



No. 11-159781-00000-0000

Fecha: 2011-11-22 17:10:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 37

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. **EXPEDIENTE No.** _____

PRODUCCIÓN DE ÁCIDO ADÍPICO Y DERIVADOS DE MATERIALES QUE

54. **TITULO** ~~CONTIENEN CARBOHIDRATOS~~ _____51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** _____

RENNOVIA, INC.

71. **SOLICITANTE** _____

MENLO PARK, CA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

DOMICILIO _____74. **APODERADO** _____

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. **BOGOTÁ, D.C.** _____



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-159781- -00000-0000

Fecha: 2011-11-22 17:10:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 37FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

2

SOLICITANTE

Nombre: RENNOVIA, INC.

Dirección: 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park,
California 94025, Estados Unidos de AméricaNacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de
AméricaLugar de Constitución: Estados Unidos de
América

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

Dirección: Calle 70 A #4-41, Bogotá, Colombia.

Teléfono: 744-2200

Fax: 742-2200

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

80.410.337 TP 57492

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de
Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de radicación (del poder). _____

4

INVENTOR (ES)
(72)Nombre: BOUSSIE, Thomas, R.; DIAS, Eric, L.; FRESCO, Zachary, M.; MURPHY,
Vincent, J.Dirección: c/o Rennovia, Inc., 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025,
Estados Unidos de América, respectivamente;

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2010/038422

Fecha 11.06.2010

Publicación Internacional No. WO 2010/144873 A1

Fecha 16.12.2010

6 Título (54): PRODUCCIÓN DE ÁCIDO ADÍPICO Y DERIVADOS DE MATERIALES QUE
CONTIENEN CARBOHIDRATOS

7 Clasificación Internacional (51):

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒NO ☐

US

13.06.2009

61/268,414

9 Comprobante de pago No. 11-104847, 11-95361, 11-100403, 11-87852, 11-102947, Fecha 22-11-2011

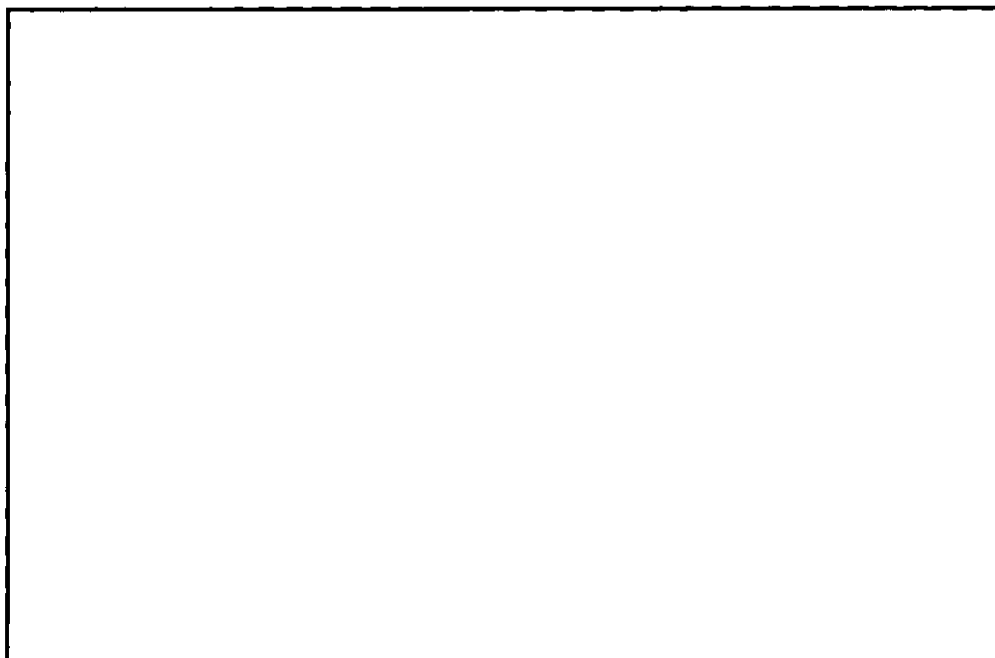
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$ 571.000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de la persona jurídica peticionaria, en cuanto no esté inscrita en alguna Cámara de Comercio Colombiana.
- ☐ Poderes, si fuere el caso. Fotocopia autenticada.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante. Fotocopia autenticada.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al español (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción de examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional bajo el Art. 19.
- ☒ Otros: Comprobante(s) de pago de la tasa por concepto de reivindicaciones adicionales \$ 999.000 (37*\$27.000).

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

FIRMA:

C.C. 80.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

As. 118.989³

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 104847

Bogotá D.C., Octubre 26 de 2011 - 16:21:25

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A. NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427028011	26/10/2011	7.705.500.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	7 TRAMITES DE SOL. DE DISENOS INDUSTRIALES	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-169781- -00000-0000

Fecha: 2011-11-22 17:10:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 37

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 26 de 2011 - 16:21:27

10.118.989 4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0095361
		Bogotá D.C., Septiembre 28 de 2011 - 16:35:30

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.	NI 860.047.372
-------------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391971683	28/09/2011	20.631.200.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNITARIO	Vr. CONCEPTO
20.50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	540.000.00
			\$540.000.00
		=====	

SON: **QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-159781- -00000-0000
Fecha: 2011-11-22 17:10:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 37

As. 118.989 5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 100403
		Bogotá D.C., Octubre 12 de 2011 - 16:59:20

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A. NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391971720	11/10/2011	26.235.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNITARIO	Vr. CONCEPTO
10 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	270.000.00
			\$270.000.00
=====			

SON: **DOSCIENTOS SETENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-159781- -00000-0000
Fecha: 2011-11-22 17:10:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 37

As. 118.989⁶

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0087852

Bogotá D.C., Septiembre 07 de 2011 - 17:00:11

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411762621	07/09/2011	31.119.100.00

*** Conceptos Pagados ***

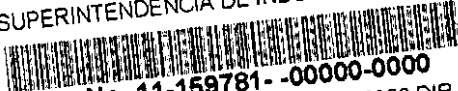
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	135.000.00	135.000.00
				\$135.000.00

SON: **CIENTO TREINTA Y CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-159781- -00000-0000

Fecha: 2011-11-22 17:10:13 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 37

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Septiembre 7 de 2011 - 17:00:20

As. 118.989 7

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 102947

Bogotá D.C., Octubre 20 de 2011 - 16:50:48

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	456032231	19/10/2011	34.749.500.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	54.000.00	54.000.00
				\$54.000.00

SON: **CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-159781-00000-0000

Fecha: 2011-11-22 17:10:13

Dep. 2020 DIR. NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 37

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 20 de 2011 - 16:51:01

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
16 December 2010 (16.12.2010)(10) International Publication Number
WO 2010/144873 A1

(51) International Patent Classification:

C07C 51/377 (2006.01) C07C 209/00 (2006.01)
C07C 253/00 (2006.01) C07C 211/12 (2006.01)
C07D 307/24 (2006.01) C07D 223/10 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01) C08G 63/16 (2006.01)
C07C 29/147 (2006.01) C08G 69/26 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/038422

(22) International Filing Date:

11 June 2010 (11.06.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/268,414 13 June 2009 (13.06.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): RENNOVIA, INC. [US/US]; 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BOUSSIE, Thomas, R. [US/US]; c/o Rennovia, Inc., 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025 (US). DIAS, Eric, L. [US/US]; c/o Rennovia, Inc., 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025 (US). FRESCO, Zachary, M. [US/US]; c/o Rennovia, Inc., 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025 (US). MURPHY, Vincent, J. [GB/US]; c/o Rennovia, Inc., 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025 (US).

(74) Agents: KEIL, Vincent, M. et al.; Senniger Powers LLP, 100 North Broadway, 17th Floor, St. Louis, Missouri 63102 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PRODUCTION OF ADIPIC ACID AND DERIVATIVES FROM CARBOHYDRATE-CONTAINING MATERIALS

(57) Abstract: The present invention generally relates to processes for the chemocatalytic conversion of a carbohydrate source to an adipic acid product. The present invention includes processes for the conversion of a carbohydrate source to an adipic acid product via a furanic substrate, such as 2,5-furandicarboxylic acid or derivatives thereof. The present invention also includes processes for producing an adipic acid product comprising the catalytic hydrogenation of a furanic substrate to produce a tetrahydrofuranic substrate and the catalytic hydrodeoxygenation of at least a portion of the tetrahydrofuranic substrate to an adipic acid product. The present invention also includes products produced from adipic acid product and processes for the production thereof from such adipic acid product.

PRODUCCIÓN DE ÁCIDO ADÍPICO Y DERIVADOS DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBOHIDRATOS

REFERENCIA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica beneficio de la solicitud provisional estadounidense No. de serie 61/268,414, presentada el 13 de junio de 2009, cuya descripción se incorpora a la presente en su totalidad mediante esta referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere generalmente a procesos para la conversión quimio-catalítica de una fuente de carbohidratos en un producto de ácido adípico. La presente invención incluye procesos para la conversión de una fuente de carbohidratos en un producto de ácido adípico mediante un sustrato furánico, tal como ácido 2,5-furanodicarboxílico o derivados del mismo. La presente invención también incluye procesos para producir un producto de ácido adípico que comprende la hidrogenación catalítica de un sustrato furánico para producir un sustrato tetrahydrofuránico y la hidroxidroxigenación catalítica de al menos una porción del sustrato tetrahydrofuránico a un producto de ácido adípico. La presente invención también se refiere a procesos para la preparación de productos químicos industriales tales como adiponitrilo, hexametilendiamina, caprolactama, caprolactona, ésteres de adipato, 1,6-hexanodiol, poliamidas (por ej., nailon) y poliésteres de un producto de ácido adípico obtenido a partir de procesos que incluyen la hidroxidroxigenación catalítica de un sustrato tetrahydrofuránico. La invención se refiere además a tales productos químicos industriales realizados a partir de un producto de ácido adípico realizado por los procesos de la presente invención.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Al menos durante los últimos cuarenta años, los expertos en las comunidades científicas y económicas han pronosticado la disminución de la disponibilidad de recursos petroquímicos para producir los materiales basados en productos químicos y la energía necesarios en todo el mundo. Afortunadamente, durante la mayoría de este período, las reservas de petróleo recién descubiertas y los avances en las tecnologías de producción y conversión de petróleo han permitido que el suministro de estos recursos y los productos que se pueden producir a partir de los mismos siga el ritmo de las demandas cada vez más altas. Más recientemente, sin embargo, la rápida tasa de industrialización en los países más poblados del mundo, China e India, junto con el aumento en la inestabilidad política en las regiones productoras de petróleo (más particularmente Medio Oriente,

Nigeria y Venezuela) han impulsado los precios del petróleo a niveles récord, lo que afectó de forma adversa la economía de EUA, entre otros países. Además, las consideraciones ambientales, ecológicas y políticas en EUA siguen teniendo un impacto sobre la producción de este valioso recurso al, entre otras cosas, retirar las reservas probadas de la explotación comercial.

Los efectos combinados de la demanda cada vez mayor y la disminución en las tasas de crecimiento en la producción de petróleo no solo afecta el precio del combustible, el gasoil y el aceite de calefacción sino también los precios de la amplia gama de productos químicos que son la materia prima para una gama de productos igualmente amplia, desde fármacos hasta plásticos y pesticidas, entre otros.

En la última década, este impacto económico adverso se ha vuelto un factor impulsor para el desarrollo de formas alternativas y sustentables de cumplir con las necesidades de materiales basados en productos químicos. El Roadmap for Biomass Technologies in the United States (U.S. Department of Energy [Departamento de Energía de EUA], No. de acceso ADA436527, diciembre de 2002), escrito por 26 expertos, pronostica que, para el año 2030, el 25% de todos los productos químicos consumidos en Estados Unidos se producirá a partir de biomasa. Más recientemente, el Departamento de Energía de EUA ha identificado 12 componentes básicos químicos de nivel superior para el procesamiento de biomasa, según se informa en el Biomass Report for the DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy [Informe de Biomasa de la Oficina de Eficiencia de Energía y Energía Renovable DOE] llamado Top Value Added Chemicals from Biomass, Tomo 1-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, agosto de 2004.

Se ha informado que de las aproximadamente 200 mil millones de toneladas de biomasa producidas por año, 95% está en la forma de carbohidratos y solo 3 a 4% de los carbohidratos totales se usan actualmente con fines alimenticios y otros. Por lo tanto, existe un suministro abundante sin explotar de carbohidratos de biomasa, que puede potencialmente usarse para la producción de productos químicos industriales y especializados que no están basados en petróleo que son completamente renovables. Dicho eso, es menos probable que las vías biorrenovables para suministros sustentables de productos químicos valiosos tales como, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres útiles para la producción de una amplia gama de productos se vuelvan una realidad hasta que el costo de la conversión de biomasa en estos productos químicos pueda ser más comparable con, o más preferentemente, ventajoso en comparación con el costo de producción correspondiente para la materia prima basada en petróleo.

El ácido adípico se encuentra entre los productos finales que se pueden producir a partir de materias primas biorrenovables. Tales procesos se han descrito, por ejemplo, en patentes estadounidenses Nos. 4,400,468 y 5,487,987 y, por ejemplo, en "Benzene-Free Synthesis of Adipic Acid", Frost et ál. Biotechnol. Prog. 2002, Tomo 18, pp. 201-211. Sin embargo, hasta el día de hoy, no se ha comercializado ningún proceso para la producción de ácido adípico a partir de materias primas biorrenovables.

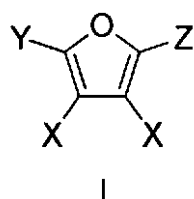
Entre la lista de 12 productos químicos básicos que el gobierno de EUA fijó como objetivo para la producción de biomasa se encuentra el ácido 2,5-furanodicarboxílico y el gobierno ha solicitado propuestas para el uso del mismo en la producción de productos químicos industriales. Hasta el día de hoy, no se ha logrado la producción a gran escala de productos químicos industriales de alto valor a partir de ácido 2,5-furanodicarboxílico.

Con ese propósito, los solicitantes han descubierto procesos que permiten la producción de productos químicos industriales de alto valor, de mercado amplio y rentables, a partir de un material de componente básico clave tal como ácido 2,5-furanodicarboxílico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

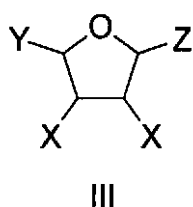
Brevemente, por lo tanto, la presente invención se refiere a procesos para preparar un producto de ácido adípico a partir de una fuente de carbohidrato que comprende las etapas de convertir la fuente de carbohidrato en un sustrato furánico y convertir al menos una porción del sustrato furánico en el producto de ácido adípico. De acuerdo con diversas modalidades, se describen los procesos para producir un producto de ácido adípico a partir de un sustrato furánico que comprenden convertir al menos una porción del sustrato furánico en el producto de ácido adípico por medios quimicatalíticos. Además, de acuerdo con la presente invención, los procesos para producir un producto de ácido adípico también comprenden convertir al menos una porción del sustrato furánico en un sustrato tetrahydrofuránico y convertir al menos una porción del sustrato tetrahydrofuránico en el producto de ácido adípico.

De acuerdo con diversas modalidades, el proceso para preparar un producto de ácido adípico comprende convertir, por medios quimicatalíticos, en un producto de ácido adípico un sustrato de fórmula I



o una sal del mismo o un homómero o heterómero intermolecular del mismo, o anhídridos o estereoisómeros intermoleculares o intramoleculares del mismo, todos ellos denominados colectivamente "sustrato furánico" donde cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{OH}$, $-\text{OR}^2$ y $-\text{H}$ o, en algunas modalidades, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{OH}$ y $-\text{H}$ o, en algunas modalidades, cada X es $-\text{OH}$ o, en algunas modalidades, cada X es $-\text{H}$; Y se selecciona del grupo que consiste en $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^3\text{R}^4$ y $-\text{CH}_2\text{N R}^3\text{R}^4$; Z se selecciona del grupo que consiste en $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^3\text{R}^4$ y $-\text{CH}_2\text{N R}^3\text{R}^4$; cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido y, preferentemente, cada hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido en cualquiera de las antemencionadas R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquileo, alcoxi, alquilamino, tioalquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, *N*-heterociclilo, heterocicilalquilo, arilo, aralquil heteroarilo, *N*-heteroarilo y heteroarilalquilo, en cada caso opcionalmente sustituidos.

En varias modalidades, la presente invención se refiere a procesos para preparar un producto de ácido adípico que comprende hacer reaccionar un sustrato tetrahidrofuránico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación, un solvente y una fuente de halógeno, para convertir al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico en el producto de ácido adípico, donde el sustrato tetrahidrofuránico es un compuesto de fórmula III (y sales del mismo),



donde cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{OH}$, $-\text{OR}^2$ y $-\text{H}$ o, en algunas modalidades, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{OH}$ y $-\text{H}$ o, en algunas modalidades, cada X es $-\text{OH}$ o, en algunas modalidades, cada X es $-\text{H}$; Y se selecciona del grupo que consiste en $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^3\text{R}^4$ y $-\text{CH}_2\text{N R}^3\text{R}^4$; Z se selecciona del grupo que consiste en $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^3\text{R}^4$ y $-\text{CH}_2\text{N R}^3\text{R}^4$; cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en

hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido y, preferentemente, cada hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido en cualquiera de las R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 antes mencionadas se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquileo, alcoxi, alquilamino, tioalquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, *N*-heterociclilo, heterociclilalquilo, arilo, aralquil heteroarilo, *N*-heteroarilo y heteroarilalquilo, en cada caso opcionalmente sustituido.

La presente invención se refiere además a procesos para preparar ácido adípico o un derivado del mismo mediante la reacción de un sustrato tetrahidrofuránico que comprende ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico (THFDCA) con hidrógeno en presencia de yoduro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno y un solvente, donde al menos una porción del ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico se convierte en ácido adípico o un derivado del mismo.

La presente invención se refiere también a procesos para preparar ácido adípico o un derivado del mismo que comprenden hacer reaccionar un sustrato furánico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación y un solvente, pero en ausencia de una fuente agregada de halógeno, para convertir al menos una porción del mismo en un sustrato tetrahidrofuránico y hacer reaccionar al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación, un solvente y una fuente agregada de halógeno, para convertir al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico en ácido adípico o un derivado del mismo.

En varias modalidades de la presente invención, los procesos para preparar un producto de ácido adípico comprenden hacer reaccionar un sustrato furánico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación y ácido acético, pero en ausencia de una fuente agregada de halógeno, para convertir al menos una porción del mismo en un ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico y hacer reaccionar al menos una porción del ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación, un solvente e yoduro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno, para convertir al menos una porción del ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico en un producto de ácido adípico que comprende ácido adípico.

La presente invención se refiere además a procesos para la preparación de productos químicos industriales tales como adiponitrilo, hexametilendiamina, caprolactama, caprolactona, ésteres de adipato, 1,6-hexanodiol, poliamidas (por ej., nailon) y poliésteres de un producto de ácido adípico obtenido a partir de procesos para la

conversión quimicatalítica de una fuente de carbohidrato. Estos procesos típicamente incluyen la hidrogenación catalítica de un sustrato tetrahidrofuránico.

La presente invención se refiere además a procesos para la preparación de productos químicos industriales tales como adiponitrilo, hexametilendiamina, caprolactama, caprolactona, 1,6-hexanodiol y poliamidas (por ej., nailon) de un producto de ácido adípico obtenido a partir de procesos para la conversión quimicatalítica de una fuente de carbohidrato. Dicho proceso incluye la hidrogenación catalítica de un sustrato furánico y la hidrogenación catalítica de un sustrato tetrahidrofuránico.

La presente invención se refiere además a un producto de ácido adípico, poliamidas, poliésteres y caprolactama producidos al menos en parte a partir de un producto de ácido adípico producido mediante procesos que comprenden la conversión quimicatalítica de un sustrato tetrahidrofuránico y, más particularmente, un sustrato tetrahidrofuránico que comprende ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico o un derivado del mismo en un producto de ácido adípico.

La presente invención se refiere además a un producto de ácido adípico, poliamidas, poliésteres y caprolactama producida al menos en parte de un producto de ácido adípico producido mediante procesos que comprenden la hidrogenación catalítica de un sustrato furánico y la hidrogenación catalítica de un sustrato tetrahidrofuránico.

Otros objetos y características se volverán evidentes y/o se señalarán más adelante.

DESCRIPCIÓN DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

I. Materiales fuente

Las fuentes biorrenovables tales como grano de maíz, remolacha azucarera, caña de azúcar así como cultivos energéticos, biomasa vegetal, desperdicios agrícolas, residuos de silvicultura, residuos de procesamiento de azúcar, desperdicios domésticos derivados de vegetales, desperdicios municipales, papel, pasto, aguja, miscanto, mandioca, árboles (de madera dura y de madera blanda), vegetación, residuos de cosecha (por ej., bagazo y tallo de maíz) son ricos en hexosas, que se pueden usar para producir derivados de furano, tales como 5-hidroximetilfurfural (HMF). Las hexosas se producen fácilmente a partir de tales fuentes de carbohidratos mediante hidrólisis. También se sabe generalmente que los carbohidratos de biomasa se pueden convertir enzimáticamente en glucosa, fructosa y otros azúcares. La deshidratación de fructosa

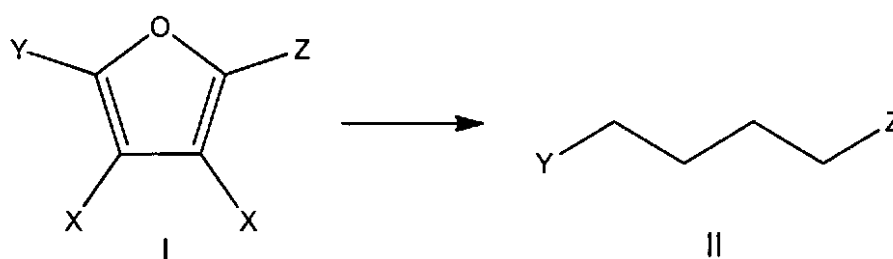
puede producir fácilmente derivados de furano tales como HMF. También se sabe que la hidrólisis ácida de glucosa produce HMF, véase, por ejemplo, patente estadounidense No. 6,518,440. Se han desarrollado varios otros métodos para producir HMF incluyendo, por ejemplo, los descritos en las patentes estadounidenses Nos. 4,533,743 (otorgada a Medeiros et ál.), 4,912,237 (otorgada a Zeitsch), 4,971,657 (otorgada a Avignon et ál.), 6,743,928 (otorgada a Zeitsch), 2,750,394 (otorgada a Peniston), 2,917,520 (otorgada a Cope); 2,929,823 (otorgada a Garber), 3,118,912 (otorgada a Smith), 4,339,387 (otorgada a Fleche et ál.), 4,590,283 (otorgada a Gaset et ál.) y 4,740,605 (otorgada a Rapp). En la bibliografía de patente extranjera, véase documentos GB 591,858, GB 600,871 y GB 876,463, todos ellos publicados en inglés. Véase también documentos FR 2,663,933, FR 2,664,273, FR 2,669,635 y CA 2,097,812, todos publicados en francés. Por lo tanto, se puede usar una variedad de fuentes de carbohidratos para producir HMF mediante una variedad de técnicas conocidas.

HMF se puede convertir en ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) mediante oxidación selectiva. Los ejemplos de procesos para la producción de FDCA a partir de HMF se describen, por ejemplo, en patente estadounidense No. 3,326,944 y 4,977,283, solicitud de patente estadounidense No. 2008/0103318, y solicitud japonesa pendiente No. H02-088569. Véase también Corma et ál., ChemSusChem., 2009, p 1138. Los derivados de FDCA también se pueden producir a partir de HMF mediante procesos tales como los descritos en Moreau, Topics in Catalysis 2004, Tomo 27, pp.11; Lewkowski, Arkivoc, 2001 (i), p. 17; Lichtenthaler, C.R., Chimie, Tomo 7, p.65; Moore, Organic Preparations and Procedures International, Tomo 4, 1972, p. 289 y también en las patentes estadounidenses Nos. 3,225,066, 7,579,490 y 7,432,382.

Por lo tanto, se sabe en la técnica cómo producir, a partir de carbohidratos, una variedad de furanos y derivado de los mismos que los solicitantes han descubierto que son útiles para producir un producto de ácido adípico mediante los procesos de la presente invención.

II. Sustrato furánico e hidrogenación del mismo

Los solicitantes han descubierto que un producto de ácido adípico de fórmula II, a continuación, se puede producir a partir de una fuente de carbohidratos mediante procesos que comprenden convertir por medios quimio-catalíticos un sustrato de fórmula I a continuación o una sal del mismo o un homómero o heterómero intermolecular del mismo o anhídridos o estereoisómeros intermoleculares e intramoleculares del mismo, todos llamados en lo sucesivo colectivamente como "sustrato furánico", que se pueden derivar por medios conocidos en la técnica, de acuerdo con la siguiente reacción global



donde cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{OH}$, $-\text{OR}^2$ y $-\text{H}$ o, en algunas modalidades, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{OH}$ y $-\text{H}$ o, en algunas modalidades, cada X es $-\text{OH}$ o, en algunas modalidades, cada X es $-\text{H}$; Y se selecciona del grupo que consiste en $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^3\text{R}^4$ y $-\text{CH}_2\text{N R}^3\text{R}^4$; Z se selecciona del grupo que consiste en $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^3\text{R}^4$ y $-\text{CH}_2\text{N R}^3\text{R}^4$; cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido y, preferentemente, cada hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido en cualquiera de las R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 antes mencionadas se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquileo, alcoxi, alquilamino, tioalquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, *N*-heterociclilo, heterociclilalquilo, arilo, aralquil heteroarilo, *N*-heteroarilo y heteroarilalquilo, en cada caso opcionalmente sustituidos. En caso de estar sustituidas, las R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 antes mencionadas se pueden sustituir preferentemente con uno o más alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxilo, amina, alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$ amino, tiol y tioalquil $\text{C}_1\text{-C}_4$.

De acuerdo con la presente invención, al principio el sustrato furánico se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para convertir al menos una porción del sustrato furánico en un sustrato tetrahidrofuránico y al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico se convierte en un producto de ácido adípico.

La reacción de hidrogenación se realiza típicamente en condiciones conocidas en la técnica. Véase, por ejemplo, "Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation" en *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, 2ª ed., Sheldon y van Bekkum, p. 351; véase también *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Nishimura 2001 Wiley, Nueva York. Por ejemplo, la reacción de hidrogenación se realiza en presencia de un solvente del sustrato furánico. Los solventes adecuados para la reacción de hidrogenación incluyen agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos débiles y mezclas de los mismos. El término "ácido carboxílico débil" tal como se usa en la presente significa cualquier ácido carboxílico sustituido o no

sustituido que tiene un pKa de al menos alrededor de 3.5, más preferentemente al menos alrededor de 4.5 y, más particularmente, se selecciona de ácidos no sustituidos tales como ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico o mezclas de los mismos. Entre los solventes útiles, el ácido acético es más preferido debido a que también es útil como un solvente en la hidredesoxigenación posterior del sustrato tetrahidrofuránico.

Generalmente, la temperatura de la reacción de hidrogenación es al menos alrededor de 30°C, más típicamente 60°C o más. En diversas modalidades, la temperatura de la reacción de hidrogenación es de alrededor de 60°C a alrededor de 200°C y más preferentemente de alrededor de 60°C a alrededor de 160°C.

Típicamente, la presión parcial de hidrógeno es al menos alrededor de 50 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia) (345 kPa), al menos alrededor de 100 psia (689 kPa), al menos alrededor de 250 psia (1724 kPa) o al menos alrededor de 500 psia (3447 kPa). En diversas modalidades, la presión parcial de hidrógeno es de hasta alrededor de 2000 psia (13790 kPa) o más típicamente en el intervalo de alrededor de 500 psia (3447 kPa) a alrededor de 2000 psia (13790 kPa) y aun más típicamente en el intervalo de alrededor de 1000 psia (6890 kPa) a alrededor de 2000 psia (13790 kPa).

En general, la reacción de hidrogenación se puede realizar en un lote, semi-lote o diseño de reactor continuo usando reactores de lecho fijo, reactores de lecho con escurrimiento, reactores de fase de suspensión, reactores de lecho móvil o cualquier otro diseño que permite las reacciones catalíticas heterogéneas. Los ejemplos de reactores se pueden ver en *Chemical Process Equipment -Selection and Design*, Couper et ál., Elsevier 1990, que se incorpora en la presente mediante esta referencia. Se debería entender que el sustrato furánico, hidrógeno, cualquier solvente y el catalizador de hidredesoxigenación se pueden introducir en un reactor adecuado por separado o en distintas combinaciones.

Los catalizadores adecuados para la reacción de hidrogenación (catalizadores de hidrogenación) incluyen catalizadores heterogéneos, incluyendo catalizadores de fase sólida que comprenden uno o más metales soportados o no soportados. Los catalizadores adecuados se describen en "Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation", *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, 2ª ed., Sheldon y van Bekkum, p. 351 y *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Nishimura 2001 Wiley, Nueva York. En diversas modalidades, un metal está presente en una superficie de un soporte (es decir, en una o más superficies, externas o internas). Típicamente, el metal comprende al menos un metal de bloque d (es decir, metal de transición, grupos 3-12 de la tabla periódica). En modalidades más preferidas, el metal se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino, rodio, rutenio, níquel, cobalto, hierro

y combinaciones de los mismos. Otros metales adicionales pueden estar presentes, incluyendo uno o más metales de bloque d, solos o en combinación con uno o más metales térreos raros (por ej., lantanidas) solos o en combinación con uno o más metales de grupo principal (por ej., Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi). En general, los metales pueden estar presentes en diversas formas (por ej., elemental, óxido de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, etc.). Típicamente, el o los metales en una superficie de un soporte pueden constituir desde alrededor de 0.25% a alrededor de 10% o desde alrededor de 1% a alrededor de 8% o desde alrededor de 2.5% a alrededor de 7.5% (por ej., 5%) del peso total del catalizador.

En varias modalidades, el catalizador de hidrogenación comprende un primer metal (M1) y un segundo metal (M2) en una superficie de un soporte, donde el metal M1 se selecciona del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, platino, níquel, cobalto y hierro y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en metales de bloque d, metales térreos raros y metales de grupo principal, donde el metal M1 no es el mismo que el metal M2. En varias modalidades, M2 se selecciona del grupo que consiste en molibdeno, rutenio, rodio, paladio, iridio, platino y oro. En varias modalidades preferidas, el metal M1 es paladio y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en manganeso, hierro y cobalto.

La proporción molar M1:M2 puede variar, por ejemplo, desde alrededor de 500:1 a alrededor de 1:1, desde alrededor de 250:1 a alrededor de 1:1, desde alrededor de 100:1 a alrededor de 1:1, desde alrededor de 50:1 a alrededor de 1:1, desde alrededor de 20:1 a alrededor de 1:1 o desde alrededor de 10:1 a alrededor de 1:1. En otras varias modalidades, la proporción molar M1:M2 puede variar, por ejemplo, de alrededor de 1:100 a alrededor de 1:1, de alrededor de 1:50 a alrededor de 1:1, de alrededor de 1:10 a alrededor de 1:1, de alrededor de 1:5 a alrededor de 1:1 o de alrededor de 1:2 a alrededor de 1:1.

Además, los porcentajes en peso de M1 y M2 con respecto al peso del catalizador pueden variar. Típicamente, el porcentaje en peso de M1 puede variar de alrededor de 0.5% a alrededor de 10%, más preferentemente de alrededor de 1% a alrededor de 8% y aun más preferentemente de alrededor de 2.5% a alrededor de 7.5% (por ej., alrededor de 5%). El porcentaje en peso de M2 puede variar de alrededor de 0.25% a alrededor de 10%, de alrededor de 0.5% a alrededor de 8% o de alrededor de 0.5% a alrededor de 5%.

En otras varias modalidades, se puede agregar un tercer metal (M3) para producir un catalizador M1/M2/M3 donde el metal M3 no es el mismo metal que el metal M1 y el metal M2. En aun otras modalidades, se puede agregar un cuarto metal (M4) para producir un catalizador M1/M2/M3/M4 donde el metal M4 no es el mismo metal que el

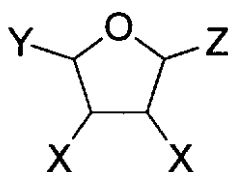
metal M1, el metal M2 o el metal M3. Cada M3 y M4 se pueden seleccionar del grupo que consiste en metales de bloque d, metales térreos raros (por ej., lantanidas) o metales de grupo principal (por ej., Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi).

Los soportes de catalizadores adecuados incluyen carbono, alúmina, sílice, ceria, titania, circonas, niobia, ceolita, magnesita, arcillas, óxido de hierro, carburo de silicio, aluminosilicatos y modificaciones, mezclas o combinaciones de los mismos. Los materiales de soporte se pueden modificar usando métodos conocidos en la técnica tales como tratamiento de calor, tratamiento de ácido o por la introducción de un adulterante (por ejemplo, titanias adulteradas con metal, circonas adulteradas con metal (por ej., circonas tungstadas), cerias adulteradas con metal y niobias modificadas con metal). Los soportes particularmente preferidos (que pueden ser carbón activado, negro de carbono, coque o carbón), alúmina, circonas, titania, ceolita y sílice. En varias modalidades, el soporte del catalizador de oxidación se selecciona del grupo que consiste en carbono, circonas, ceolita y sílice.

Cuando se usa un soporte de catalizador, los metales se pueden depositar usando procedimientos conocidos en la técnica incluyendo, a modo no taxativo, humedad incipiente, intercambio iónico, precipitación de deposición e impregnación por vacío. Cuando dos o más metales se depositan en el mismo soporte, se pueden depositar secuencial o simultáneamente. En varias modalidades, luego de la deposición de metal, el catalizador se seca a una temperatura de al menos alrededor de 50°C, más típicamente al menos alrededor de 120°C por un período de tiempo de al menos alrededor de 1 hora, más típicamente 3 horas o más. En estas y otras modalidades, el catalizador se seca en condiciones de presión subatmosférica. En varias modalidades, el catalizador se reduce luego del secado (por ej., fluyendo 5% de H₂ en N₂ a 350°C durante 3 horas). Además, en estas y otras modalidades, el catalizador se calcina, por ejemplo, a una temperatura de al menos alrededor de 500°C por un período de tiempo (por ej., al menos alrededor de 3 horas).

La reacción de hidrogenación se realiza preferentemente en ausencia sustancial de halógeno agregado. Actualmente se cree que la introducción de una fuente de halógeno independiente de la que se encuentra dentro del sustrato furánico, si la hay, inhibe la tasa de conversión y la selectividad de la reacción a un sustrato tetrahidrofuránico.

El producto de reacción de la etapa de hidrogenación es un sustrato tetrahidrofuránico que inesperadamente se convierte en un producto de ácido adipico en alto rendimiento. El sustrato tetrahidrofuránico de la presente invención se establece en la fórmula III a continuación (e incluye adicionalmente sales del mismo):



III

donde cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-OH$, $-OR^2$ y $-H$ o, en algunas modalidades, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-OH$ y $-H$ o, en algunas modalidades, cada X es $-OH$ o, en algunas modalidades, cada X es $-H$; Y se selecciona del grupo que consiste en $-C(O)OH$, $-C(O)OR^1$, $-C(O)NR^3R^4$ y $-CH_2N R^3R^4$; Z se selecciona del grupo que consiste en $-C(O)OH$, $-C(O)OR^1$, $-C(O)NR^3R^4$ y $-CH_2N R^3R^4$; cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido; cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido y, preferentemente, cada hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido en cualquiera de las R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 antes mencionadas se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en alquilo, alquileo, alcoxi, alquilamino, tioalquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, *N*-heterociclilo, heterociclilalquilo, arilo, aralquil heteroarilo, *N*-heteroarilo y heteroarilalquilo, en cada caso opcionalmente sustituidos. En caso de estar sustituidos, las R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 antes mencionadas se pueden sustituir preferentemente con uno o más alquilo C_1-C_4 , hidroxilo, amina, alquil C_1-C_4 amino, tiol y tioalquilo C_1-C_4 .

Tal como se usa a lo largo de toda la descripción, el término "hidrocarbilo" se refiere a restos hidrocarbilo, que preferentemente contienen 1 a alrededor de 50 átomos de carbono, preferentemente 1 a alrededor de 30 átomos de carbono y aun más preferentemente 1 a alrededor de 18 átomos de carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas y saturadas o no saturadas. Los hidrocarbilos preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en alquilo, alquileo, alcoxi, alquilamino, tioalquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, *N*-heterociclilo, heterociclilalquilo, arilo, aralquil heteroarilo, *N*-heteroarilo, heteroarilalquilo y similares. Un hidrocarbilo puede ser hidrocarbilo opcionalmente sustituido. Por lo tanto, varios hidrocarbilos se pueden seleccionar adicionalmente a partir de alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido y similares.

III. Conversión de sustrato tetrahidrofuránico en un producto de ácido adípico

De acuerdo con la presente invención, un producto de ácido adípico se produce mediante procesos que comprenden la etapa de hidrodessoxigenar un sustrato

tetrahidrofuránico mediante la reacción del mismo con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación (es decir, un catalizador adecuado para la etapa de hidrodeshidrogenación), una fuente agregada de halógeno y un solvente, para convertir al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico en un producto de ácido adípico.

En varias modalidades, el sustrato tetrahidrofuránico comprende THFDCA y una porción del ácido se convierte mediante hidrodeshidrogenación a un producto de ácido adípico que comprende ácido adípico.

Sin verse limitado por la teoría, se cree que durante esta reacción THFDCA tiene un anillo abierto y está halogenado en presencia de la fuente de halógeno para producir un intermediario halogenado de anillo abierto que contiene un enlace carbono-halógeno. Se cree que el enlace carbono-halógeno del intermediario halogenado se convierte en un enlace carbono-hidrógeno por medio de uno o más de los siguientes caminos. En un primer camino, el intermediario halogenado reacciona con hidrógeno en presencia del catalizador de hidrodeshidrogenación llevando a la formación de un enlace carbono-hidrógeno junto con la generación de ácido hidrohálico. En un segundo camino, el intermediario halogenado experimenta una reacción de deshidrohalogenación para formar un intermediario de olefina y ácido hidrohálico. La olefina se reduce adicionalmente en presencia del catalizador de hidrodeshidrogenación llevando a la formación de un enlace carbono-hidrógeno. La realización de la reacción conforme al primer y segundo camino descritos anteriormente genera ácido hidrohálico como un producto secundario, que está disponible para una reacción adicional. En un tercer camino, el intermediario halogenado reacciona con ácido hidrohálico que lleva a la formación de un enlace carbono-hidrógeno junto con la formación de halógeno molecular (o interhalógeno). La realización de la reacción conforme al tercer camino genera halógeno molecular como un producto secundario, que está disponible para una reacción adicional. Uno o más de los diversos caminos descritos anteriormente se pueden producir simultáneamente.

La fuente de halógeno puede estar en una forma seleccionada del grupo que consiste en forma atómica, iónica, molecular y mezclas de las mismas. En varias modalidades, la fuente de halógeno es ácido hidrohálico. Las fuentes de halógeno preferidas incluyen HBr e HI y mezclas de los mismos. Inesperadamente, HI ha permitido la conversión de más de 90% de THFDCA en un producto de ácido adípico.

Generalmente, la proporción molar de fuente de halógeno al sustrato tetrahidrofuránico es igual o menor a alrededor de 1. Típicamente, la proporción molar de la fuente de halógeno al sustrato es de alrededor de 0.9:1 a alrededor de 0.1:1, más típicamente de alrededor de 0.7:1 a alrededor de 0.3:1 y aun más típicamente alrededor de 0.5:1.

Generalmente, la reacción permite la recuperación de la fuente de halógeno y cantidades catalíticas (en los casos en que la proporción molar de halógeno al sustrato de hidrodeshidrogenación es menor a alrededor de 1) de halógeno se pueden usar, recuperar y reciclar para su uso continuado como una fuente de halógeno.

Generalmente, la temperatura de la reacción de hidrodeshidrogenación del sustrato furánico es al menos alrededor de 20°C, típicamente al menos alrededor de 80°C y más típicamente al menos alrededor de 100°C. En varias modalidades, la temperatura de la reacción de hidrodeshidrogenación se realiza en el intervalo de alrededor de 20°C a alrededor de 250°C, de alrededor de 80°C a alrededor de 200°C, más preferentemente de alrededor de 120°C a alrededor de 180°C y aun más preferentemente de alrededor de 140°C a alrededor de 180°C.

Típicamente, en la reacción de hidrodeshidrogenación, la presión parcial de hidrógeno es al menos alrededor de 25 psia (172 kPa), más típicamente al menos alrededor de 200 psia (1379 kPa) o al menos alrededor de 400 psia (2758 kPa). En varias modalidades, la presión parcial de hidrógeno es de hasta alrededor de 25 psia (172 kPa) o a alrededor de 2500 psia (17237 kPa), desde alrededor de 200 psia (1379 kPa) a alrededor de 2000 psia (13790 kPa) o alrededor de 400 psia (2758 kPa) a alrededor de 1500 psia (10343 kPa).

La reacción de hidrodeshidrogenación se realiza típicamente en presencia de un solvente. Los solventes adecuados para la reacción de hidrodeshidrogenación selectiva incluyen agua y ácidos carboxílicos, amidas, ésteres, lactonas, sulfóxidos, sulfonas y mezclas de los mismos. Los solventes preferidos incluyen agua, mezclas de agua y ácido carboxílico débil y ácido carboxílico débil. Un ácido carboxílico débil preferido es ácido acético.

La hidrodeshidrogenación del sustrato tetrahidrofuránico se puede realizar en un lote, semilote o diseño de reactor continuo usado reactores de lecho fijo, reactores de lecho con escurrimiento, reactores de fase de suspensión, reactores de lecho móvil o cualquier otro diseño que permita las reacciones catalíticas heterogéneas. Los ejemplos de reactores se pueden ver en *Chemical Process Equipment - Selection and Design*, Couper et ál., Elsevier 1990, que se incorpora en la presente mediante esta referencia. Se debería entender que el sustrato de hidrodeshidrogenación, fuente de halógeno, hidrógeno, cualquier solvente y el catalizador de hidrodeshidrogenación se pueden introducir en un reactor adecuado de forma separada o en diversas combinaciones.

En varias modalidades, las reacciones de hidrogenación e hidrodeshidrogenación se pueden realizar en el mismo reactor, particularmente cuando el solvente para cada

reacción es el mismo y se utiliza un catalizador eficaz tanto como catalizador para reacciones de hidrogenación como de hidrodeshidrogenación. En tales modalidades, será evidente para los expertos en la técnica que muchos de los reactores antes mencionados típicamente se pueden manejar en una variedad de condiciones y se pueden controlar fácilmente para optimizar las condiciones de reacción para la conversión deseada de reactivos. Los métodos para determinar las condiciones de conversión optimizadas pueden incluir, por ejemplo, muestreo periódico de la mezcla de reacción mediante mecanismos de extracción de reactor conocidos, análisis del producto muestreado y control de las condiciones de proceso en respuesta a las mismas. Además, en tales modalidades, la fuente de halógeno se agrega al reactor, más preferentemente, luego de que se ha realizado la reacción de hidrogenación en condiciones de proceso suficientes para convertir una porción adecuada del sustrato furánico en el sustrato tetrahidrofuránico.

En modalidades más preferidas, las reacciones de hidrogenación e hidrodeshidrogenación se pueden realizar en reactores separados, donde el solvente para cada reacción es el mismo y el producto de la reacción de hidrogenación se pasa directamente al reactor de hidrodeshidrogenación. En tales modalidades, será evidente para los expertos en la técnica que muchos de los reactores antes mencionados típicamente se pueden manejar en una variedad de condiciones y se pueden controlar fácilmente para optimizar las condiciones de reacción para la conversión deseada de reactivos.

En modalidades más preferidas, los catalizadores de hidrodeshidrogenación son heterogéneos, pero se puede emplear un catalizador homogéneo adecuado. En estas y varias otras modalidades preferidas, el catalizador de hidrodeshidrogenación comprende un catalizador heterogéneo de fase sólida donde uno o más metales están presente en una superficie de un soporte (es decir, en una o más superficies, externas o internas). Los metales preferidos son metales de bloque d que se pueden usar solos o en combinación entre sí, en combinación con uno o más metales térreos raros (por ej., lantanidas) y en combinación con uno o más metales de grupo principal (por ej., Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi). Los metales de bloque d preferidos se seleccionan del grupo que consiste en cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino y combinaciones de los mismos. Los metales de bloque d más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, platino y combinaciones de los mismos. En general, los metales pueden estar presentes en diversas formas (por ej., elemental, óxido de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, etc.). Típicamente, el o los metales en la superficie de un soporte pueden constituir de alrededor de 0.25% a alrededor de 10% o de alrededor de 1% a alrededor de 8% o de alrededor de 2.5% a alrededor de 7.5% (por ej., 5%) del peso del catalizador.

En varias modalidades, el catalizador de hidrodesoxigenación comprende dos o más metales. Por ejemplo, dos o más metales (M1 y M2) se pueden cosoportar en o dentro del mismo soporte (por ej., como un catalizador metálico mezclado en sílice, catalizador M1/M2/sílice) o se pueden soportar en diferentes materiales de soporte. En varias modalidades, el catalizador de hidrodesoxigenación comprende un primer metal (M1) y un segundo metal (M2) en la superficie de un soporte, donde el metal M1 comprende un metal de bloque d y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en metales de bloque d, metales térreos raros y metales de grupo principal, donde el metal M1 no es el mismo que el metal M2. En varias modalidades, el metal M1 se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. En modalidades más preferidas, el metal M1 se selecciona del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio y platino. En varias modalidades, el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, plata, tungsteno, iridio, platino y oro. En modalidades más preferidas, el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en molibdeno, rutenio, rodio, paladio, iridio, platino y oro.

En modalidades más preferidas, el metal M1 del catalizador de hidrodesoxigenación se selecciona del grupo de platino, rodio y paladio y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, platino y oro.

En varias modalidades, la proporción molar M1:M2 del catalizador de hidrodesoxigenación puede variar, por ejemplo, de alrededor de 500:1 a de de 1:1, de alrededor de 250:1 a alrededor de 1:1, de alrededor de 100:1 a alrededor de 1:1, de alrededor de 50:1 a alrededor de 1:1, de alrededor de 20:1 a alrededor de 1:1 o de alrededor de 10:1 a alrededor de 1:1. En otras varias modalidades, la proporción molar M1:M2 puede variar, por ejemplo, de alrededor de 1:100 a alrededor de 1:1, de alrededor de 1:50 a alrededor de 1:1, de alrededor de 1:10 a alrededor de 1:1, de alrededor de 1:5 a alrededor de 1:1 o de alrededor de 1:2 a alrededor de 1:1.

Además, en varias modalidades, los porcentajes en peso de M1 y M2 del catalizador de hidrodesoxigenación con respecto al peso total del catalizador pueden variar. Típicamente, el porcentaje en peso de M1 puede variar de alrededor de 0.5% a alrededor de 10%, más preferentemente de alrededor de 1% a alrededor de 8% y aun más preferentemente de alrededor de 2.5% a alrededor de 7.5% (por ej, alrededor de 5%). El porcentaje en peso de M2 puede variar de alrededor de 0.25% a alrededor de 10%, de alrededor de 0.5% a alrededor de 8% o de alrededor de 0.5% a alrededor de 5%.

En otras varias modalidades, se puede agregar un tercer metal (M3) para producir un catalizador de hidrodesoxigenación M1/M2/M3 donde el metal M3 no es el mismo metal que el metal M1 y el metal M2. En otras modalidades se puede agregar un

cuarto metal (M4) para producir un catalizador de hidrodeshidrogenación M1/M2/M3/M4 donde el metal M4 no es el mismo metal que el metal M1, el metal M2 o el metal M3. Cada M3 y M4 se puede seleccionar del grupo que consiste en metales de bloque d, metales térreos raros (por ej., lantanidas) o metales de grupo principal (por ej., Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi).

Los soportes de catalizadores de hidrodeshidrogenación preferidos incluyen carbono, alúmina, sílice, ceria, titania, circonita, niobia, zeolita, magnesia, arcillas, óxido de hierro, carburo de silicio, aluminosilicatos y modificaciones, mezclas o combinaciones de los mismos. Los soportes se pueden modificar usando métodos conocidos en la técnica tales como tratamiento de calor, tratamiento de ácido, la introducción de un adulterante (por ejemplo, titanias adulteradas con metal, circonitas adulteradas con metal (por ej., circonita tungstada), cerias adulteradas con metal y niobias modificadas con metal). En varias modalidades preferidas, el soporte de catalizador de hidrodeshidrogenación se selecciona del grupo que consiste en carbono, sílice, circonita y titania.

Cuando se usa un soporte de catalizador para el catalizador de hidrodeshidrogenación, los metales se pueden depositar usando procedimientos conocidos en la técnica incluyendo, a modo no taxativo, humedad incipiente, intercambio iónico, precipitación de deposición e impregnación por vacío. Cuando los dos o más metales se depositan en el mismo soporte, se pueden depositar secuencial o simultáneamente. En diversas modalidades, luego de la deposición del metal, el catalizador de hidrodeshidrogenación se seca a una temperatura de al menos alrededor de 50°C, más típicamente al menos alrededor de 120°C o más por un período de tiempo de al menos alrededor de 1 hora, más típicamente al menos alrededor de 3 horas o más. En estas y otras modalidades, el catalizador se seca en condiciones subatmosféricas. En varias modalidades, el catalizador de hidrodeshidrogenación se reduce luego del secado (por ej., fluyendo 5% de H₂ en N₂ a 350°C durante 3 horas). Además, en estas y otras modalidades, el catalizador de hidrodeshidrogenación se calcina, por ejemplo, a una temperatura de al menos alrededor de 500°C por un período de tiempo (por ej., al menos alrededor de 3 horas).

Como debería ser evidente a partir de la descripción en la presente, en algunas modalidades preferidas, los catalizadores de hidrodeshidrogenación útiles para la hidrodeshidrogenación del sustrato tetrahidrofuránico también son eficaces como catalizadores para la hidrogenación del sustrato furánico.

Sin limitarse por la teoría que no se describe expresamente en las reivindicaciones, las mezclas de catalizadores (co-catalizadores o catalizadores metálicos

mezclados) que contienen más de un metal pueden afectar las etapas separadas del camino de reacción mecánica.

De manera sorprendente, la producción del producto de ácido adípico a partir del sustrato tetrahidrofuránico es bastante fácil. Los rendimientos del producto de ácido adípico a partir de la hidrodeshidrogenación de este sustrato pueden ser de al menos alrededor de 90% o más.

El producto de ácido adípico producido de acuerdo con los procesos de la presente invención se pueden recuperar de la reacción de hidrodeshidrogenación mediante, por ejemplo, una o más combinaciones de métodos convencionales conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, separación de los líquidos de reacción del catalizador (típicamente un sólido) y el halógeno (como, por ejemplo, separación de fase de vapor del mismo) seguido por extracción/evaporación de solvente o cristalización del producto de ácido adípico.

IV. Productos químicos corriente abajo

En la técnica se conocen varios métodos para la conversión de ácido adípico a productos químicos corriente abajo o intermediarios que incluyen ésteres de adipato, poliésteres, adiponitrilo, hexametilendiamina (HMDA), caprolactama, caprolactona, 1,6-hexanodiol, ácido aminocaproico y poliamida tales como nailon. Para las conversiones de ácido adípico, véase por ejemplo, a modo no taxativo, patentes estadounidenses Nos. 3,671,566, 3,917,707, 4,767,856, 5,900,511, 5,986,127, 6,008,418, 6,087,296, 6,147,208, 6,462,220, 6,521,779, 6,569,802 y Musser, "Adipic Acid" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

De acuerdo con un aspecto de la invención, cuando el ácido acético se emplea como un solvente en al menos la hidrodeshidrogenación del sustrato tetrahidrofuránico, el producto de ácido adípico que resulta de allí comprenderá al menos un compuesto que contiene un grupo acilo y, posiblemente, uno o más compuestos de diacilo, es decir, cuando Y o Z = $-\text{CH}_2\text{N R}^3\text{R}^4$ donde R³ y R⁴ son H, entonces uno o más átomos H se convertirán posiblemente en $-\text{C(O)Me}$ (grupo acilo), por ejemplo, N,N'-diacetil hexametilendiamina. En tal aspecto de la invención, el o los grupos acilo de tales compuestos se pueden hidrolizar fácilmente (por ejemplo, en presencia de una base) donde se reconvierten en una -H y entonces el ácido acético se puede regenerar. Por lo tanto, se puede producir hexametilendiamina (HMDA).

En varias modalidades, un producto de ácido adípico se convierte en adiponitrilo donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. Se

puede usar adiponitrilo industrialmente para la fabricación de hexametilendiamina, véase Smiley, "Hexamethylenediamine" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH 2009. Por lo tanto, en modalidades adicionales, un producto de ácido adípico se convierte en hexametilendiamina donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

El ácido adípico es útil en la producción de poliamidas, tales como nailon 6,6 y nailon 4,6. Véase, por ejemplo, patente estadounidense No. 4,722,997 y Musser, "Adipic Acid" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. La hexametilendiamina formada a partir de un producto de ácido adípico preparado de acuerdo con la presente invención también se puede usar adicionalmente para la preparación de poliamidas tales como nailon 6,6 y nailon 6,12. Véase, por ejemplo, Kohan, Mestemacher, Pagilagan, Redmond, "Polyamides" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

Por consiguiente, ácido adípico y un precursor de polímero derivado de un producto de ácido adípico (por ej., hexametilendiamina) se pueden hacer reaccionar para producir una poliamida, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. Precursor de polímero, como se usa en la presente, se refiere a un monómero que se puede convertir en un polímero (o copolímero) en condiciones de polimerización apropiadas. En varias modalidades, la poliamida comprende nailon 6,6. En estas modalidades, nailon 6,6 se produce haciendo reaccionar un producto de ácido adípico con un precursor de polímero derivado de un producto de ácido adípico, donde el precursor de polímero comprende hexametilendiamina. En estas modalidades, la hexametilendiamina se puede preparar convirtiendo un producto de ácido adípico en adiponitrilo que luego se puede convertir en hexametilendiamina, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

En otras modalidades, un producto de ácido adípico se convierte en caprolactama donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. La caprolactama formada se puede usar adicionalmente para la preparación de poliamidas por medios generalmente conocidos en la técnica. Específicamente, la caprolactama se puede usar adicionalmente para la preparación de nailon 6. Véase, por ejemplo, Kohan, Mestemacher, Pagilagan, Redmond, "Polyamides" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

En varias modalidades, nailon 6 se produce mediante la reacción de caprolactama derivada de un producto de ácido adípico preparado de acuerdo con la presente invención.

En otras modalidades, ácido adípico y un precursor de polímero se pueden hacer reaccionar para producir un poliéster, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

En otras modalidades, un producto de ácido adípico se convierte en 1,6-hexanodiol donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. 1,6-hexanodiol es un intermediario químico valioso usado en la producción de poliésteres y poliuretanos. Por consiguiente, en varias modalidades, se puede preparar poliéster mediante la reacción de ácido adípico y 1,6-hexandiol derivado de un producto de ácido adípico preparado de acuerdo con la presente invención.

En varias modalidades se puede producir una sal de un ácido adípico donde el proceso comprende hacer reaccionar un ácido adípico con hexametilendimaina, formando así una sal, donde el ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

Cuando se introducen elementos de la presente invención o una o más modalidades preferidas de la misma, se pretende que los artículos "un", "una", "el" y "dicho/a" significan que hay uno o más de los elementos. Se pretende que los términos "que contiene", "que incluye" y "que tiene" sean inclusivos y significa que puede haber elementos adicionales además de los elementos enumerados.

En vista de lo que antecede, se verá que los diversos objetos de la invención se logran y se obtienen otros resultados ventajosos.

Ya que se podrían hacer varios cambios en las composiciones y procesos que anteceden sin alejarse del alcance de la invención, se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior se interprete como ilustrativa y no en un sentido taxativo.

Habiendo descrito la invención en detalle, será evidente que las modificaciones y variaciones son posibles sin alejarse del alcance de la invención definida en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS

Se proporcionan los siguientes ejemplos no taxativos para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Las reacciones se realizaron en frascos de vidrio de 1 mL alojados en un recipiente a presión de acuerdo con los procedimientos descritos en los ejemplos a

continuación. Los rendimientos del producto se determinaron usando espectrometría de masas a través de comparación con estándares de calibración.

Preparación de catalizadores M1/Sílice (M1 = Rh, Pd, Pt).

Se pesaron 2 g de sílice cariact 5 μm (Fuji Silysia) en frascos. Las soluciones madre M1 adecuadamente concentradas (M1 = Rh, Pd, Pt) se prepararon a partir de soluciones madre ácidas concentradas compradas de Heraeus (véase Tabla 1). Para cada M1, las múltiples adiciones de la solución madre M1 diluida se agregaron al sílice (volumen de poro de sílice = 0.7 mL/g) hasta que se alcanzó un volumen total de 1.4 mL. Luego de cada adición, las mezclas se agitaron para impregnar el sílice. Luego de la impregnación, las mezclas M1/sílice se secaron en un horno a 120 °C durante 12 horas, seguido por calcinación a 500 °C durante 3 horas. Luego de enfriar, los catalizadores se almacenaron en un desecador hasta su uso.

Preparación de ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico (THFDCA):

Se cargó un recipiente a presión de 100 mL con un revestimiento de vidrio y un impulsor con 1.87 g de ácido furan-2,5-dicarboxílico, 0.5 g de 4% Pd/Sílice y 40 mL de ácido acético. El recipiente a presión se purgó 3 veces con nitrógeno y 2 veces con hidrógeno. Luego el recipiente se presurizó a 750 psig de hidrógeno y se calentó hasta 140 °C durante 3 horas. Luego de enfriar, el recipiente se descargó y los sólidos se separaron por filtración. La solución de ácido acético se evaporó al vacío para proporcionar 1.68 g (88% de rendimiento) de ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico.

Reacciones de ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico a ácido adípico:

Los catalizadores M1/Sílice se transfirieron a recipientes de vidrio de 1 mL dentro de un inserto de reactor de 96 pocillos (Symyx Solutions). Cada recipiente dentro de cada arreglo recibió una perla de vidrio y 250 μL de THFDCA 0.2 M, 0.1 a 0.3 M de HBr (Sigma-Aldrich) en ácido acético (Sigma-Aldrich) o HI (Sigma-Aldrich). Luego de la adición de solución, los arreglos de recipientes se cubrieron con una lámina de agujero de alfiler de teflón, un individual de agujero de alfiler de silicona y una placa de difusión de gas de acero (Symyx Solutions). El inserto del reactor se colocó en un recipiente a presión, se presurizó y se descargó 3 veces con nitrógeno y 3 veces con hidrógeno antes de presurizarse con hidrógeno hasta 710 psig, se calentó hasta 140°C o 160°C y se agitó durante 3 horas. Luego de 3 horas los reactores se enfriaron, se descargaron y se purgaron con nitrógeno. Luego se agregaron 750 μL de agua a cada recipiente. Luego de la adición de agua, los arreglos se cubrieron y se agitaron para asegurar un mezclado adecuado. Posteriormente, los arreglos cubiertos se colocaron en una centrifugadora para

separar las partículas de catalizador. Cada muestra de reacción se diluyó luego 100 veces con agua para generar una muestra para analizarse mediante espectrometría de masas. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1.

Número de ejemplo	Catalizador (% en peso M1/Soporte)	Precursor M1	Fuente de haluro	Concentración de haluro (M)	Temp (°C)	Cantidad de catalizador (mg)	Rendimiento de ácido adipico (%)
1	5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	HI	0.2	160	8	99
2	5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	HI	0.2	160	8	91
3	5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	HI	0.2	140	8	70
4	5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	HI	0.2	140	8	68
5	5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	HI	0.1	160	8	49
6	5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	HI	0.1	160	8	33

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un producto de ácido adípico, el proceso comprende convertir un sustrato furánico en el producto de ácido adípico por medios quimio-catalíticos.
2. Un proceso para preparar un producto de ácido adípico que comprende:
convertir la fuente de carbohidratos en un sustrato furánico y
convertir al menos una porción del sustrato furánico en el producto de ácido adípico.
3. Un proceso para producir un producto de ácido adípico que comprende convertir un sustrato tetrahidrofuránico en el producto de ácido adípico.
4. Un proceso para preparar un producto de ácido adípico que comprende hacer reaccionar un sustrato tetrahidrofuránico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación, un solvente y una fuente de halógeno, para convertir al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico en el producto de ácido adípico.
5. Un proceso para preparar un ácido adípico o un derivado del mismo que comprende hacer reaccionar ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico o un derivado del mismo con hidrógeno en presencia de bromuro de hidrógeno o yoduro de hidrógeno y un solvente para convertir al menos una porción del ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico o un derivado del mismo en ácido adípico o un derivado del mismo.
6. Un proceso para preparar un producto de ácido adípico que comprende hacer reaccionar un sustrato furánico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación y un solvente, pero en ausencia de una fuente agregada de halógeno, para convertir al menos una porción del mismo en un sustrato tetrahidrofuránico y hacer reaccionar al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación, un solvente y una fuente agregada de halógeno, para convertir al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico en el producto de ácido adípico.
7. Un proceso para preparar ácido adípico o un derivado del mismo que comprende hacer reaccionar un sustrato furánico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación y ácido acético, pero en ausencia de una fuente agregada de halógeno, para convertir al menos una porción del mismo en un ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico y hacer reaccionar al menos una porción de ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación, un

solvente y bromuro de hidrógeno o yoduro de hidrógeno, para convertir al menos una porción del ácido tetrahidrofuran-2,5-dicarboxílico o derivado del mismo en ácido adípico o un derivado del mismo.

8. El proceso como se establece en la reivindicación 4 o 6 donde el solvente comprende ácido acético.

9. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 u 8 donde al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico se deriva de una fuente de carbohidrato.

10. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 o 9 donde el catalizador de hidrodeshidrogenación comprende un catalizador heterogéneo.

11. El proceso como se establece en la reivindicación 10 donde el catalizador de hidrodeshidrogenación comprende al menos un metal de bloque d en una superficie de un soporte.

12. El proceso como se establece en la reivindicación 11 donde el metal de bloque d se selecciona del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt y combinaciones de los mismos.

13. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 donde el catalizador de hidrodeshidrogenación comprende un primer metal y un segundo metal, donde el primer metal se selecciona del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd y Pt y el segundo metal se selecciona del grupo que consiste en Mo, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt y Au y donde el segundo metal no es el mismo que el primer metal.

14. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 donde el soporte de catalizador de hidrodeshidrogenación se selecciona del grupo que consiste en carbono, sílice, circonita y titanita.

15. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 u 8 a 14 donde la fuente de halógeno comprende bromuro de hidrógeno o yoduro de hidrógeno.

16. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 u 8 a 15 donde la proporción molar de la fuente de halógeno al sustrato tetrahidrofuránico es igual a o menor a alrededor de 1.

17. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 4 u 8 a 16 donde la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de al menos alrededor de 100°C.

18. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 6 u 8 a 16 donde la temperatura de la mezcla de reacción de hidrogenación es de alrededor de 60°C a alrededor de 200°C.

19. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 u 8 a 18 donde la reacción de hidrodesoxigenación se realiza a una presión parcial de hidrógeno que oscila entre alrededor de 25 psia (172 kPa) y alrededor de 2500 psia (17237 kPa).

20. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 6, 8 a 16 o 19 donde al menos una porción del sustrato furánico se deriva de una fuente de carbohidrato.

21. El proceso de la reivindicación 1 donde el medio quimiocatalítico comprende la hidrogenación catalítica de al menos una porción del sustrato furánico en un sustrato tetrahidrofuránico.

22. El proceso de la reivindicación 21 donde el medio quimiocatalítico comprende además la hidrodesoxigenación catalítica de al menos una porción del sustrato tetrahidrofuránico en el producto de ácido adípico.

23. El proceso de la reivindicación 2 donde la etapa de convertir la fuente de carbohidrato en un sustrato furánico comprende convertir al menos una porción del carbohidrato en HMF.

24. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 6 u 8 a 20 donde el catalizador de hidrogenación comprende un catalizador heterogéneo.

25. El proceso como se establece en la reivindicación 24 donde el catalizador de hidrogenación comprende al menos un metal de bloque d en una superficie de un soporte.

26. El proceso como se establece en la reivindicación 25 donde el metal de bloque d se selecciona del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ni, Co, Fe y combinaciones de los mismos.

27. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26 donde el catalizador de hidrogenación comprende un primer metal y un segundo metal, donde el primer metal se selecciona del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ni, Co y Fe y el segundo metal se selecciona del grupo que consiste en Mo, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt y Au y donde el segundo metal no es el mismo que el primer metal.

28. El proceso como se establece en cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27 donde el soporte de catalizador de hidrogenación se selecciona del grupo que consiste en carbono, circona, ceolita y sílice.

29. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6, 8 a 20 o 24 a 28 donde el catalizador de hidrogenación y el catalizador de hidrodesoxigenación son el mismo.

30. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6, 8 a 20 o 24 a 29 donde la reacción de hidrogenación y la reacción de hidrodesoxigenación se realizan en diferentes reactores.

31. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6, 8 a 20 o 24 a 29 donde la reacción de hidrogenación y la reacción de hidrodesoxigenación se realizan en el mismo reactor.

32. Un proceso para preparar adiponitrilo, el proceso comprende:

convertir un producto de ácido adípico en adiponitrilo, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

33. Un proceso para preparar hexametilendiamina, el proceso comprende:

convertir un producto de ácido adípico en hexametilendiamina, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

34. Un proceso para preparar caprolactama, el proceso comprende:

convertir un producto de ácido adípico en caprolactama, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

35. Un proceso para preparar 1,6-hexanodiol, el proceso comprende:

convertir un producto de ácido adípico en 1,6-hexanodiol, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

36. Un proceso para preparar un polímero de poliamida, el proceso comprende:
hacer reaccionar un producto de ácido adípico y un precursor de polímero, formando así el polímero de poliamida, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

37. El proceso como se establece en la reivindicación 36, donde el polímero de poliamida comprende nailon 6,6.

38. Un proceso para producir nailon 6, el proceso comprende:
convertir caprolactama producida al menos en parte a partir del proceso de la reivindicación 34 en nailon 6.

39. Un proceso para producir un poliéster, el proceso comprende:
hacer reaccionar ácido adípico y un precursor de polímero, formando así el poliéster, donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

40. Un proceso para producir una sal de ácido adípico donde el proceso comprende
hacer reaccionar ácido adípico con hexametilendiamina, formando así la sal, donde al menos una porción del ácido adípico se prepara de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

41. Un producto de ácido adípico producido por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

42. Una poliamida producida al menos en parte a partir de un producto de ácido adípico realizado por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

43. Caprolactama producida al menos en parte a partir de un producto de ácido adípico realizado por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

44. Un poliéster producido al menos en parte a partir de un producto de ácido adípico realizado por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4, 6, 8 a 20 o 24 a 31.

45. El proceso de la reivindicación 4 donde la temperatura de reacción es al menos alrededor de 140°C.

46. El proceso de la reivindicación 4 donde el rendimiento del producto de ácido adípico es al menos alrededor de 90%.

47. Un proceso para la producción de hexametildiamina, el proceso comprende:

realizar un producto de ácido adípico de acuerdo con la reivindicación 8, donde el producto de ácido adípico comprende un compuesto que contiene un grupo acilo e hidrolizar al menos una porción del compuesto que contiene un grupo acilo para producir hexametildiamina.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere generalmente a procesos para la conversión quimio catalítica de una fuente de carbohidratos en un producto de ácido adípico. La presente invención incluye procesos para la conversión de una fuente de carbohidratos en un producto de ácido adípico mediante un sustrato furánico, tal como ácido 2,5-furanodicarboxílico o derivados del mismo. La presente invención también incluye procesos para producir un producto de ácido adípico que comprenden la hidrogenación catalítica de un sustrato furánico para producir un sustrato tetrahydrofuránico y la hidroxidrogenación catalítica de al menos una porción del sustrato tetrahydrofuránico a un producto de ácido adípico. La presente invención también incluye productos producidos a partir de un producto de ácido adípico y procesos para la producción de los mismos a partir de tal producto de ácido adípico.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-159781-00000-0000

Fecha: 2011-11-22 17:10:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 37

LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐