro, preferiblemente  $X^1$  y  $X^2$  representan cloro;

15 Q es un grupo orgánico divalente con 1 a 40 átomos de carbono, que es elegido de entre un grupo hidrocarburo divalente o un grupo hidrocarburo divalente sustituido;

$R^2$  es hidrógeno o un radical  $C_1$ - $C_{40}$  que tiene carbono;

$R^3$  es hidrógeno o arilalquilo  $C_7$ - $C_{40}$ ;

$R^4$  es hidrógeno o arilalquilo  $C_7$ - $C_{40}$ ;

20  $X^5$  es O,

Z son independientemente uno de otro O o  $NR^{10}$ ,

s son independientemente uno de otro 0 o 1,

25  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  son independientemente uno de otro son iguales o diferentes, y en cada caso hidrógeno o un radical  $C_1$ - $C_{40}$  que tiene carbono o en el caso que s sea igual a 0, también es un grupo funcional elegido de entre el grupo de los elementos consistentes en  $NO_2$ , CN, COOH,  $COOR^{10}$  y halógeno, y

$R^{10}$  es hidrógeno o un radical  $C_1$ - $C_{40}$  que tiene carbono,

30 como componente catalíticamente activo y un dióxido de silicio como material de soporte, en el que el dióxido de silicio usado para la preparación del catalizador soportado es un gel de sílice seco, el cual sobre su superficie exhibe una relación de grupos OH a la superficie  $N_2$ -BET (superficie  $N_2$ -BET determinada de acuerdo DIN ISO 9277:2003-05), que está en el intervalo de 0,1 a 1,2 grupos OH / $nm^2$ , y cuyos poros exhiben un promedio de diámetro (determinado mediante DIN ISO 66133) de 50 a 70 Å,

en el que para la preparación del catalizador soportado, el complejo de rutenio-carbeno es usado en una cantidad tal en relación con el dióxido de silicio que va a usarse, que la relación molar de los grupos OH sobre la superficie del dióxido de silicio al complejo de rutenio-carbeno, es de por lo menos 5,

35 y en el que la reacción química es ejecutada en un reactor operado en continuo. En el procedimiento pueden ejecutarse diferentes reacciones químicas en presencia del catalizador soportado especificado anteriormente, en un reactor operado en continuo. Son ejemplos de tales reacciones catalizadas por complejos de rutenio-carbeno, la metátesis de olefinas, adiciones por radicales de tetraclorometano o cloroformo a enlaces dobles terminales

(Adición de Radical por Transferencia de Atomo), la formación de ciclo 5-exo-trig por radicales de sistemas de dialilo (Formación de Ciclo de Radical por Transferencia de Atomo) o la activación de silanos para la preparación de siléteres o para la hidrosililación de compuestos de carbonilo. En Alcaide, B.; Almendros, P; Luna, A., Chem. Rev. 2009, 109, 3817-3858 se encuentra un vistazo detallado al uso de carbenos de Ru en la síntesis orgánica.

5 Preferiblemente la reacción química es una metátesis de olefinas.

El término metátesis de olefinas denomina la transalquilidación de dos enlaces dobles olefínicos bajo el efecto de un catalizador de metal de transición. Los tipos esenciales de reacción son metátesis cruzada, metátesis de cierre de anillo, metátesis cruzada de apertura de anillo, polimerización con metátesis de apertura de anillo y la polimerización con metátesis de dienos acíclicos. Un vistazo detallado, aunque no concluyente, es encontrado por ejemplo en:

a) Ivin, K.J.; Mol, J.C., "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", Academic Press, San Diego, 1997. b) Grubbs, R.H., "Handbook of Metathesis", Wiley VCH, 1a edición, Weinheim, 2003.

La reacción química es en particular una metátesis cruzada, metátesis de cierre de anillo, metátesis cruzada de apertura de anillo, polimerización con metátesis de apertura de anillo y la polimerización con metátesis de dienos acíclicos.

Un tipo de reacción de metátesis de olefinas representa la dimerización y trimerización de olefinas cíclicas hasta dienos cíclicos o trienos cíclicos, en particular la dimerización de olefinas cíclicas hasta dienos cíclicos.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la ejecución de la reacción química, es la preparación de cicloalcadienos a partir de monómeros de cicloalqueno, policicloalquenilenos o mezclas de ambos.

20 Como monómeros de cicloalqueno entran en consideración por ejemplo ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno y cicloalquenos superiores. De modo particular se prefieren ciclopenteno y cicloocteno, en particular cicloocteno.

Los cicloalcadienos de la fórmula general  $C_{2n}H_{4n-4}$  son preferiblemente dímeros formados de dos moléculas de un monómero de cicloalquenos de la fórmula general  $C_nH_{2n-2}$ , en la que n es igual a 5 a 20, preferiblemente 6 a 15, de modo particular preferiblemente 7 a 10, en particular 8.

25 Puesto que la metátesis de olefinas es una reacción reversible, los cicloalcadienos de la fórmula general  $C_{2n}H_{4n-4}$  son obtenidos también mediante reacción de retorno de los correspondientes policicloalquenilenos de la fórmula general  $(C_nH_{2n-2})_m$ , en la que m es un número entero mayor o igual a 3 y n es como se definió anteriormente.

De modo muy particular preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento para la preparación de 1,9-ciclohexadecadieno ( $C_{16}H_{28}$ ) a partir de cicloocteno ( $C_8H_{14}$ ), policiclooctenileno  $((C_nH_{2n-2})_m)$  o mezclas de ambos.

Comúnmente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado, dependiendo del tipo de reacción y compuestos de partida usados, en un intervalo de temperatura entre  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Preferiblemente, la metátesis de olefinas es ejecutada en un intervalo de temperatura entre  $0\text{ }^\circ\text{C}$  y  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

35 Dependiendo de los compuestos de partida usados, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado con o sin solvente. En la metátesis de olefinas descrita el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado preferiblemente en un solvente o mezcla de solventes, que se comportan de manera inerte frente al catalizador de metátesis. Son ejemplos de tales solventes inertes, entre otros, hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etc.), hidrocarburos aromáticos halogenados, hidrocarburos alifáticos (pentano, hexano, ciclopentano, ciclohexano, etc.), compuestos alifáticos clorados (diclorometano, dicloroetano, etc.) y mezclas de ellos. De modo particular preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en hidrocarburos aromáticos o alifáticos, en particular en alcanos, como por ejemplo n-heptano, o cicloalcanos, como por ejemplo ciclohexano.

45 A pesar de la relativa insensibilidad de los complejos de rutenio-carbeno usados, frente al agua y al oxígeno, el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado preferiblemente con solventes y compuestos de partida tan libres de agua como sea posible, así como bajo exclusión de oxígeno del aire, preferiblemente bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo nitrógeno o argón secos.

El catalizador soportado usado en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende por lo menos un complejo de rutenio-carbeno como componente catalíticamente activo y un dióxido de silicio como material de soporte.

50 Los complejos de rutenio-carbeno contienen como fragmento central del complejo por lo menos un enlace doble rutenio-carbono y se cuentan entre la categoría de los complejos de alquilidenos metálicos. Aparte de complejos



un radical C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> que tiene carbono o en el caso en que s será igual a 0 puede ser también un grupo funcional elegido de entre el grupo de los elementos consistentes en NO<sub>2</sub>, CN, COOH, COOR<sup>10</sup> y halógeno, y

R<sup>10</sup> es hidrógeno o un radical C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> que tiene carbono.

5 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> independientemente uno de otro pueden ser iguales o diferentes, y significan en cada caso hidrógeno o un radical C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> que tiene carbono, como por ejemplo radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> heteroaromático, radical C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> heterocíclico saturado o radical sililo con 3 a 24 átomos de carbono, en los que el radical que tiene carbono puede contener otros heteroátomos elegidos de entre el grupo de los elementos consistentes en F, Cl, Br, I, N, P, O y S y/o puede estar sustituido con grupos funcionales o en el caso en que s sea igual a 0, también puede ser un grupo funcional elegido de entre el grupo de los elementos consistentes en NO<sub>2</sub>, CN, COOH, COOR<sup>10</sup> y halógeno, como F, Cl, Br o I.

10 El o los radicales R<sup>10</sup> pueden ser independientemente uno de otro ser iguales o diferentes, y en cada caso significar hidrógeno o un radical C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> que tiene carbono, como por ejemplo radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> heteroaromático, radical C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> heterocíclico saturado o radical sililo con 3 a 24 átomos de carbono, en los que el radical que tiene carbono puede contener otros heteroátomos elegidos de entre el grupo de los elementos consistentes en F, Cl, Br, I, N, P, O y S y/o puede estar sustituido con grupos funcionales.

15 El catalizador soportado usado en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, aparte de los complejos de rutenio-carbeno descritos anteriormente, como otro componente un dióxido de silicio el cual antes de la preparación del catalizador soportado exhibe en su superficie una relación de grupos OH a la superficie N<sub>2</sub>-BET, que está entre 0,1 y 1,2 grupos OH /nm<sup>2</sup>.

20 La densidad de OH de la superficie de soporte puede ser ajustada mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos. Son procedimientos particularmente adecuados para el ajuste de la densidad de OH de la superficie de soporte, un tratamiento térmico del soporte, por ejemplo bajo N<sub>2</sub> o aire, así como dado el caso bajo presión reducida al vacío, o la reacción química de los grupos OH en la superficie de soporte, por ejemplo mediante reacción de los grupos OH de la superficie, también denominados grupos silanol, con cloruro de trimetilsililo, hexametildisilazano de potasio u otros agentes adecuados de sililación o por ejemplo mediante alquilación, en particular metilación con dimetilsulfato, yoduro de metilo u otros reactivos adecuados de alquilación.

25 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se ajusta la relación de grupos OH a la superficie N<sub>2</sub>-BET en la superficie del dióxido de silicio usado, mediante tratamiento térmico del dióxido de silicio. Comúnmente, para ello se seca de dióxido de silicio por un cierto tiempo a una temperatura de 200 °C a 1.200 °C, preferiblemente de 400 °C a 1.100 °C, hasta que se alcanza la relación deseada de grupos OH a la superficie N<sub>2</sub>-BET.

30 La determinación de la superficie N<sub>2</sub>-BET así como la determinación del número de grupos OH en la superficie del dióxido de silicio usado es hecha de acuerdo con procedimientos, que son conocidos por los expertos y que son descritos detalladamente en la parte experimental.

35 Un aspecto de la invención es un procedimiento de acuerdo con la invención, en el que en la preparación del catalizador soportado se usa el complejo de rutenio-carbeno en una cantidad tal en relación con el dióxido de silicio usado, que la relación molar de los grupos OH en la superficie del dióxido de silicio al complejo de rutenio-carbeno es de por lo menos 5, preferiblemente por lo menos 10, en particular por lo menos 20.

40 De modo particular se prefiere un dióxido de silicio, que no fue modificado en su superficie, de modo que para los complejos de rutenio-carbeno adicionalmente a los grupos OH (grupos silanol) se formen otras posiciones de unión, es decir posiciones adecuadas para una interacción química o física que forma unión. Esto no abarca explícitamente dióxido de silicio, cuyos grupos OH fueron sólo pasivados o enmascarados en la superficie como se describió previamente, por ejemplo por medio de reacción con cloruro de trimetilsililo o reactivos que actúan de modo similar.

45 Los dióxidos de silicio que van a ser usados como material de soporte exhiben preferiblemente una superficie N<sub>2</sub>-BET en el intervalo de 10 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 300 a 900 m<sup>2</sup>/g, de modo particular preferiblemente 450 a 800 m<sup>2</sup>/g, y preferiblemente un volumen de poro en el intervalo de 0,1 a 5 ml/g, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3,5 ml/g, en el que los poros exhiben un promedio de diámetro de 50 a 70 Å.

50 El dióxido de silicio que va a ser usado como material de soporte está presente como polvo con un promedio de diámetro de partícula de 0,1 a 500 µm.

El dióxido de silicio usado en el procedimiento de acuerdo con la invención es gel de sílice, que fue secado.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa un dióxido de silicio, que es un gel de sílice seco, que exhibe una relación de grupos OH a la superficie N<sub>2</sub>-BET, que está en el intervalo de 0,1 a 1,2 grupos OH /nm<sup>2</sup>, y cuyos poros exhiben un promedio de diámetro de 50 a 70 Å, y en particular además tiene una superficie N<sub>2</sub>-BET de 450 a 800 m<sup>2</sup>/g.

5 El catalizador soportado puede ser fabricado por ejemplo mediante adición conjunta simple de una solución del complejo de rutenio-carbeno con el dióxido de silicio como material de soporte, y de modo opcional subsiguientes etapas de filtración, lavado y/o secado, así como se describen por ejemplo en Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 1949 - 1953.

10 La reacción química que es ejecutada en el procedimiento de acuerdo con la invención, es ejecutada en un reactor operado en continuo.

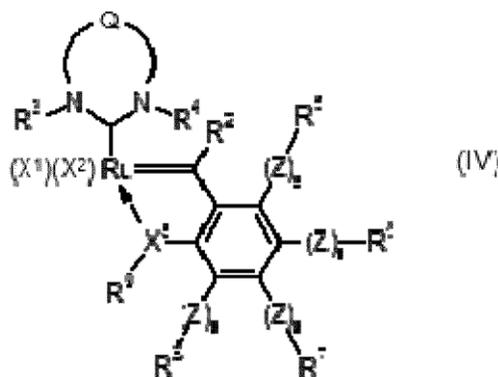
15 Un proceso continuo está caracterizado porque simultáneamente se adicionan al espacio de reacción/reactor, sustancias de partida (eventualmente junto con otras sustancias, como solventes, gases, etc.) y de este espacio de reacción/reactor se retira una corriente de producto. En los libros de texto para la técnica de procedimientos químicos (por ejemplo E. Fitzner, W. Fritz, E. Klemm "Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik", 2005, 5ª edición, Springer, Berlín - ISBN 3540234527) se encuentra una descripción general de procesos continuos y definiciones alternativas. Para procedimientos continuos son particularmente adecuados reactores, por ejemplo reactores de tubo, recipientes con agitación operados en continuo (cascada), etc. También aquí, en la literatura citada se encuentra una detallada descripción.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado preferiblemente en un reactor de tubo, reactor de haz de tubos o una cascada de recipientes con agitación operados de manera continua, de modo particular preferiblemente en un reactor de tubo o reactor de haz de tubos.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención, durante el tiempo de vida/tiempo de servicio del catalizador pasa a través del espacio de la reacción una cantidad de reactivos que en total tiene preferiblemente una masa mayor en un factor de 20, de modo particular preferiblemente un factor de 100, en particular un factor de 1.000, que la del catalizador soportado en sí mismo.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso de la dimerización de olefinas cíclicas hasta dienos cíclicos, la reacción es conducida en el reactor operado de manera continua preferiblemente de modo que en la mezcla de reacción descargada, la fracción en peso de dienos cíclicos, referido a la masa total de olefina cíclica, dieno cíclico y polímero está en más de 10 %, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 20 a 50 %.

30 Otro objetivo de la invención es también el uso de un catalizador soportado, que comprende por lo menos un complejo de rutenio-carbeno de la fórmula IV



en la que

35 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> son iguales o diferentes, en particular iguales, y en cada caso representan un ligando aniónico, que es elegido de entre el grupo consistente en flúor, cloro, bromo, yodo preferiblemente cloro, preferiblemente X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> representan cloro;

Q es un grupo orgánico divalente con 1 a 40 átomos de carbono, que es elegido de entre un grupo hidrocarburo divalente o un grupo hidrocarburo divalente sustituido;

R<sup>2</sup> significa hidrógeno o un radical C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> que tiene carbono;

40 R<sup>3</sup> significa hidrógeno o arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>;

R<sup>4</sup> significa hidrógeno o arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>;

X<sup>5</sup> es O,

Z son independientemente uno de otro O o NR<sup>10</sup>,

s son independientemente uno de otro 0 o 1,

- 5 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> independientemente uno de otro son iguales o diferentes, y son en cada caso hidrógeno o un radical C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> que tiene carbono o en el caso en que s sea igual a 0 es también un grupo funcional elegido de entre el grupo de los elementos consistentes en NO<sub>2</sub>, CN, COOH, COOR<sup>10</sup> y halógeno, y

R<sup>10</sup> es hidrógeno o un radical C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> que tiene carbono,

- 10 como componente catalíticamente activo y un dióxido de silicio como material de soporte, en el que el dióxido de silicio usado para la preparación del catalizador soportado es un gel de sílice seco, el cual en su superficie exhibe una relación de grupos OH a la superficie N<sub>2</sub>-BET (superficie N<sub>2</sub>-BET determinada de acuerdo con DIN ISO 9277:2003-05), que está en el intervalo de 0,1 a 1,2 grupos OH /nm<sup>2</sup> y cuyos poros exhiben un promedio de diámetro (determinado de acuerdo con DIN ISO 66133) de 50 a 70 Å, en el que en la preparación del catalizador soportado, el complejo de rutenio-carbeno es usado en una cantidad tal en relación con el dióxido de silicio usado,
- 15 que la relación molar de los grupos OH en la superficie del dióxido de silicio al complejo de rutenio-carbeno es de por lo menos 5, como sistema heterogéneo de catalizador para la preparación de cicloalcadienos a partir de monómeros de cicloalqueno, policicloalquenilenos o mezclas de ambos, en el que la reacción química es ejecutada en un reactor operado continuamente.

- 20 Las formas preferidas de realización respecto al complejo de rutenio-carbeno, el dióxido de silicio, la reacción química y el reactor operado continuamente fueron discutidas previamente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención y son aplicables del mismo modo al uso de acuerdo con la invención de un catalizador soportado.

La invención es aclarada mediante los siguientes ejemplos que sin embargo no la limitan.

Soporte:

- 25 Los geles de sílice GD SP550 10012 y 10020, con un promedio de diámetro de poro de 30 a 60 Å, fueron obtenidos de la compañía Grace Davison. El soporte microporoso D11-10 es un producto de venta de la compañía BASF SE. El material mesoporoso MCM-41 (promedio de diámetro de poro 180 Å) fue sintetizado de acuerdo con un instructivo de la literatura (V. Mynen, P. Cool, E. F. Vansant "Verified syntheses of mesoporous materials" Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 125, 170-223, 6.4). En el mismo pasaje de literatura se aclara también el tipo de estructura
- 30 MCM-41 bajo declaración de literatura adicional.

Preparación del soporte:

- 35 Para la calcinación se llevó el material hasta la temperatura deseada de calcinación T<sub>calc</sub> con una rata de calentamiento de 2 °C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno, se mantuvo allí por 4 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Los soportes fueron calcinados directamente antes de la etapa de empapamiento (véase abajo) y después de la calcinación se manejó aún solo bajo N<sub>2</sub>.

Análisis al soporte:

Determinación de la superficie N<sub>2</sub>-BET:

- 40 La determinación de la superficie N<sub>2</sub>-BET fue ejecutada de acuerdo con el DIN ISO 9277:2003-05 "Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren" (ISO 9277:1995, fecha de emisión 2003-05) mediante adsorción de N<sub>2</sub>.

Determinación del número de grupos OH del soporte:

- 45 El número de los grupos OH en la superficie del soporte fue determinado en forma gravimétrica. Para ello se calentó el soporte a la temperatura T<sub>calc</sub> correspondiente a la calcinación del soporte, con 5 °C/min y se mantuvo a esta temperatura por 4 h. A continuación se calentó el soporte nuevamente con 5 °C/min hasta 1.200 °C. Se detectó el cambio de masa que ocurrió durante esta segunda fase de calentamiento.

El agua liberada en el intervalo desde la temperatura que va a ser estudiada hasta 1.200 °C provenía de la condensación de grupos OH en la superficie del soporte. Cada dos unidades Si-OH forman al respecto una molécula de agua y se entrecruzan con formación de una unidad Si-O-Si-. Con ello, se fija la pérdida de peso del

soporte con el número de grupos OH condensados, en la siguiente relación:

$$\frac{\text{Número (OH)}}{m \text{ (Muestra)}} = 2 \frac{\Delta m \cdot N_A}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot m \text{ (Muestra)}} \quad \text{con la unidad } \frac{1}{\text{g}}$$

Cálculo de la densidad de OH del soporte:

- 5 La referencia de número de grupos OH de cada masa de soporte a  $T_{\text{calc.}}$  y superficie  $\text{N}_2$ -BET del soporte (abreviado BET) entregó la densidad de OH del soporte:

$$\text{Densidad de OH (} T_{\text{calc.}} \text{)} = \frac{\text{Número (OH)}}{m \text{ (Muestra)} \cdot \text{BET}} \quad \text{con la unidad } \frac{1}{\text{nm}^2}$$

Procedimiento para la determinación de la porosidad de las sustancias sólidas:

- 10 La porosidad de soporte fue determinada de acuerdo con el DIN ISO 66133 "Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion" (fecha de emisión 1993-06).

Resultados para el soporte usado:

Soporte de acuerdo con la invención:

GD SP550 10020 - 1,2 OH/nm<sup>2</sup> a 550 °C - 0,4 OH/nm<sup>2</sup> a 850 °C

MCM-41 - 1,6 OH/nm<sup>2</sup> a 550 °C

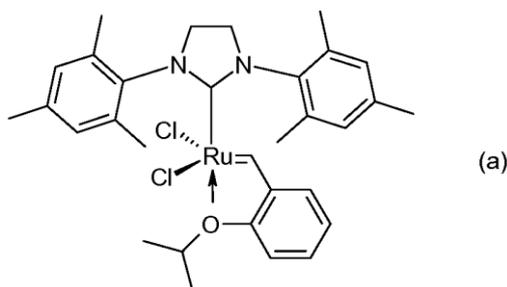
- 15 Soporte no de acuerdo con la invención:

D11-10 - 5,5 OH/nm<sup>2</sup> a 550 °C

GD SP550 10012 - 7,0 OH/nm<sup>2</sup> a 550 °C

GD SP550 10020 - 3,5 OH/nm<sup>2</sup> no calc.

El complejo 1 de rutenio usado en los ejemplos es el complejo de rutenio de la fórmula (a)



20

Ejemplos

- 25 Observación preliminar: para la eliminación de agua se condujo la corriente de reactivos sobre un lecho de purificación que contenía tamiz molecular de 4 Å y para la eliminación de los productos oxigenados sobre un lecho de purificación que contenía sustancia que absorbe R3-11G (compañía BASF SE), de que entrara en contacto con el catalizador.

Ejemplo 1:

Preparación del catalizador:

- 30 Se calcinó gel de sílice de la compañía Grace (tipo SP550-10020 ID 4907) en un tubo de cuarzo a 550 °C bajo una ligera corriente de nitrógeno por 4 h. Se midió la densidad de OH en la superficie de soporte y fue de 1,2 grupos OH/nm<sup>2</sup>. Para la preparación del catalizador heterogéneo se suspendieron en diclorometano 20 g de la sílice así obtenida y se añadieron 81 mg de complejo 1 de Ru. Se hizo girar la suspensión por 2 h y a continuación se eliminó el solvente al vacío. El sólido obtenido tenía color verde y contenía 67 mg de Ru/100 g de catalizador.

## Reacción de metátesis:

Se cargó un reactor de tubo dispuesto de manera vertical (diámetro: 14 mm, longitud: 45 cm), en contracorriente de gas inerte, primero con aproximadamente 20 g del catalizador soportado preparado anteriormente y se llenó con perlas de vidrio el volumen de reactor resultante. Al relleno se hizo pasar desde abajo a 60 °C y ligera sobrepresión continuamente una solución de cicloocteno en ciclohexano (0,7 % en peso), en lo cual se ajustó una rata de flujo de 8 mL de alimentación por minuto. El rendimiento al comienzo del experimento fue > 90 % para una selectividad de 20-25 % para 1,9-ciclohexadecadieno. La selectividad total para policiclooctenilenos fue > 99 %. Después de 90 h, el rendimiento de cicloocteno era aún de aproximadamente 75 %.

## Ejemplo 2:

## 10 Preparación del catalizador:

Se calcinó gel de sílice de la compañía Grace (tipo SP550-10020 ID 4907) en un tubo de cuarzo a 850 °C bajo una ligera corriente de nitrógeno por 4 h. Se midió la densidad de OH en la superficie de soporte y fue de 0,4 grupos OH/nm<sup>2</sup>. Para la preparación del catalizador heterogéneo se suspendieron en diclorometano 20 g de la sílice así obtenida y se añadieron 81 mg de complejo 1 de Ru. Se hizo girar la suspensión por 2 h y a continuación se eliminó el solvente al vacío. El sólido obtenido tenía color verde y contenía 68 mg de Ru/100 g de catalizador.

## Reacción de metátesis:

Se cargó un reactor de tubo dispuesto de manera vertical (diámetro: 14 mm, longitud: 45 cm), en contracorriente de gas inerte, primero con aproximadamente 20 g del catalizador soportado preparado anteriormente y se llenó con perlas de vidrio el volumen de reactor resultante. Al relleno se hizo pasar desde abajo a 60 °C y ligera sobrepresión continuamente una solución de cicloocteno en ciclohexano (0,7 % en peso), en lo cual se ajustó una rata de flujo de 8 mL de alimentación por minuto. El rendimiento al comienzo del experimento fue > 90 % para una selectividad de 20-25 % para 1,9-ciclohexadecadieno. La selectividad total para policiclooctenilenos fue > 99 %. Después de 175 h, el rendimiento de cicloocteno era aún de aproximadamente 75 %.

## Ejemplo 3:

## 25 Preparación del catalizador:

Se suspendieron en diclorometano 15 g de gel de sílice de tipo MCM-41 (se midió la densidad de OH en la superficie del soporte y fue de 1,6 grupos OH /nm<sup>2</sup>) y se añadieron 83 mg de complejo 1 de Ru. Se hizo girar la suspensión por 2 h y a continuación se eliminó el solvente al vacío. El sólido obtenido tenía color verde y contenía 111 mg de Ru/100 g de catalizador.

## 30 Reacción de metátesis:

Se cargó un reactor de tubo dispuesto de manera vertical (diámetro: 14 mm, longitud: 45 cm), en contracorriente de gas inerte, primero con aproximadamente 15 g del catalizador soportado preparado anteriormente y se llenó con perlas de vidrio el volumen de reactor resultante. Al relleno se hizo pasar desde abajo a 60 °C y ligera sobrepresión continuamente una solución de cicloocteno en ciclohexano (0,7 % en peso), en lo cual se ajustó una rata de flujo de 8 mL de alimentación por minuto. El rendimiento al comienzo del experimento fue > 90 % para una selectividad de 20-25 % para 1,9-ciclohexadecadieno. La selectividad total para policiclooctenilenos fue > 99 %. Después de 10 h, el rendimiento de cicloocteno era aún de aproximadamente 75 %.

## Ejemplo 4 de comparación:

## Preparación del catalizador:

40 Se suspendieron en diclorometano 20 g de gel de sílice de la compañía Grace (tipo SP550-10020 ID 4907, se midió la densidad de OH en la superficie del soporte y fue de 3,5 grupos OH /nm<sup>2</sup>) y se añadieron 83 mg de complejo 1 de Ru. Se hizo girar la suspensión por 2 h y a continuación se eliminó el solvente al vacío. El sólido obtenido tenía color verde y contenía 63 mg de Ru/100 g de catalizador.

## Reacción de metátesis:

45 Se cargó un reactor de tubo dispuesto de manera vertical (diámetro: 14 mm, longitud: 45 cm), en contracorriente de gas inerte, primero con aproximadamente 20 g del catalizador soportado preparado anteriormente y se llenó con perlas de vidrio el volumen de reactor resultante. Al relleno se hizo pasar desde abajo a 60 °C y ligera sobrepresión continuamente una solución de cicloocteno en ciclohexano (0,7 % en peso), en lo cual se ajustó una rata de flujo de 8 mL de alimentación por minuto. El rendimiento al comienzo del experimento fue 65 % para una selectividad de 20-25 % para 1,9-ciclohexadecadieno. Después de aproximadamente 7 h, el rendimiento era menor a 10 %.

Ejemplo 5 de comparación:

Preparación del catalizador:

5 Se calcinó gel de sílice de la compañía Grace (tipo SP550-10020 ID 4906) en un tubo de cuarzo a 550 °C bajo una ligera corriente de nitrógeno por 4 h. Se midió la densidad de OH en la superficie de soporte y fue de 7,0 grupos OH/nm<sup>2</sup>. Para la preparación del catalizador heterogéneo se suspendieron en diclorometano 28 g de la sílice así obtenida y se añadieron 83 mg de complejo 1 de Ru. Se hizo girar la suspensión por 2 h y a continuación se eliminó el solvente al vacío. El sólido obtenido tenía color verde y contenía 46 mg de Ru/100 g de catalizador

Reacción de metátesis:

10 Se cargó un reactor de tubo dispuesto de manera vertical (diámetro: 14 mm, longitud: 45 cm), en contracorriente de gas inerte, primero con aproximadamente 20 g del catalizador soportado preparado anteriormente y se llenó con perlas de vidrio el volumen de reactor resultante. Al relleno se hizo pasar desde abajo a 60 °C y ligera sobrepresión continuamente una solución de cicloocteno en ciclohexano (0,7 % en peso), en lo cual se ajustó una rata de flujo de 8 mL de alimentación por minuto. El rendimiento al comienzo del experimento fue > 80 % para una selectividad de 20-25 % para 1,9-ciclohexadecadieno. Después de aproximadamente 7 h, el rendimiento era menor a 40 %.

15 Ejemplo 6 de comparación:

Preparación del catalizador:

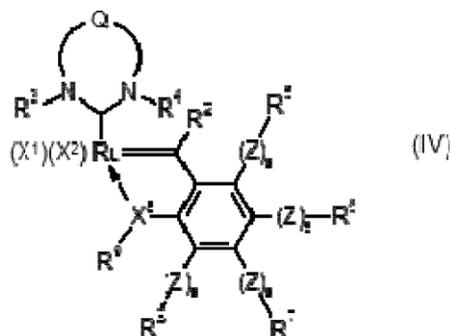
20 Se suspendieron en diclorometano 34,5 g de gel de sílice de la compañía BASF (tipo D11-10, se midió la densidad de OH en la superficie del soporte y fue de 7,4 grupos OH /nm<sup>2</sup>) y se añadieron 160 mg de complejo 1 de Ru. Se hizo girar la suspensión por 2 h y a continuación se eliminó el solvente al vacío. El sólido obtenido tenía color verde y contenía 72 mg de Ru/100 g de catalizador.

Reacción de metátesis:

25 Se cargó un reactor de tubo dispuesto de manera vertical (diámetro: 14 mm, longitud: 45 cm), en contracorriente de gas inerte, primero con aproximadamente 20 g del catalizador soportado preparado anteriormente y se llenó con perlas de vidrio el volumen de reactor resultante. Al relleno se hizo pasar desde abajo a 60 °C y ligera sobrepresión continuamente una solución de cicloocteno en ciclohexano (0,7 % en peso), en lo cual se ajustó una rata de flujo de 16 mL de alimentación por minuto. El rendimiento al comienzo del experimento fue > 25 % para una selectividad de 25-35 % para 1,9-ciclohexadecadieno. Después de aproximadamente 7 h, el rendimiento era menor a 5 %.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de cicloalcadienos a partir de monómeros de cicloalqueno, policicloalquenilenos o mezclas de ambos en presencia de un catalizador soportado, el cual comprende por lo menos un complejo de rutenio-carbeno de la fórmula IV



5

en la que

10  $X^1$ ,  $X^2$  son iguales o diferentes, en particular iguales, y representan en cada caso un ligando aniónico, el cual es elegido de entre el grupo consistente en flúor, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro, preferiblemente  $X^1$  y  $X^2$  representan cloro;

Q es un grupo orgánico divalente con 1 a 40 átomos de carbono, que es elegido de entre un grupo hidrocarburo divalente o un grupo hidrocarburo divalente sustituido;

$R^2$  significa hidrógeno o un radical  $C_1$ - $C_{40}$  que tiene carbono;

$R^3$  significa hidrógeno o arilalquilo  $C_7$ - $C_{40}$ ;

15  $R^4$  significa hidrógeno o arilalquilo  $C_7$ - $C_{40}$ ;

$X^5$  es O,

Z son independientemente uno de otro O o  $NR^{10}$ ,

s son independientemente uno de otro 0 o 1,

20  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  independientemente uno de otro son iguales o diferentes, y significan en cada caso hidrógeno o un radical  $C_1$ - $C_{40}$  que tiene carbono o en el caso en que s sea igual a 0 es también un grupo funcional elegido de entre el grupo de los elementos consistentes en  $NO_2$ , CN, COOH, COOR<sup>10</sup> y halógeno, y

$R^{10}$  es hidrógeno o un radical  $C_1$ - $C_{40}$  que tiene carbono,

25 como componente catalíticamente activo y un dióxido de silicio como material de soporte, en donde el dióxido de silicio usado para la preparación del catalizador soportado es un gel de sílice seco, que sobre su superficie exhibe una relación de grupos OH a la superficie  $N_2$ -BET (superficie  $N_2$ -BET determinada de acuerdo con DIN ISO 9277:2003-05), que está en el intervalo de 0,1 a 1,2 grupos OH/nm<sup>2</sup> y cuyos poros exhiben un promedio de diámetro (determinado mediante DIN ISO 66133) de 50 a 70 Å,

30 en donde para la preparación del catalizador soportado, el complejo de rutenio-carbeno es usado en una cantidad tal en relación con el dióxido de silicio que va a usarse, que la relación molar de los grupos OH en la superficie del dióxido de silicio al complejo de rutenio-carbeno es de por lo menos 5,

y en donde la reacción química es ejecutada en un reactor operado en continuo.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de grupos OH a la superficie  $N_2$ -BET en la superficie del dióxido de silicio usado, es ajustada mediante el tratamiento térmico del dióxido de silicio.

35 3. Uso de un catalizador soportado como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2, el cual comprende por lo menos un complejo de rutenio-carbeno de la fórmula IV

