



No. 11-159789-00006-0000

Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 56

SUPERINTENDENCIA DE INDUS



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO6



No. 13-222071-00000-0000

Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

PRODUCCIÓN DE ÁCIDO ADÍPICO Y DERIVADOS A PARTIR DE MATERIALES

54. TITULO _____ QUE CONTIENEN CARBOHIDRATOS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____ RENNOVIA, INC.

DOMICILIO _____ MENLO PARK, CA, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

74. APODERADO _____ JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. BOGOTÁ, D.C. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-159789- -00006-0000

Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-222071- -00000-0000

Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

licación

AS. 125.832

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-159789- -00006-0000

Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 56

DIRECCIÓN DE NUI
CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES

1. Identificación del Tramite

☐ Conversión

☒ División

☐ Fusión

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Registro de Diseño Industrial

☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del solicitante

Persona Natural ☐

Persona Jurídica ☒

RENNOVIA, INC.

Nombre o denominación / Nombre o razón social

Nombre representante legal

Tipo de empresa

Micro ☐

Pequeña ☐

Mediana ☐

Otra ☒

Documento de identificación:

☐ C.C.

☐ C.E.

☐ NIT

☐ Otro

Número

Nacionalidad/País de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
US	1080 Hamilton Avenue, CA 94025	Menlo Park
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico

☒ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:

CADENA SARMIENTO JUAN PABLO80.410.33757492

Apellidos y NombreDocumento de identificaciónTarjeta profesional

Dirección y domicilio

Calle 70 A #4-41

Dirección electrónica

No. Fax

742-2200

Ciudad

Bogotá, D.C.

Número telefónico

744-2200

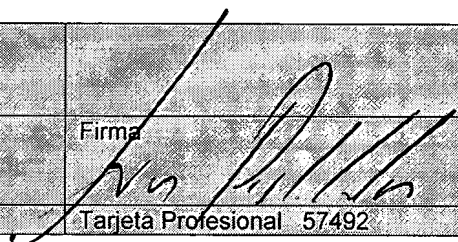
En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general

2

4. Datos del trámite		
CONVERSIÓN	DIVISIÓN	FUSIÓN
Expediente:	Expediente:	Expediente:
	11.159.789	
De:	De:	De:
A:	A:	A:

5. Anexos
Comprobante de pago No. 13-26267, 13-37904 Fecha: 12-09-2013

6. Anexos
☒ Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación.
☒ Poder, si fuere el caso con el que se acredita la representación.
☐ Número de documento que ordena la comisión o fusión o división.
☒ Documento que contiene la conversión, división o fusión de la solicitud.
☒ Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético.

7. Firma	
Nombre y apellidos	Firma
JUAN PABLO CADENA SARMIENTO	
C.C 80.410.337	Tarjeta Profesional 57492

PRODUCCIÓN DE ÁCIDO ADÍPICO Y DERIVADOS A PARTIR DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBOHIDRATOS

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere en general a procesos para la conversión quimio catalítica de una fuente de glucosa en un producto de ácido adípico. La presente invención incluye procesos para la conversión de glucosa en un producto de ácido adípico a través de ácido glucárico o derivados del mismo. La presente invención también incluye procesos que comprenden la oxidación catalítica de glucosa en ácido glucárico e hidroxidación catalítica de ácido glucárico o derivados del mismo en un producto de ácido adípico. La presente invención también se refiere a procesos para la preparación de productos químicos industriales tales como adiponitrilo, hexametildiamina, caprolactama, caprolactona, 1,6-hexandiol, ésteres de adipato, poliamidas (por ejemplo, náilon) y poliésteres a partir de un producto de ácido adípico obtenido de procesos que incluyen la hidroxidación catalítica de ácido glucárico o derivados del mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Actualmente, el petróleo crudo es la fuente de la mayoría de los productos básicos y productos químicos orgánicos especializados. Muchos de estos productos químicos se emplean en la fabricación de polímeros y otros materiales. Los ejemplos incluyen etileno, propileno, estireno, bisfenol A, ácido tereftálico, ácido adípico, caprolactama, hexametildiamina, adiponitrilo, caprolactona, ácido acrílico, acrilonitrilo, 1,6-hexandiol, 1,3-propandiol y otros. El petróleo crudo primero se refina en intermediarios de hidrocarburo tales como etileno, propileno, benceno y ciclohexano. Estos intermediarios de hidrocarburo a continuación típicamente se oxidan selectivamente usando varios procesos para producir el producto químico deseado. Por ejemplo, el petróleo crudo se refina en ciclohexano que a continuación se oxida selectivamente a "aceite KA" que luego se oxida adicionalmente para la producción de ácido adípico, un monómero industrial importante usado para la producción de nailon 6,6. Muchos procesos conocidos se emplean en la industria para producir estos petroquímicos a partir de precursores encontrados en el petróleo crudo. Por ejemplo, ver *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley 2009 (7ª edición), la

cual se incorpora a la presente a modo de referencia.

[0003] Hace muchos años que existe un interés por usar materiales biorrenovables como materia prima para reemplazar o complementar al petróleo crudo. Ver, por ejemplo, Klass, Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, 1998, el cual se incorpora a la presente a modo de referencia. Además, se han hecho esfuerzos para producir ácido adípico a partir de recursos renovables usando procesos que implican una combinación de procesos biocatalíticos y quimio-catalíticos. Ver, por ejemplo, "Benzene-Free Synthesis of Adipic Acid", Frost et al. Biotechnol. Prog. 2002, tomo 18, pp. 201-211 y las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4.400.468 y 5.487.987.

[0004] Uno de los desafíos más importantes para convertir recursos biorrenovables tales como carbohidratos (por ejemplo, glucosa derivada de almidón, celulosa o sacarosa) en los actuales productos básicos y productos químicos especializados es la eliminación selectiva de átomos de oxígeno del carbohidrato. Se conocen abordajes para convertir enlaces simples carbono-oxígeno en enlaces carbono-hidrógeno. Ver, por ejemplo: Patente de los Estados Unidos No. 5.516.960; Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos US2007/0215484 y Patente japonesa No. 78.144.506. Cada uno de estos abordajes conocidos tienen varias limitaciones y creemos que actualmente ninguno de dichos métodos se usan industrialmente para la fabricación de productos químicos especializados o industriales.

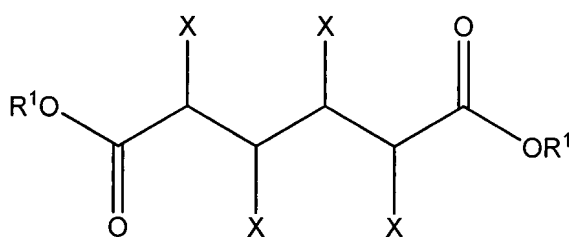
[0005] Por consiguiente, permanece la necesidad de nuevos métodos escalables industrialmente para la conversión selectiva y comercialmente significativa de enlaces simples de carbono-oxígeno en enlaces carbono-hidrógeno, especialmente aplicados en conexión con la producción de productos químicos a partir de sustratos que contienen polihidroxilo (por ejemplo, ácido glucárico) y especialmente para la producción de productos químicos a partir de materiales biorrenovables que contienen polihidroxilo (por ejemplo, glucosa derivada de almidón, celulosa o sacarosa) en intermediarios químicos importantes tales como ácido adípico.

COMPENDIO DE LA INVENCION

[0006] Brevemente, por lo tanto, la presente invención se refiere a procesos para preparar un producto de ácido adípico a partir de materiales biorrenovables que contienen polihidroxilo. De acuerdo con una

realización, se proporciona un proceso para producir un producto de ácido adípico a partir de una fuente de glucosa que comprende convertir mediante medios quimio-catalíticos al menos una porción de una fuente de glucosa en el producto de ácido adípico.

[0007] De acuerdo con otra realización, el proceso para preparar un producto de ácido adípico comprende hacer reaccionar, en presencia de una catalizador de hidrogenación y una fuente de halógeno, un sustrato de hidrogenación e hidrógeno para convertir al menos una porción del sustrato de hidrogenación en un producto de ácido adípico, en donde el sustrato de hidrogenación comprende un compuesto de fórmula I



I
 en donde X es independientemente hidroxilo, oxo, halo, aciloxi o hidrógeno siempre que al menos una X no sea hidrógeno y R¹ es independientemente un ión formador de sal, hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; o una mono o dilactona de los mismos.

[0008] De acuerdo con otra realización, el proceso para preparar un producto de ácido adípico comprende convertir al menos una porción de una fuente de glucosa en un sustrato de hidrogenación que comprende ácido glucárico o un derivado del mismo, y convertir al menos una porción del ácido glucárico o derivado en un producto de ácido adípico.

[0009] La presente invención además se refiere a procesos para preparar ácido glucárico. En una realización, el proceso comprende hacer reaccionar glucosa con una fuente de oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación y en ausencia sustancial de una base agregada.

[0010] La presente invención además se refiere a procesos para preparar ácido glucárico haciendo reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación, en donde al menos una porción de la glucosa se solubiliza con un ácido carboxílico débil, preferiblemente ácido acético.

[0011] La presente invención además se refiere a procesos para la preparación de productos químicos industriales tales como adiponitrilo, hexametilendiamina, caprolactama, caprolactona, 1,6-hexandiol, ésteres de

adipato, poliamidas (por ejemplo, náilon) y poliésteres a partir de un producto de ácido adípico obtenido de procesos para la conversión quimio-catalítica de una fuente de glucosa, los cuales pueden incluir, por ejemplo, la hidrogenación catalítica de ácido glucárico o derivados del mismo.

[0012] La presente invención además se refiere 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 la hidrogenación de un sustrato de hidrogenación y más específicamente a partir de ácido glucárico o un derivado del mismo.

[0013] Otros objetos y características serán evidentes y/o se señalarán a continuación en la presente.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0014] De acuerdo con la presente invención, los solicitantes describen procesos para la conversión quimio-catalítica de una fuente de glucosa en un producto de ácido adípico.

[0015] Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, los solicitantes describen procesos para la hidrogenación catalítica de un sustrato de hidrogenación que comprende ácido glucárico y/o derivados del mismo en un producto de ácido adípico. La hidrogenación catalítica incluye hacer reaccionar, en presencia de un catalizador de hidrogenación (es decir, un catalizador adecuado para la reacción de hidrogenación) y una fuente de halógeno, un sustrato de hidrogenación e hidrógeno para convertir al menos una porción de un sustrato de hidrogenación en un producto de ácido adípico. El catalizador de hidrogenación de la presente invención comprende un metal del bloque d (es decir, un metal de transición; grupos 3 - 12 de la tabla periódica) y es hidroxilo, halo, oxo o aciloxi selectivo, más típicamente selectivo de hidroxilo, el cual aumenta el rendimiento y mejora la economía del proceso.

[0016] La presente invención también se refiere a procesos para la producción catalítica de ácido glucárico a partir de glucosa. El proceso incluye hacer reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación y en ausencia sustancial de una base agregada, en donde al menos 50% de la glucosa se convierte en ácido glucárico. Llevar a cabo la reacción de oxidación en ausencia sustancial de una base

agregada facilita la recuperación de producto y mejora la economía del proceso. Adicionalmente, esta reacción puede llevarse a cabo en presencia de un ácido carboxílico débil, tal como ácido acético, en el cual al menos una porción de la glucosa se solubiliza. Adicionalmente, los catalizadores de oxidación y/o condiciones de reacción de oxidación preferidos proporcionan rendimientos de ácido glucárico superiores a 60% y hasta 65% o más.

[0017] En otro aspecto de la invención, un producto de ácido adípico preparado de acuerdo con los procesos descritos puede convertirse, de acuerdo con procesos conocidos en la técnica, en otros productos químicos industrialmente importantes que incluyen, por ejemplo, adiponitrilo, caprolactama, caprolactona, hexametilendiamina, 1,6-hexandiol, ésteres de adipato, poliamidas (por ejemplo, nailon) o poliésteres. Por consiguiente, pueden prepararse adiponitrilo, caprolactama, caprolactona, hexametilendiamina, 1,6-hexandiol, ésteres de adipato, poliamidas (por ejemplo, nailon) y poliésteres a partir de glucosa derivada de fuentes biorrenovables.

I. Materias primas

[0018] La glucosa puede obtenerse de varias fuentes que contienen carbohidrato incluyendo fuentes biorrenovables convencionales tales como grano de cereal (maíz), trigo, papa, mandioca y arroz, así como también de fuentes alternativas tales como cultivos energéticos, biomasa vegetal, desechos agrícolas, residuos forestales, residuos del procesamiento de azúcar y desechos domésticos de origen vegetal. De forma más general, las fuentes biorrenovables que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen cualquier materia orgánica renovable que incluya una fuente de carbohidratos tal como, por ejemplo, pasto varilla, miscanthus, árboles (madera dura y madera blanda), vegetación y rastrojos (por ejemplo, bagazo y forraje de cereal). Otras fuentes pueden incluir, por ejemplo, materiales de desecho (por ejemplo, papel usado, residuo vegetal, desechos municipales, etc.). Los carbohidratos tales como glucosa pueden aislarse a partir de materiales biorrenovables usando métodos conocidos en la técnica. Ver, por ejemplo, Centi y van Santen, *Catalysis for Renewables*, Wiley-VCH, Weinheim 2007; Kamm, Gruber y Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim 2006; Shang-Tian Yang, *Bioprocessing for Value-Added Products from*

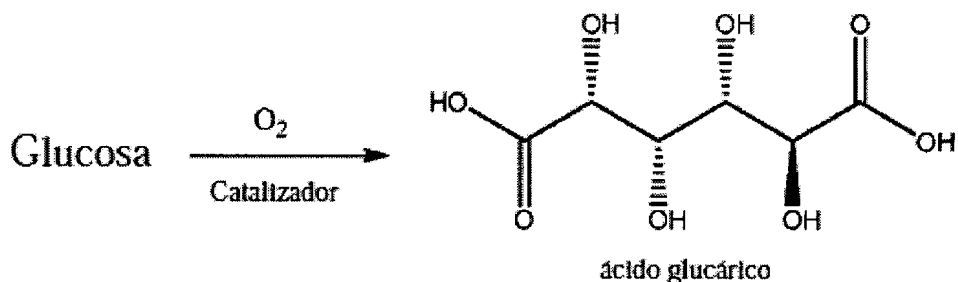
Renewable Resources New Technologies and Applications, Elsevier B.V. 2007; Furia, *Starch in the Food Industry, Chapter 8, CRC Handbook of Food Additives 2ª Edición* CRC Press, 1973. Ver también los capítulos dedicados a Almidón, Azúcar y Jarabes en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 5ª Edición*, John Wiley and Sons, 2001. Además, los procesos para convertir almidón en glucosa se conocen en la técnica, ver, por ejemplo, Schenck, "Glucose and Glucose containing Syrups" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH 2009. Adicionalmente, los métodos para convertir celulosa en glucosa se conocen en la técnica, ver, por ejemplo, Centi y van Santen, *Catalysis for Renewables*, Wiley-VCH, Weinheim 2007; Kamm, Gruber y Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim 2006; Shang-Tian Yang, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources New Technologies and Applications*, Elsevier B.V. 2007.

II. Preparación de ácido glucárico

[0019] De acuerdo con la presente invención, la glucosa se convierte, por ejemplo, en ácido glucárico. La preparación de ácido glucárico puede llevarse a cabo con glucosa usando métodos de oxidación conocidos generalmente en la técnica. Ver, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 2.472.168, la cual ilustra un método para la preparación de ácido glucárico a partir de glucosa usando un catalizador de platino en presencia de oxígeno y una base. Se ilustran ejemplos adicionales de preparación de ácido glucárico a partir de glucosa usando un catalizador de platino en presencia de oxígeno y una base en *Journal of Catalysis* Tomo 67, p. 1-13 y p. 14-20 (1981). También pueden emplearse otros métodos de oxidación, ver por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Nos. 6.049.004, 5.599.977 y 6.498.269, WO 2008/021054 y *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Tomo 76, p. 186-190 (2001); *J. Agr. Food Chem.* Tomo 1, p.779-783 (1953); *J. Carbohydrate Chem.* Tomo 21, p. 65-77 (2002); *Carbohydrate Res.* Tomo 337, p. 1059-1063 (2002); *Carbohydrate Res.* 336, p. 75-78 (2001); *Carbohydrate Res.* Tomo 330, p. 21-29 (2001). Sin embargo, estos procesos tienen defectos a nivel económico que resultan, entre otras cosas, de limitaciones de rendimientos del proceso y la necesidad de componentes de reacción adicionales.

[0020] Los solicitantes descubrieron que la glucosa puede convertirse en ácido glucárico con alto rendimiento haciendo reaccionar la glucosa con

oxígeno (tal como se usa en la presente, el oxígeno puede suministrarse a la reacción como aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno solo u oxígeno con otros componentes sustancialmente inertes a la reacción) en presencia de un catalizador de oxidación y en ausencia de una base agregada de acuerdo con la siguiente reacción:



De forma sorprendente, llevar a cabo la reacción de oxidación en ausencia de una base agregada y de acuerdo con las condiciones de reacción expuestas en la presente no conduce a efectos de empobrecimiento del catalizador considerables y se mantiene la selectividad de la oxidación con catalizador. De hecho, la selectividad catalítica puede mantenerse para alcanzar un rendimiento de ácido glucárico superior a 50%, incluso 60% y en algunos casos, alcanzar rendimientos superiores a 65% o más altos. La ausencia de una base agregada facilita de forma ventajosa la separación y aislamiento del ácido glucárico, proporcionando así un proceso que es más susceptible de aplicarse en la industria y mejora la economía general del proceso eliminando un componente de reacción. La "ausencia de una base agregada" tal como se usa en la presente significa que una base, si está presente (por ejemplo como componente de una materia prima), está presente en una concentración que esencialmente no tiene ningún efecto sobre la eficacia de la reacción, es decir, la reacción de oxidación se lleva a cabo esencialmente libre de una base agregada. También se descubrió que esta reacción de oxidación también puede llevarse a cabo en presencia de un ácido carboxílico débil, tal como ácido acético, en el cual la glucosa es soluble. La expresión "ácido carboxílico débil" tal como se usa en la presente significa cualquier ácido carboxílico insustituido o sustituido que tiene un pKa de al menos aproximadamente 3,5, más preferiblemente de al menos aproximadamente 4,5 y más específicamente se selecciona entre ácidos insustituidos tales como ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico o mezclas de los mismos.

[0021]Adicionalmente se descubrió que llevar a cabo la reacción de oxidación a presiones parciales de oxígeno aumentadas y/o temperaturas de mezcla de reacción de oxidación más altas tiende a aumentar el rendimiento de ácido glucárico cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia sustancial de una base agregada.

[0022]En estas y otras realizaciones diversas, el pH inicial de la mezcla de reacción no es mayor que aproximadamente 7 y típicamente es menor que 7, tal como, por ejemplo 6 o menor cuando se usa un ácido carboxílico débil para solubilizar al menos una porción de la glucosa. De acuerdo con la presente invención, el pH inicial de la mezcla de reacción es el pH de la mezcla de reacción antes de ponerse en contacto con el oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación. Se espera que el pH de la mezcla de reacción después del contacto con el oxígeno varíe a medida que procede la reacción. Se cree que a medida que la concentración de ácido glucárico aumenta (a medida que la reacción procede) el pH disminuirá con respecto al pH inicial.

[0023]Otra ventaja de la presente invención es la ausencia esencial de nitrógeno como un componente de reacción activo. Típicamente, el nitrógeno se emplea en procesos conocidos como un oxidante tal como en forma de nitrato, en muchos casos como ácido nítrico. El uso de nitrógeno en una forma en la cual es un componente de reacción activo, tal como nitrato o ácido nítrico, resulta en la necesidad de tecnología de reducción de NO_x y tecnología de regeneración de ácido, agregando ambas un costo considerable a la producción de ácido glucárico a partir de estos procesos conocidos, así como también proporcionando un ambiente corrosivo que puede afectar de forma adversa el equipamiento usado para llevar a cabo el proceso. En cambio, por ejemplo, en caso de usar aire o aire enriquecido con oxígeno en la reacción de oxidación de la presente invención como la fuente de oxígeno, el nitrógeno es esencialmente un componente inactivo o inerte. Por consiguiente, por ejemplo, de acuerdo con la presente invención, una reacción de oxidación que emplea aire o aire enriquecido con oxígeno es una reacción que se lleva a cabo esencialmente libre de nitrógeno en una forma en la cual sería un componente de reacción activo.

[0024] Generalmente, la temperatura de la mezcla de reacción de oxidación es al menos aproximadamente 40°C , más típicamente 60°C o más alta. En varias realizaciones, la temperatura de la mezcla de reacción

de oxidación es de aproximadamente 40°C a aproximadamente 150°C, de aproximadamente 60°C a aproximadamente 150°C, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 150°C, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 140°C o de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C.

[0025] Típicamente, la presión parcial del oxígeno es de al menos aproximadamente 15 libras por pulgada cuadrada de presión absoluta (psia) (104 kPa), al menos aproximadamente 25 psia (172 kPa), al menos aproximadamente 40 psia (276 kPa) o al menos aproximadamente 60 psia (414 kPa). En varias realizaciones, la presión parcial de oxígeno es hasta aproximadamente 1000 psia (6895 kPa) o más típicamente en el rango de aproximadamente 15 psia (104 kPa) a aproximadamente 500 psia (3447 kPa).

[0026] La reacción de oxidación típicamente se lleva a cabo en presencia de un disolvente para glucosa. Los disolventes adecuados para la reacción de oxidación incluyen agua y ácidos carboxílicos débiles tales como ácido acético. La utilización de ácido carboxílico débil como disolvente agrega costo al proceso cuyo costo, desde un punto de vista práctico, debe equilibrarse con respecto a todos los beneficios derivados del uso del mismo. Por lo tanto, los disolventes adecuados para la presente invención incluyen agua, mezclas de agua y ácido carboxílico débil o ácido carboxílico débil.

[0027] En general, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo en un diseño de reactor para cargas, semicargas o continuo usando reactores de lecho fijo, reactores de lecho percolador, reactores en fase de suspensión, reactores de lecho móvil o cualquier diseño que permita reacciones catalíticas heterogéneas. Ejemplos de reactores pueden observarse en *Chemical Process Equipment - Selection and Design*, Couper et al., Elsevier 1990, el cual se incorpora a la presente a modo de referencia. Se entenderá que la glucosa, oxígeno, cualquier disolvente y el catalizador de oxidación pueden introducirse a un reactor adecuado por separado o en varias combinaciones.

[0028] Los catalizadores adecuados para la reacción de oxidación ("catalizador de oxidación") incluyen catalizadores heterogéneos, incluidos catalizadores de fase sólida que comprenden uno o más metales en soporte o sin soporte. En varias realizaciones, el metal está presente en

una superficie de un soporte (es decir, en una o más superficies, externas o internas). Típicamente, el metal se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino y combinaciones de los mismos. Otros metales adicionales pueden estar presentes, incluidos uno o más metales de bloque d, solos o en combinación con uno o más metales de tierras raras (por ejemplo, lantánidos), solos o en combinación con uno o más metales de grupos principales (por ejemplo, Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi). En general, los metales pueden estar presentes en varias formas (por ejemplo, elemental, óxido de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, etc.). Típicamente, el/los metal(es) en una superficie de un soporte pueden constituir de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 10% o de aproximadamente 1% a aproximadamente 8%, o de aproximadamente 2,5% a aproximadamente 7,5% (por ejemplo, 5%) del peso total del catalizador.

[0029] En varias realizaciones, el catalizador de oxidación comprende un primer metal (M1) y un segundo metal (M2) en una superficie de un soporte, en donde el metal M1 se selecciona del grupo que consiste en paladio y platino y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en metales de bloque d, metales de tierras raras y metales de grupos principales, en donde el metal M1 no es el mismo que el metal M2. En varias realizaciones preferidas, el metal M1 es platino y el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en manganeso, hierro y cobalto.

[0030] La relación molar M1:M2 puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 250:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:1 o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1. En otras realizaciones diversas, la relación molar M1:M2 puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:1 o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1.

[0031] 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 aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 8% y más

preferiblemente de aproximadamente 2,5% a aproximadamente 7,5% (por ejemplo, aproximadamente 5%). El porcentaje en peso de M2 puede variar de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 10%, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 8% o de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5%.

[0032] En otras realizaciones diversas, un tercer metal (M3) puede agregarse para producir un catalizador M1/M2/M3 en donde el metal M3 no es el mismo metal que el metal M1 y el metal M2. En otras realizaciones, un cuarto metal (M4) puede agregarse para producir un catalizador M1/M2/M3/M4 en donde el metal M4 no es el mismo metal que el metal M1, el metal M2 o el metal M3. El metal M3 y el metal M4 pueden seleccionarse cada uno del grupo que consiste en metales de bloque d, metales de tierras extrañas (por ejemplo, lantánidos) o metales de grupos principales (por ejemplo, Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi).

[0033] Los soportes de catalizador adecuados incluyen, carbono, alúmina, sílice, ceria, titania, zirconia, niobia, zeolita, magnesia, arcillas, óxido de hierro, carburo de silicio, aluminosilicatos y modificaciones, mezclas o combinaciones de los mismos. Los materiales de soporte preferidos pueden modificarse usando métodos conocidos en la técnica tales como tratamiento térmico, tratamiento ácido o mediante la introducción de un dopante (por ejemplo, titanias dopadas con metal, zirconios dopadas con metal (por ejemplo, zirconia con tungsteno), cerias dopadas con metal y niobias modificadas con metal). Los soportes particularmente preferidos son el carbono (el cual puede ser carbono activado, negro de carbón, coque o carbón vegetal), alúmina, zirconia, titania, zeolita y sílice. En varias realizaciones, el soporte del catalizador de oxidación se selecciona del grupo que consiste en carbono, zirconia, zeolita y sílice.

[0034] Cuando se usa un soporte de catalizador, los metales pueden depositarse usando procedimientos conocidos en la técnica incluidos, a modo no taxativo, humedad incipiente, intercambio iónico, deposición-precipitación e impregnación al vacío. Cuando dos o más metales se depositan en el mismo soporte, estos pueden depositarse secuencialmente o simultáneamente. En varias realizaciones, luego de la deposición del metal, el catalizador se seca a una temperatura de al menos aproximadamente 50°C, más típicamente al menos aproximadamente

14

120°C durante un período de tiempo de al menos aproximadamente 1 hora, más típicamente 3 horas o más. En estas y otras realizaciones, el catalizador se seca en condiciones de presión subatmosférica. En varias realizaciones, el catalizador se reduce después del secado (por ejemplo, mediante flujo de 5% de H₂ en N₂ a 350°C durante 3 horas). Adicionalmente, en estas y otras realizaciones, el catalizador se calcina, por ejemplo, a una temperatura de al menos aproximadamente 500°C durante un período de tiempo (por ejemplo, al menos aproximadamente 3 horas).

[0035] El producto de reacción de la etapa de oxidación, tal como se describió anteriormente, proporcionará ácido glucárico en una fracción considerable y hasta este momento inesperada y puede también proporcionar derivados del mismo, tales como glucarolactonas. Estas glucarolactonas, como el ácido glucárico, constituyen un sustrato de hidrodesoxigenación el cual es específicamente adecuado para la producción de un producto de ácido adípico tal como se describe a continuación en la presente. Las glucarolactonas que pueden estar presentes en la mezcla de reacción resultante de la etapa de oxidación incluyen mono y dilactonas tales como D-glucaro-1,4-lactona, D-glucaro-6,3-lactona y D-glucaro-1,4:6,3-dilactona. Una ventaja de las concentraciones más altas de glucarolactonas es la mejora adicional en la economía de la etapa de hidrodesoxigenación que resulta de una reducción en la cantidad de agua producida.

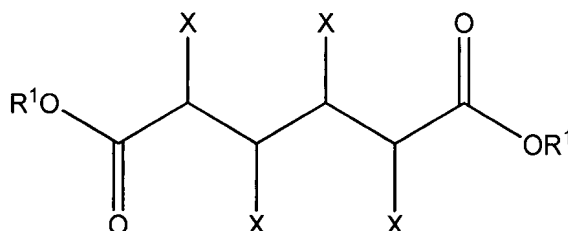
[0036] El ácido glucárico producido de acuerdo con lo mencionado anteriormente puede convertirse en diversos otros derivados de ácido glucárico, tales como sales, ésteres, cetonas y lactonas. Los métodos para convertir ácidos carboxílicos en dichos derivados se conocen en la técnica, ver, por ejemplo, Wade, *Organic Chemistry* 3^a ed, Prentice Hall 1995.

III. Preparación de un producto de ácido adípico

[0037] De acuerdo con la presente invención, un producto de ácido adípico puede prepararse mediante conversión quimio-catalítica de una fuente de glucosa. En varias realizaciones, la preparación de un producto de ácido adípico incluye conversión quimio-catalítica de una fuente de glucosa en ácido glucárico. En estas y otras realizaciones, un sustrato de hidrodesoxigenación que comprende al menos una porción del ácido glucárico o derivados del mismo se convierte en un producto de ácido

adípico. Los derivados de ácido glucárico incluyen compuestos tales como se definen más adelante.

[0038] El sustrato de hidredesoxigenación comprende un compuesto de fórmula I:



I

en donde X es independientemente hidroxilo, oxo, halo, aciloxi o hidrógeno siempre que al menos una X no sea hidrógeno; R¹ es independientemente un ión formador de sal, hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; o una mono o dilactona de los mismos.

[0039] Tal como se usa en la presente, el término “hidrocarbilo” se refiere a restos de hidrocarbilo, que contienen preferiblemente 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, preferiblemente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono y más preferiblemente 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, incluidas especies ramificadas o no ramificadas y saturadas o insaturadas. El hidrocarbilo preferido puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo, alquileo, alcoxi, alquilamino, tioalquilo, haloalquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo, N-heterociclilo, heterocicilalquilo, arilo, aralquil heteroarilo, N-heteroarilo, heteroarilalquilo y similares. Un hidrocarbilo puede ser opcionalmente hidrocarbilo sustituido. Por lo tanto, varios hidrocarbilos pueden seleccionarse adicionalmente de alquilo sustituido, cicloalquilo sustituido y similares.

[0040] Los iones formadores de sal incluyen, a modo no taxativo, por ejemplo, iones de amonio e iones de metal (por ejemplo, metales alcalinos y alcalinotérreos). Donde R¹ es un ión formador de sal (es decir, un catión), el grupo carboxilo puede considerarse un anión (es decir, un anión carboxilato).

[0041] En varias realizaciones, el sustrato de hidredesoxigenación comprende un compuesto de fórmula I, en donde X es hidroxilo y R¹ es independientemente un ión formador de sal, hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.

[0042] Tal como se muestra en la fórmula I, el sustrato de hidredesoxigenación contiene una cadena de seis carbonos que comprende

cuatro centros quirales. Como resultado varios estereoisómeros son posibles. Sin embargo, el sustrato de hidredesoxigenación preferido comprende ácido glucárico.

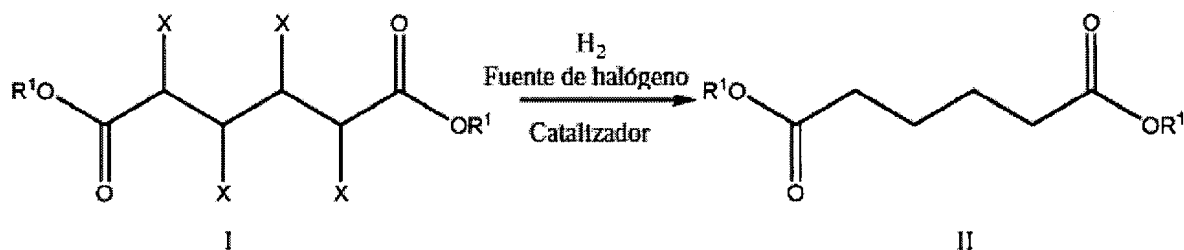
[0043] El sustrato de hidredesoxigenación también puede contener varias cetonas. Por ejemplo, sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, cuando el ácido glucárico se oxida adicionalmente, pueden formarse cetonas tales como ácido 2-ceto-glucárico (ácido 2,3,4-trihidroxi-5-oxohexanodióico) y ácido 3-ceto-glucárico (ácido 2,3,5-trihidroxi-4-oxohexanodióico).

[0044] El sustrato de hidredesoxigenación puede comprender varias lactonas derivadas de ácido glucárico. Por ejemplo, sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría, se cree que varias mono y dilactonas están presentes en equilibrio con el ácido glucárico en solución acuosa, incluidas por ejemplo, D-glucaro-1,4-lactona, D-glucaro-6,3-lactona y D-glucaro-1,4:6,3-dilactona. Además, los procesos se han desarrollado para convertir cuantitativamente el ácido glucárico o una sal del mismo en solución en una o más lactonas y recuperar una corriente de lactona sustancialmente pura. Ver por ejemplo "Convenient Large-Scale Synthesis of D-Glucaro-1,4:6,3-dilactone" Gehret et al., J. Org. Chem., 74 (21), pp. 8373–8376 (2009). Además, las lactonas tales como L-*treo*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona y L-*eritro*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona pueden formarse a partir de la descomposición térmica de D-Glucaro-1,4:6,3-dilactona.

[0045] Por consiguiente, en varias realizaciones, el sustrato de hidredesoxigenación comprende D-glucaro-1,4-lactona. En estas y otras realizaciones, el sustrato de hidredesoxigenación comprende D-glucaro-6,3-lactona. Adicionalmente, en estas y otras realizaciones, el sustrato de hidredesoxigenación comprende D-glucaro-1,4:6,3-dilactona. En estas y otras realizaciones, el sustrato de hidredesoxigenación comprende L-*treo*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona. Adicionalmente, en estas y otras realizaciones, el sustrato de hidredesoxigenación comprende L-*eritro*-4-desoxi-hex-4-enaro-6,3-lactona.

17

[0046] Además, de acuerdo con la presente invención, un producto de ácido adípico (fórmula II) puede prepararse haciendo reaccionar, en presencia de un catalizador de hidrogenación y una fuente de halógeno, un sustrato de hidrogenación (fórmula I) e hidrógeno, de acuerdo con la siguiente reacción:



en donde X y R¹ son tales como se definieron anteriormente.

[0047] En realizaciones preferidas, el producto de ácido adípico (fórmula II) comprende ácido adípico.

[0048] En la reacción anterior, un sustrato de hidrogenación se convierte en un producto de ácido adípico mediante hidrogenación catalítica en la cual los grupos carbono-hidroxilo se convierten en grupos carbono-hidrógeno. En varias realizaciones, la hidrogenación catalítica es selectiva de hidroxilo en donde la reacción se completa sin conversión sustancial de uno o más de los otros grupos funcionales no hidroxilo del sustrato.

[0049] De acuerdo con la presente invención, un sustrato de hidrogenación se hidrogena catalíticamente en presencia de hidrógeno, una fuente de halógeno y un catalizador de hidrogenación. Sin ceñirse a ninguna teoría, se cree que durante esta reacción el sustrato de hidrogenación se halogena con la fuente de halógeno, para formar un intermediario halogenado que contiene un enlace carbono-halógeno (por ejemplo, un grupo de alcohol secundario en el ácido glucárico se convierte en un haluro para producir un haluro de alquilo). Se cree que el enlace carbono-halógeno del intermediario halogenado se convierte en un enlace carbono-hidrógeno a través de una o más de las siguientes vías. En la primera vía, el intermediario halogenado hace reacción con hidrógeno en presencia del catalizador de hidrogenación conduciendo a la formación de un enlace carbono-hidrógeno junto con la generación de ácido hidrogenado. En la segunda vía, el intermediario halogenado sufre una reacción de deshidrohalogenación para formar un intermediario de olefina y ácido

hidrogenado. La olefina se reduce adicionalmente en presencia del catalizador de hidrodesoxigenación que conduce a la formación de un enlace carbono-hidrógeno (o la olefina puede ser una forma enol de una cetona la cual puede interconvertirse en una forma ceto la cual puede reducirse a un grupo de alcohol el cual puede sufrir hidrodesoxigenación adicional). Llevar a cabo la reacción según la primera y segunda vías descritas anteriormente genera ácido hidrogenado como un subproducto, el cual está disponible para reacción adicional. En la tercera vía, el intermediario halogenado hace reacción con ácido hidrogenado lo cual conduce a la formación de un enlace carbono-hidrógeno junto con la formación de halógeno molecular (o interhalógeno). Llevar a cabo la reacción según la tercera vía genera halógeno molecular como un subproducto, el cual está disponible para reacción adicional. Uno o más de las diversas vías descritas anteriormente pueden ocurrir simultáneamente.

[0050] Se reconocerá que la reacción de hidrodesoxigenación puede llevarse a cabo primero formando y opcionalmente purificando o aislando estos diversos intermediarios que se formaron combinando un sustrato de hidrodesoxigenación y una fuente de halógeno y posteriormente haciendo reaccionar el intermediario con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodesoxigenación y opcionalmente en ausencia de toda fuente de halógeno.

[0051] En varias realizaciones, el sustrato de hidrodesoxigenación se halogena con ácido hidrogenado para formar un intermediario halogenado (por ejemplo, un haluro de alquilo). En otras realizaciones, el sustrato de hidrodesoxigenación se halogena con un halógeno molecular para formar un intermediario halogenado (por ejemplo, un haluro de alquilo).

[0052] La fuente de halógeno puede estar en una forma seleccionada del grupo que consiste en atómica, iónica, molecular y mezclas de las mismas. Las fuentes de halógeno incluyen ácidos hidrogenados (por ejemplo, HCl, HBr, HI y mezclas de los mismos; preferiblemente HBr y/o HI), sales de haluro, haluros de alquilo (sustituidos o insustituidos) o halógenos elementales (por ejemplo, cloro, bromo, yodo o mezclas de los mismos; preferiblemente bromo y/o yodo). En varias realizaciones, la fuente de halógeno está en forma molecular y más preferiblemente es bromo. En realizaciones más preferidas, la fuente de halógeno es un ácido hidrogenado, en particular bromuro de hidrógeno.

[0053] Generalmente, la relación molar entre el halógeno y el sustrato de hidrodesoxigenación es aproximadamente menor o igual a aproximadamente 1. En varias realizaciones, la relación molar entre el halógeno y el sustrato de hidrodesoxigenación es típicamente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 0,1:1, más típicamente de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 0,3:1 y más típicamente aproximadamente 0,5:1.

[0054] Generalmente, la reacción permite la recuperación de la fuente de halógeno y cantidades catalíticas (donde la relación molar entre el halógeno y el sustrato de hidrodesoxigenación es menor que aproximadamente 1) de halógeno pueden usarse, recuperarse y reciclarse para uso continuado como fuente de halógeno.

[0055] Generalmente, la temperatura de la mezcla de reacción de hidrodesoxigenación es de al menos aproximadamente 20°C, típicamente de al menos aproximadamente 80°C y más típicamente de al menos aproximadamente 100°C. En varias realizaciones, la temperatura de la reacción de hidrodesoxigenación se lleva a cabo en el rango de aproximadamente 20°C a aproximadamente 250°C, de aproximadamente 80°C a aproximadamente 200°C, más preferiblemente de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C y más preferiblemente entre aproximadamente 140°C y 180°C.

[0056] Típicamente, la presión parcial del hidrógeno es de al menos aproximadamente 25 psia (172 kPa), más típicamente de al menos aproximadamente 200 psia (1379 kPa) o de al menos aproximadamente 400 psia (2758 kPa). En varias realizaciones, la presión parcial del hidrógeno es de aproximadamente 25 psia (172 kPa) a aproximadamente 2500 psia (17237 kPa), de aproximadamente 200 psia (1379 kPa) a aproximadamente 2000 psia (13790 kPa) o de aproximadamente 400 psia (2758 kPa) a aproximadamente 1500 psia (10343 kPa).

[0057] La reacción de hidrodesoxigenación típicamente se lleva a cabo en presencia de un disolvente. Los disolventes adecuados para la reacción de hidrodesoxigenación selectiva incluyen agua y ácidos carboxílicos, amidas, ésteres, lactonas, sulfóxidos, sulfonas y mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos incluyen agua, mezclas de agua y ácido carboxílico débil y ácido carboxílico débil. Un ácido carboxílico débil preferido es el ácido acético.

[0058] En general, la reacción puede llevarse a cabo en un diseño de reactor para cargas, semicargas o continuo usando reactores de lecho fijo, reactores de lecho percolador, reactores en fase de suspensión, reactores de lecho móvil o cualquier diseño que permita reacciones catalíticas heterogéneas. Ejemplos de reactores pueden observarse en *Chemical Process Equipment - Selection and Design*, Couper et al., Elsevier 1990, el cual se incorpora a la presente a modo de referencia. Se entenderá que el sustrato de hidrogenación, la fuente de halógeno, el hidrógeno, cualquier disolvente y el catalizador de hidrogenación pueden introducirse a un reactor adecuado por separado o en varias combinaciones.

[0059] En varias realizaciones preferidas, el catalizador de hidrogenación es heterogéneo pero puede emplearse un catalizador homogéneo adecuado. En estas y otras realizaciones diversas preferidas, el catalizador de hidrogenación comprende un catalizador heterogéneo de fase sólida en el cual uno o más metales están presentes en una superficie de un soporte (es decir, en uno o más superficies, externas o internas). Los metales preferidos son metales de bloque d los cuales pueden usarse solos, en combinación entre sí, en combinación con uno o más metales de tierras raras (por ejemplo, lantánidos) y en combinación con uno o más metales de grupos principales (por ejemplo, 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 ciertas realizaciones preferidas, el catalizador comprende platino. En general, los metales pueden estar presentes en varias formas (por ejemplo, elemental, óxido de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, etc.). Típicamente, el/los metal(es) en una superficie de un soporte pueden constituir de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 10% o de aproximadamente 1% a aproximadamente 8%, o de aproximadamente 2,5% a aproximadamente 7,5% (por ejemplo, 5%) del peso del catalizador.

[0060] En varias realizaciones, el catalizador comprende dos o más metales. Por ejemplo, dos o más metales (M1 y M2) pueden estar sobre el soporte o dentro del mismo soporte (por ejemplo, como un catalizador de

21

metal mixto sobre sílice; catalizador de M1/M2/Sílice) o pueden estar sobre diferentes materiales de soporte. En varias realizaciones, el catalizador de hidrodesoxigenación comprende un primer metal (M1) y un segundo metal (M2) en una superficie de un soporte, en 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 de tierras raras y metales de grupos principales, en donde el metal M1 no es el mismo que el metal M2. En varias realizaciones, el metal M1 se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. En realizaciones más preferidas, el metal M1 se selecciona del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio y platino. En varias realizaciones, 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 realizaciones más preferidas, el metal M2 se selecciona del grupo que consiste en molibdeno, rutenio, rodio, paladio, iridio, platino y oro.

[0061] En realizaciones más preferidas, el metal M1 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 ciertas realizaciones más preferidas, M1 es platino y M2 es rodio.

[0062] En varias realizaciones, la relación molar M1:M2 puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 250:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:1 o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1. En otras realizaciones diversas, la relación molar M1:M2 puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:1 o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:1.

[0063] Además, en varias realizaciones, los porcentajes en peso de M1 y M2 con respecto al peso total del catalizador pueden variar. Típicamente, el porcentaje en peso de M1 puede variar de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 8% y más preferiblemente de aproximadamente 2,5% a

aproximadamente 7,5% (por ejemplo, aproximadamente 5%). El porcentaje en peso de M2 puede variar de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 10%, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 8% o de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5%.

[0064] En otras realizaciones diversas, un tercer metal (M3) puede agregarse para producir un catalizador M1/M2/M3 en donde el metal M3 no es el mismo metal que el metal M1 y el metal M2. En otras realizaciones, un cuarto metal (M4) puede agregarse para producir un catalizador M1/M2/M3/M4 en donde el metal M4 no es el mismo metal que el metal M1, el metal M2 o el metal M3. El metal M3 y el metal M4 pueden seleccionarse cada uno del grupo que consiste en metales de bloque d, metales de tierras extrañas (por ejemplo, lantánidos) o metales de grupos principales (por ejemplo, Al, Ga, Tl, In, Sn, Pb o Bi).

[0065] Los soportes de catalizador preferidos incluyen carbono, alúmina, sílice, ceria, titania, zirconia, niobia, zeolita, magnesia, arcillas, óxido de hierro, carburo de silicio, aluminosilicatos y modificaciones, mezclas o combinaciones de los mismos. Los soportes preferidos pueden modificarse mediante métodos conocidos en la técnica tales como tratamiento térmico, tratamiento ácido, la introducción de un dopante (por ejemplo, titanias dopadas con metal, zirconias dopadas con metal (por ejemplo, zirconia con tungsteno), cerias dopadas con metal y niobias modificadas con metal). En varias realizaciones preferidas, el soporte de catalizador de hidrodesoxigenación se selecciona del grupo que consiste en sílice, zirconia y titania. En ciertas realizaciones preferidas, un catalizador que comprende platino y rodio está sobre un soporte que comprende sílice.

[0066] Cuando se usa un soporte de catalizador, los metales puede depositarse usando procedimientos conocidos en la técnica incluyendo, a modo no taxativo, humedad incipiente, intercambio iónico, deposición-precipitación e impregnación al vacío. Cuando los dos o más metales se depositan sobre el mismo soporte, los mismos pueden depositarse secuencialmente o simultáneamente. En varias realizaciones, luego de la deposición del metal, el catalizador se seca a una temperatura de al menos aproximadamente 50°C, más típicamente al menos aproximadamente 120°C o mayor durante un período de tiempo de al menos aproximadamente 1 hora, más típicamente al menos aproximadamente 3 horas o más. En estas y otras realizaciones, el

23

catalizador se seca en condiciones subatmosféricas. En varias realizaciones, el catalizador se reduce después del secado (por ejemplo, mediante flujo de 5% de H_2 en N_2 a $350^\circ C$ durante 3 horas). Adicionalmente, en estas y otras realizaciones, el catalizador se calcina, por ejemplo, a una temperatura de al menos aproximadamente $500^\circ C$ durante un período de tiempo (por ejemplo, al menos aproximadamente 3 horas).

[0067] Sin ceñirse a ninguna teoría no mencionada expresamente en las reivindicaciones, las mezclas de catalizadores (cocatalizadores o catalizadores de metal mixtos) que contienen más de un metal pueden afectar etapas distintas de la vía de reacción mecanicista.

[0068] Un producto de ácido adípico puede recuperarse de la mezcla de reacción de hidrodesoxigenación mediante uno o más métodos conocidos en la técnica incluidos, por ejemplo, extracción por disolvente, cristalización o procesos de evaporación.

IV. Productos químicos corriente abajo

[0069] Varios métodos se conocen en la técnica para la conversión de ácido adípico en productos químicos o intermediarios corriente abajo incluyendo ésteres de adipato, poliésteres, adiponitrilo, hexametilendiamina (HMDA), caprolactama, caprolactona, 1,6-hexandiol, ácido aminocaproico y poliamida tal como náilones. Para conversiones a partir de ácido adípico, ver por ejemplo, a modo no taxativo, las Patentes de los Estados Unidos 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.

[0070] En varias realizaciones, un producto de ácido adípico se convierte en adiponitrilo en donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. El adiponitrilo puede usarse industrialmente para la fabricación de hexametilendiamina, ver Smiley, "Hexamethylenediamine" en *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH 2009. Por consiguiente, en varias realizaciones, un producto de ácido adípico se convierte en hexametilendiamina en donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

[0071] El ácido adípico es útil en la producción de poliamidas, tales como nailon 6,6 y nailon 4,6. Ver, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos 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 puede usarse adicionalmente de forma similar para la preparación de poliamidas tales como nailon 6,6 y nailon 6,12. Ver, por ejemplo Kohan, Mestemacher, Pagilagan, Redmond, "Polyamides" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

[0072] Por consiguiente, el ácido adípico y un precursor de polímero derivado de un producto de ácido adípico (por ejemplo, hexametilendiamina) pueden hacerse reaccionar para producir una poliamida, en donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. Precursor de polímero, tal como se usa en la presente, se refiere a un monómero que puede convertirse en un polímero (o copolímero) en condiciones de polimerización apropiadas. En varias realizaciones, la poliamida comprende nailon 6,6. En estas realizaciones, el nailon 6,6 se produce haciendo reaccionar un producto de ácido adípico con un precursor de polímero derivado de un producto de ácido adípico, en donde el precursor de polímero comprende hexametilendiamina. En estas realizaciones, la hexametilendiamina puede prepararse convirtiendo un producto de ácido adípico en adiponitrilo el cual luego puede convertirse en hexametilendiamina, en donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

[0073] En otras realizaciones, un producto de ácido adípico se convierte en caprolactama en donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. La caprolactama formada puede usarse adicionalmente para la preparación de poliamidas por medios generalmente conocidos en la técnica. Específicamente, la caprolactama puede usarse adicionalmente para la preparación de nailon 6. Ver, por ejemplo Kohan, Mestemacher, Pagilagan, Redmond, "Polyamides" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

[0074] En varias realizaciones, el nailon 6 se produce haciendo reaccionar caprolactama derivada de un producto de ácido adípico preparado de acuerdo con la presente invención.

[0075] En otras realizaciones, el ácido adípico y un precursor de polímero pueden hacerse reaccionar para producir un poliéster, en donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

[0076] En otras realizaciones, un producto de ácido adípico se convierte en 1,6-hexandiol en donde el producto de ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención. 1,6-hexandiol es un intermediario químico valioso usado en la producción de poliésteres y poliuretanos. Por consiguiente, en varias realizaciones, puede prepararse poliéster haciendo reaccionar ácido adípico y 1,6-hexandiol derivado de un producto de ácido adípico, preparado de acuerdo con la presente invención.

[0077] En varias realizaciones, puede producirse una sal de ácido adípico en donde el proceso comprende hacer reaccionar ácido adípico con hexametilendiamina, formando así la sal, en donde el ácido adípico se prepara de acuerdo con la presente invención.

[0078] Cuando se presentan los elementos de la presente invención o la(s) realización(es) preferida(s) de la misma, se pretende que los artículos "un", "una", "el/la" y "dicho/a" signifiquen que hay uno o más de los elementos. Se pretende que los términos "comprendiendo", "incluyendo" y "teniendo" sean inclusivos y signifiquen que pueden haber elementos adicionales distintos a los elementos enumerados.

[0079] En vista de lo anterior, se observará que se logran varios objetos de la invención y se obtienen otros resultados ventajosos.

[0080] Ya que podrían hacerse varios cambios en las composiciones y procesos mencionados anteriormente sin apartarse del alcance de la invención, se pretende que todo lo contenido en la descripción anterior se interprete como ilustrativo y no en sentido limitante.

[0081] Tras describir la invención en detalle, será evidente que es posible hacer modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención definida en las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS

[0082] Los siguientes ejemplos no taxativos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

[0083] Las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio de 1 mL alojados en un recipiente presurizado de acuerdo con los procedimientos descritos en los ejemplos a continuación. Los rendimientos de producto se determinaron usando un sistema de cromatografía Dionex ICS-3000. Para el Ejemplo 1, los productos se separaron primero en una columna AS11-HC Ionpac[®] y luego se cuantificaron mediante detección de conductividad a través de la comparación de estándares de calibración. Para el Ejemplo 2,

los productos se separaron primero en una columna Organic Acid Acclaim® y luego se cuantificaron mediante un detector UV a través de la comparación de estándares de calibración.

EJEMPLO 1: GLUCOSA A ÁCIDO GLUCÁRICO

[0084] Se obtuvieron varios catalizadores comercializados: Johnson Matthey 5% de Pt/C (tres ejemplos; JM-23 [B103032-5, Lote No. C-9090]; JM-25 [B103014-5, Lote No. C9230]; y JM-27 [B-501032-5, Lote No. C-9188]), Johnson Matthey 5% de Pt/Al₂O₃ (dos ejemplos; JM-32 [B301013-5, Lote No. C8959] y JM-33 [B301099-5, Lote No. C9218]) y BASF Escat 2351 5% de Pt/SiO₂ [Lote No. A4048107]; y 1,5% de Au/TiO₂ [Süd Chemie 02-10]. Otros catalizadores se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente.

Preparación de catalizadores de platino en soporte

[0085] Se agregaron múltiples porciones de soluciones de Pt(NO₃)₂ acuosas concentradas adecuadamente (Heraeus) al soporte apropiado (en donde el volumen total combinado de las soluciones Pt(NO₃)₂ se adaptó para igualar el volumen de poros del soporte elegido) con agitación entre las adiciones. Luego de la impregnación, el producto se secó en un horno a 120°C durante 12 horas. El material para la evaluación del catalizador se preparó mediante reducción bajo flujo de 5%vol de H₂ en N₂ durante 3 horas a 200°C o 350°C. Debe observarse que este procedimiento se usó para todos los soportes excepto el carbón. Ver descripción posterior para preparación de un catalizador Pt/Carbón.

Preparación de catalizadores de Pt/M2/Soporte (M2 = Mn, Co, Fe, Re, Cu)

[0086] Aproximadamente 7 - 8 mg de catalizador de platino en soporte seco (tomados luego del secado pero antes de la reducción) se vertieron en una matriz de 8 x 12 que contenía viales de vidrio de 1 mL. A viales seleccionados dentro de la matriz, se agregaron 6 – 7 µl (donde el volumen de adición total se ajustó para igualar el volumen de poros del soporte pesado en el vial) de soluciones madre de M2 concentradas adecuadamente (M2 = Mn, Fe, Co, Re, Cu obtenidos de Strem o Sigma-Aldrich, ver Tabla 1). Luego de la adición de M2, las mezclas se agitaron mediante un vibrador de varios tubos para impregnar los soportes. Luego de impregnación, las matrices de viales de vidrio de catalizadores de Pt/M2/Soporte se secaron en un horno a 120°C durante 1 hora, con posterior calcinación a 500°C durante 3 horas y posterior reducción bajo

28

flujo de 5%vol de H_2 en N_2 a 200 °C o 350 °C durante 3 horas. Debe observarse que este procedimiento se usó para preparar todos los catalizadores de Pt/M2/Soporte con la excepción del catalizador de 1,5 % de Pt/1,5% de Au/Titania. En este caso la solución de $Pt(NO_3)_2$ se agregó a una muestra seca del catalizador comercial de 1,5% de Au/Titania [Süd Chemie 02-10] (donde el volumen total del volumen de $Pt(NO_3)_2$ se ajustó para igualar el volumen de poros del catalizador) con agitación, y a continuación el material se secó en un horno a 120 °C durante 1 hora, con posterior reducción bajo flujo de 5%vol de H_2 en N_2 a 350 °C durante 3 horas.

Preparación de catalizador de 4%p de Pt/Carbón

[0087] Se agregaron múltiples porciones de una solución de $Pt(NO_3)_2$ acuosa concentrada adecuadamente (Heraeus) a 2 g de negro de carbón de humo de horno Degussa HP-160 seco (3,94 mL de volumen de adición total) con agitación entre las adiciones. Luego de la impregnación, el 4%p de Pt/Carbón se secó al vacío durante una hora a 50°C, con posterior reducción bajo flujo de 5%vol de H_2 en N_2 durante tres horas a 350°C.

Reacciones de glucosa a ácido glucárico

[0088] Los catalizadores se vertieron en viales de 1mL dentro de un inserto de reactor de 96 pocillos (Symyx Solutions). El sustrato de reacción era D-glucosa (Sigma-Aldrich, 0,552M en agua). A cada vial se agregaron 250 μ L de solución de glucosa. Cada vial se cubrió con una lámina con orificios de Teflón, una placa con orificios de silicona y una placa de difusión de gases de acero (Symyx Solutions). El inserto de reactor se colocó en un recipiente a presión y se cargó tres veces con oxígeno hasta alcanzar 100 psig con ventilación después de cada paso de presurización. A continuación el reactor se cargó hasta alcanzar 75 psig con oxígeno o hasta alcanzar 500 psig con aire, se cerró y se colocó sobre un agitador, se calentó a la temperatura indicada para el tiempo de reacción especificado. Después de finalizado el tiempo de reacción se detuvo la agitación y el reactor se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente, a continuación los reactores se ventilaron. Se prepararon las muestras para análisis de cromatografía iónica (IC) agregando a cada vial de reacción 750 μ L de una solución de ácido cítrico al 1,067%p (según el estándar interno) y a continuación la placa se cubrió y se mezcló con posterior centrifugación para separar las partículas del catalizador. Cada muestra de reacción se diluyó

adicionalmente llevando a cabo dos diluciones de 20 veces y a continuación se analizaron mediante Cromatografía iónica. En algunos casos, se usó HCl como un estándar interno alternativo a través de la adición de 100 μL de una solución de 50 ppm durante la segunda dilución de 20 veces. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1.

	Catalizador (%p de M2 %p de Pt/Soporte)	Precursor M1	Precursor M2	Tem p. (°C)	Tiempo (Hora)	Cantidad de	Rendimiento de
1	0,06% de Mn 4% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(N O ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₂	80	5	7	38
2	0,06% de Fe 4% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(N O ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	80	5	8	28
3	0,06% de Co 4% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(N O ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	80	5	8	34
4	4% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	80	5	8	34
5	4% de Pt / Sílice 5 µm Cariact	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	50
6	4% de Pt / Sílice 5 µm Cariact	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	8	8	66
7	4% de Pt / Sílice Merck 10180	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	40
8	1,91% de Re 4% de Pt / Sílice Merck 10180	Pt(N O ₃) ₂	HReO ₄	90	5	8	39
9	0,65% de Cu 4% de Pt / Sílice Merck 10180	Pt(N O ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	90	5	8	39
10	0,10% de Mo 4% de Pt / Sílice Merck 10180	Pt(N O ₃) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	90	5	8	38
11	4% de Pt / Carbón Degussa HP-160	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	80	5	8	53
12	4% de Pt / Carbón Degussa HP-160	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	8	8	60
13	5% de Pt / C [JM-23]		Ninguno	80	5	10	52
14	5% de Pt / C [JM-25]		Ninguno	80	5	10	57
15	5% de Pt / C [JM-27]		Ninguno	80	5	10	57
16	5% de Pt / Al ₂ O ₃ [JM-32]		Ninguno	80	5	10	23
17	5% de Pt / Al ₂ O ₃ [JM-33]		Ninguno	80	5	10	31
18	5% de Pt / SiO ₂ [BASF Escat 2351]	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	80	5	10	15
19	8% de Pt / Zirconia Daiichi Kigenso Z-1044	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	52
20	8% de Pt / Zirconia Daiichi Kigenso Z-1628	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	59
21	8% de Pt / Zirconia-Ceria Daiichi Kigenso Z-1006	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	54
22	8% de Pt / Ceria Daiichi Kigenso Z-1627	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	90	5	8	17
^a 23	4% de Pt / Zeolita Zeolyst CP 811C-300	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	100	5	8	39
^b 24	4% de Pt / Titania NorPro ST 61120	Pt(N O ₃) ₂	Ninguno	100	5	8	30
^b 24	1,5% de Pt 1,5% de Au / Titania [Süd Chemie 02-10]		Pt(NO ₃) ₂	100	5	8	55
^b 25	4% de Pt 4% de Au / Titania NorPro ST 61120	AuCl ₃	Pt(NO ₃) ₂	100	5	8	32

^aEstos catalizadores se calcinaron a 500°C durante 3 horas antes de la reducción.

^bEstas reacciones se llevaron a cabo bajo 500 psig de aire, todas las otras reacciones en la Tabla 1 se llevaron a cabo bajo 75 psig de O₂.

Los catalizadores en los ejemplos 4-7, 11-12 se redujeron a 200 °C bajo flujo de 5%vol de H₂ en N₂ durante 3 horas.

Los catalizadores en los ejemplos 1-3, 8-10, 19-25 se redujeron a 350 °C bajo flujo de 5%vol de H₂ en N₂ durante 3 horas.

Los catalizadores comerciales en los ejemplos 13-18 se sometieron a detección directamente.

EJEMPLO 2: ÁCIDO GLUCÁRICO A ÁCIDO ADÍPICO

Preparación de catalizadores de M1/Soporte (M1 = Ru, Rh, Pd, Pt)x

[0089] Se pesaron 2 g de 5 µm de Sílice Cariat (Fuji Silysia) seco o 45 µm de Titania NorPro ST 61120 (Saint-Gobain) en los viales. Se prepararon soluciones madre de M1 (M1 = Ru, Rh, Pd, Pt) concentradas adecuadamente a partir de soluciones madres ácidas concentradas comercializadas por Heraeus (ver Tabla 1). Para cada M1, se agregaron múltiples adiciones de solución madre de M1 diluida al Soporte (volumen de poro de Sílice = 0,7 mL/g, Titania NorPro = 0,45 mL/g) hasta que se alcanzó el volumen total de 1,4 ml (Sílice) o 0,9 mL (Titania). Después de cada adición, las mezclas se agitaron para impregnar el soporte. Luego de la impregnación, las mezclas de X%p de M1/Soporte (X = 2 – 5) se secaron en un horno a 120°C durante 12 horas.

Preparación de catalizadores de M1/M2/Soporte (M2 = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Mo)

[0090] Se vertieron 7 - 12 mg de X%p de M1/Soporte (M1 = Ru, Rh, Pd Pt) (X = 2 – 5) en matrices de 8 x 12 que contenían viales de vidrio de 1 mL. A viales seleccionados dentro de la matriz, se agregaron 3 – 8 µl (donde el volumen de adición total se ajustó para igualar el volumen de poros de los catalizadores de X%p de M1/Soporte pesados en el vial) de soluciones madre de M2 concentradas adecuadamente (M2 = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au (comercializados por Heraeus) y Mo (comercializado por Strem), ver Tabla 1). Luego de la adición de M2, las mezclas se agitaron mediante un vibrador de varios tubos para impregnar los soportes. Luego de la impregnación, las matrices de viales de vidrio de catalizadores de M1/M2/Soporte se secaron en un horno a 120 °C durante 1 hora, con posterior calcinación a 500°C durante 3 horas. Tras el enfriamiento, las matrices de catalizadores se almacenaron en un desecador hasta el momento del uso.

Preparación de catalizadores de M1/M2/Soporte mediante coimpregnación (M1/M2 = Rh, Pd, Pt).

[0091] Se vertieron 7 - 12 mg de soporte de sílice (Davisil 635 W.R.Grace & Co.) en matrices de 8 x 12 que contenían viales de vidrio de 1 mL. Los soportes se secaron a 120°C durante 12 horas antes del uso. A viales seleccionados dentro de la matriz, se agregaron 6 – 11 ml (donde el volumen de adición total se ajustó para igualar el volumen de poros del soporte pesado en el vial) de soluciones madre de M1/M2 premezcladas concentradas adecuadamente (M1/M2 =Rh, Pd, Pt) (comercializados por Heraeus). Luego de la adición del metal, las mezclas se agitaron mediante un vibrador de varios tubos para impregnar los soportes. Luego de la impregnación, las matrices de viales de vidrio de catalizadores de M1/M2/Soporte se secaron en un horno a 120 °C durante 1 hora, con posterior calcinación a 500°C durante 3 horas. Tras el enfriamiento, las matrices de catalizadores se almacenaron en un desecador hasta el momento del uso.

Reacciones de ácido glucárico a ácido adípico.

[0092] Las matrices de catalizadores se transfirieron a viales de vidrio de 1 mL dentro de un inserto de reactor de 96 pocillos (Symyx Solutions). Cada vial dentro de cada matriz recibió una perla de vidrio y 250 µL de ácido glucárico 0,2 M (preparado a partir de glucarato de calcio) (Sigma-Aldrich), HBr 0,1 M (ejemplos 1-37; Sigma-Aldrich) o HBr 0,2 M (ejemplo 38; Sigma-Aldrich) en ácido acético (Sigma-Aldrich). Luego de la adición de la solución, las matrices de viales se cubrieron con una lámina con orificios de Teflón, una placa con orificios de silicona y una placa de difusión de gases de acero (Symyx Solutions). El inserto de reactor se colocó en un recipiente a presión presurizado y se ventiló 3 veces con nitrógeno y 3 veces con hidrógeno antes de presurizarse con hidrógeno hasta alcanzar 710 psig, se calentó hasta alcanzar 140 °C (ejemplos 1-37) o 160 °C (ejemplo 38) y se agitó durante 3 horas. Después de 3 horas los reactores se enfriaron, ventilaron y purgaron con nitrógeno. A continuación se agregaron 750 µl de agua a cada vial. Luego de la adición del agua, las matrices se cubrieron y se agitaron para asegurar un mezclado adecuado. Posteriormente, las matrices cubiertas se colocaron en una centrífuga para separar las partículas de catalizador. Luego cada muestra se reacción se

diluyó 2 veces con agua para generar una muestra para análisis mediante HPLC. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2.

	Catalizador (%p de M2 %p de M1 / Soporte)	Precursor M1	Precursor M2	Cantidad de Cataliz	Rendimiento de ácido
1	0,5% de Pd 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	Pd(NO ₃) ₂	8	51
2	0,5% de Pd 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	Pd(NO ₃) ₂	8	53
3	0,5% de Ru 5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	8	74
4	0,5% de Ru 5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	8	77
5	0,5% de Ru 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	10	50
6	0,5% de Ru 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	8	57
7	1% de Ir 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	H ₂ IrCl ₆ ·H ₂ O	8	53
8	2,5% de Mo 5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	8	53
9	2,5% de Pd 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	Pd(NO ₃) ₂	8	50
10	2,5% de Pd 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	Pd(NO ₃) ₂	13	50
11	2,5% de Ru 5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	8	63
12	2,5% de Ru 5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	8	63
13	2,5% de Ru 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	11	51
14	2,5% de Ru 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	8	54
15	5% de Ir 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	H ₂ IrCl ₆ ·H ₂ O	8	52
16	5% de Pt 5% de Pd / Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	Pt(NO ₃) ₂	8	54
17	^b 5% de Rh/ Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	Ninguno	8	49
18	^b 5% de Pd/ Sílice 5 µm Cariact	Pd(NO ₃) ₂	Ninguno	8	47
^d 19	^b 5% de Pt / Sílice 5 µm Cariact	Pt(NO ₃) ₂	Ninguno	8	69
20	0,5% de Au 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	AuCl ₃	9	48
21	0,5% de Au 5% de Rh / Sílice 5 µm Cariact	Rh(NO ₃) ₃	AuCl ₃	14	50
22	2% de Pd 2% de Rh / Titania NorPro ST 61120	Rh(NO ₃) ₃	Pd(NO ₃) ₂	8	47
23	2% de Pd 4% de Pt / Titania NorPro ST 61120	Pt(NO ₃) ₂	Pd(NO ₃) ₂	7	38
24	4% de Pt 2% de Ru / Titania NorPro ST 61120	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	Pt(NO ₃) ₂	9	46
25	4% de Pt 2% de Rh / Titania NorPro ST 61120	Rh(NO ₃) ₃	Pt(NO ₃) ₂	8	60
26	4% de Pt 2% de Pd / Titania	Pd(NO ₃) ₂	Pt(NO ₃) ₂	7	39

	Catalizador (%p de M2 %p de M1 / Soporte)	Precursor M1	Precursor M2	Cantidad de Cataliz	Rendimiento de ácido
27	NorPro ST 61120 2% de Ru 2% de Pd / Titania	Pd(NO ₃) ₂	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	12	22
28	NorPro ST 61120 2% de Ru 4% de Pt / Titania	Pt(NO ₃) ₂	^a Ru(NO)(NO ₃) _x (OH) _y	8	38
29	NorPro ST 61120 2% de Rh 2% de Pd / Titania	Pd(NO ₃) ₂	Rh(NO ₃) ₃	7	46
30	NorPro ST 61120 2% de Rh 4% de Pt / Titania	Pt(NO ₃) ₂	Rh(NO ₃) ₃	9	52
31	^c 1,6% de Rh 1,6% de Pd / Sílice Davisil 635	Pd(NO ₃) ₂	Rh(NO ₃) ₃	8	51
32	^c 1,6% de Rh 3,0% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	Rh(NO ₃) ₃	8	61
33	^c 0,3% de Rh 5,4% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	Rh(NO ₃) ₃	8	47
34	^b 3,2% de Pd / Sílice Davisil 635	Pd(NO ₃) ₂	ninguno	8	46
35	^b 6,0% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	ninguno	8	35
36	^b 3,2% de Rh / Sílice Davisil 635	Rh(NO ₃) ₃	ninguno	8	30
37	^c 0,6% de Pt 2,9% de Pt / Sílice Davisil 635	Pd(NO ₃) ₂	Pt(NO ₃) ₂	8	45
^e 38	^c 1,65% de Rh 4,7% de Pt / Sílice Davisil 635	Pt(NO ₃) ₂	Rh(NO ₃) ₃	8	89

^a Donde $x + y = 3$

^b Donde no se usó un M2, el catalizador de M1/Soporte se calcinó a 500°C durante 3 horas antes del uso

^c Preparado mediante coimpregnación

^d Esta reacción se llevó a cabo durante 6 horas

^e Esta reacción se llevó a cabo a 160°C

REIVINDICACIONES DIVISIONAL.

1. Un proceso para preparar ácido glucárico o un derivado del mismo, el cual comprende:

hacer reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación y en ausencia de la base adicionada, en donde al menos el 50% de la glucosa es convertida a ácido glucárico o un derivado del mismo.
2. Un proceso tal como se expone en la reivindicación 1, en donde el pH inicial de la mezcla de reacción no es mayor a 7.
3. Un proceso tal como se expone en la reivindicación 1, en donde el pH de la mezcla de reacción es menor a 7.
4. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al menos 60% de la glucosa es convertida en ácido glucárico.
5. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador de oxidación comprende un catalizador heterogéneo.
6. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el catalizador de oxidación comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en Pd, Pt y combinaciones de los mismos.
7. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde al menos una porción de la glucosa está solubilizada con un ácido carboxílico débil.
8. El proceso tal como se expone en la reivindicación 7, en donde el ácido carboxílico débil es ácido acético.
9. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde el catalizador heterogéneo es un catalizador soportado y el soporte del catalizador es seleccionado del grupo que consiste en carbono, alúmina, sílice, titanio, zirconio, y zeolita.
10. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de desde 40°C a 150°C.
11. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la temperatura de la mezcla de reacción es desde 60°C a 150°C.
12. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la reacción es llevada a cabo bajo una presión parcial de oxígeno en el rango de desde 15 psia (104 kPa) a 2000 psia (13790 kPa).

31

13. El proceso tal como se expone en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la glucosa se obtiene de una fuente de carbohidratos.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el oxígeno se suministra a la reacción como aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno sólo u oxígeno con uno o más constituyentes diferentes substancialmente inertes a la reacción.

15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde una porción de la glucosa se convierte a glucarolactona.

16. Un proceso para preparar ácido glucárico o un derivado del mismo, el cual comprende:

hacer reaccionar glucosa con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación, esencialmente en ausencia de la base adicionada y esencialmente en ausencia de nitrógeno como un constituyente de reacción activo, en donde al menos 50% de la glucosa se convierte a ácido glutárico o un derivado del mismo.

RESUMEN

La presente invención se refiere en general a procesos para la conversión quimocatalítica de una fuente de glucosa en un producto de ácido adípico. La presente invención incluye procesos para la conversión de glucosa en un producto de ácido adípico a través de ácido glucárico o derivados del mismo. La presente invención también incluye procesos que comprenden la oxidación catalítica de glucosa en ácido glucárico o un derivado del mismo y procesos que comprenden la hidrogenación catalítica de ácido glucárico o derivados del mismo en 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 dicho producto de ácido adípico.

37

Brigard & Castro
BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER

Yo (nosotros), **RENNOVIA, INC.**

domicillado(s) en 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025, Estados Unidos de América.

Nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO**, de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención en relación con las solicitudes de patente en Colombia No. 11 159.789, 11 159.781 y 11 160.753, correspondientes a las solicitudes internacionales No. PCT/US2010/038408, PCT/US2010/038422 y PCT/US2010/038419, respectivamente.

así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio y/o dirección; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios; reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses, con todas las demás facultades legales necesarias.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciliado(s) en la Calle 70A No. 4-41, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en

hoy de de 2011

Firma

Nombre
Cargo

POWER OF ATTORNEY

I (We), **RENNOVIA, INC.**

domiciled in 1080 Hamilton Avenue, Menlo Park, California 94025, United States of America.

Hereby appoints **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention for the Colombian Patent Applications No. 11 159.789, 11 159.781 and 11 160.753 corresponding to international applications No. PCT/US2010/038408, PCT/US2010/038422 and PCT/US2010/038419, respectively.

as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name, domicile and address related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses; action of unfair competition; criminal proceedings, actions for payment of damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law; renounce or waive the rights granted or in the process of granting; to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release of receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

This power includes the faculty to ratify or confirm, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciled in Calle 70A No. 4-41, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Granted and signed in *Menlo Park, CA 94025*
this *28th* day of December 2011

Signature

Name: **Vincent J. Murphy**
Title: **Vice President Research and Development**

38

TRADUCCIÓN AL ESPAÑOL del documento de Cesión a **RENNOVIA, INC.**,
firmado por los cedentes y el cesionario.

ESTADO DE MISSOURI
OFICINA DEL SECRETARIO DE ESTADO

Solicitado para uso en Colombia.

No para el uso dentro de los Estados Unidos de América.

El propósito de la Apostilla es certificar la autenticidad de la firma del funcionario que firma el documento, la capacidad en la cual ha actuado y, en donde se considere apropiado, la identidad del sello o timbre.

APOSTILLA

(Convención de la Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por LINDA G. RADEMACHER
3. actuando en capacidad de NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE MISSOURI
4. lleva el sello/timbre de LINDA G. RADEMACHER, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE MISSOURI

Certificado

5. en Jefferson City, Missouri
6. el 20 de enero de 2012
7. por Robin Carnahan, Secretario de Estado, Estado de Missouri
8. No. 243820
9. Sello/timbre

Hay un sello que dice:
SELLO DEL SECRETARIO DE ESTADO
MISSOURI

10. Firma

(Firma)

Secretario de Estado

CERTIFICADO DE NOTARIO PÚBLICO

Estados Unidos de América
Estado de Missouri
Ciudad de St. Louis

Yo, Linda G. Rademacher, un Notario Público en y para dicho estado, por la presente certifico que el 19 de enero de 2012, he comparado cuidadosamente la copia certificada adjunta de la cesión registrada en la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos el 17 de marzo de 2010, en relación con la solicitud provisional de Estados Unidos 61/311,190 presentada el 05 de marzo de 2010 y la cesión registrada en la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos el 17 de marzo de 2010 en relación con la solicitud provisional de Estados Unidos 61/311,190 presentada el 05 de marzo de 2010, que ahora tengo en mi poder.

Éstas son copias completas, totales, verdaderas y exactas del documento que pretenden reproducir.

Mi comisión vence el 19 de septiembre de 2015

(Firma)
Linda G. Rademacher, Notario Público

Fecha: 19 de enero de 2012

Hay un sello que dice:
LINDA G. RADEMACHER
Notario Público – Sello notarial
Estado de Missouri
Comisionado para la ciudad de St. Louis
Mi comisión vence el 19 de enero de 2012
Comisión No. 11267809

(Sello notarial)

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
A TODO AQUEL QUE PUEDA LLEGAR LA PRESENTE:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE ESTADOS UNIDOS
Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos

28 de diciembre de 2011

LA PRESENTE CERTIFICA QUE EL ANEXO ES UNA COPIA VERDADERA
TOMADA DE LOS ARCHIVOS DE ESTA OFICINA DE UN DOCUMENTO
REGISTRADO EL 17 DE MARZO DE 2010.

Por la autoridad del
Subsecretario de Comercio para la Propiedad Intelectual
y Director de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos

(Firma)
T. LAWRENCE
Funcionario que certifica

Hay un sello que dice:
Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos
Departamento de Comercio

CESIÓN DE PATENTE

Versión electrónica v1.1

Versión de la hoja v1.1

TIPO DE PRESENTACIÓN:	CESIÓN NUEVA
NATURALEZA DEL ACUERDO:	CESIÓN

DATOS DE LA PARTE CEDENTE

Nombre	Fecha de ejecución
Thomas R. Boussie	03/15/2010
Eric L. Dias	03/15/2010
Zachary M. Fresco	03/15/2010
Vincent J. Murphy	03/15/2010
James Shoemaker	03/15/2010
Raymond Archer	03/15/2010
Hong Jiang	03/15/2010

DATOS DE LA PARTE QUE RECIBE

Nombre:	Rennovia, Inc.
Dirección:	1455 Adams Drive, Suite #1110
Ciudad:	Menlo Park
Estado/País:	CALIFORNIA
Código Postal:	94025

NÚMERO DE PROPIEDADES Total: 1

Tipo de Propiedad	Número
Número de solicitud:	61311190

DATOS DE CORRESPONDENCIA

Número de Fax: (314) 231 4342

La correspondencia será enviada por Correo de Estados Unidos cuando los intentos de hacerlo por fax no sean exitosos.

Teléfono: (314) 345 7000

Correo electrónico: uspatents@senniger.com

Nombre del destinatario: Paul D. Tietz

Dirección Línea 1: 100 North Broadway, 17th Floor

Dirección Línea 4: St. Louis, MISSOURI 63102

NÚMERO DE EXPEDIENTE DE ABOGADO:	RNVA 6351.1

501121364

PATENTE
ROLLO: 024092 CUADRO: 0472

40

NOMBRE DEL REMITENTE:	Paul D. Tietz
Total anexos: 12 Fuente= 01183491#page1.tif Fuente= 01183491#page2.tif Fuente= 01183491#page3.tif Fuente= 01183491#page4.tif Fuente= 01183491#page5.tif Fuente= 01183491#page6.tif Fuente= 01183491#page7.tif Fuente= 01183491#page8.tif Fuente= 01183491#page9.tif Fuente= 01183491#page10.tif Fuente= 01183491#page11.tif Fuente= 01183491#page12.tif	

CESIÓN

CONSIDERANDO QUE, **Thomas R. Boussie** de Menlo Park, California; **Eric L. Dias** de Belmont, California; **Zachary M. Fresco** de Santa Clara, California; **Vincent J. Murphy** de San Jose, California; **James Shoemaker** de Gilroy, California; **Raymond Archer** de Sunnyvale, California y **Hong Jiang** de Palo Alto, California, han inventado una mejora en PRODUCCION DE ACIDO ADIPICO Y DERIVADOS A PARTIR DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBOHIDRATOS (RNVA 6351.1), descrita en la solicitud provisional de Estados Unidos Serial No. 61/311,190 presentada el 05 de marzo de 2010;

Y CONSIDERANDO QUE, **RENNOVIA, INC.**, de Menlo Park, California, una corporación del Estado de Delaware (en adelante referida como "Cesionario") desea adquirir ciertos derechos a continuación;

AHORA, POR LO TANTO, por un dólar y otra consideración buena y valiosa, el recibo de la cual se reconoce por la presente, nosotros hemos acordado y por la presente vendemos, cedemos y transferimos a dicho Cesionario, el derecho, título e interés en y alrededor de los Estados Unidos de América (incluidos sus territorios y dominios) y todos los países extranjeros a este en y para dicha invención, dicha solicitud de Estados Unidos, cualquier otra solicitud de Estados Unidos (incluidas solicitudes provisionales, no provisionales, divisionales, continuaciones, o reexpediciones) con base total o parcial sobre dicha solicitud de Estados Unidos o total o parcialmente sobre dicha invención, cualquier solicitud extranjera con base total o parcial sobre cualquier de las mencionadas solicitudes de Estados Unidos o total o parcialmente sobre dicha invención, y cualquiera y todas las patentes (incluidas extensiones de la misma) de cualquier país que haya sido o pueda ser otorgada sobre cualquiera de las mencionadas solicitudes o sobre dicha invención o cualquier parte de la misma;

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0474

41

A SER DE POSESIÓN Y DISFRUTADA por dicho Cesionario, sus sucesores y designados, de forma total y completa como si la misma hubiera sido de posesión y disfrutada por nosotros en el evento de que no se hubiera hecho esta venta y cesión;

Y NOSOTROS por la presente autorizamos y solicitamos al Comisionado de Patentes de los Estados Unidos de América expedir cualquier y todas las patentes de Estados Unidos que puedan ser otorgadas sobre dicha solicitud de Estados Unidos o cualquiera de ellas, o sobre dicha invención o cualquier parte de la misma, a dicho Cesionario;

Y NOSOTROS por la presente acordamos en común y por separado para nosotros mismos y para nuestros herederos, albaceas y administradores correspondientes, ejecutar sin consideración adicional cualquier documento legal adicional y cualquier garantía adicional, cualquier solicitud provisional, no provisional, divisional, continuación, reexpedición y otras para patentes de cualquier país que puedan ser consideradas necesarias por parte de dicho Cesionario completamente para asegurar a dicho Cesionario su interés como se mencionó anteriormente en y para dicha invención o cualquier parte de la misma, y en y para dichas varias patentes de cualquiera de ellas;

Y NOSOTROS por la presente acordamos en común y por separado garantizamos para nosotros mismos y para nuestros representantes legales respectivos que no hemos otorgado ningún derecho o licencia para hacer, usar o vender dicha invención a nadie mas excepto dicho Cesionario, que anterior a la ejecución de este acto, nuestro derecho, título e interés en dicha invención no ha sido de ninguna manera obstaculizado y que no hemos ejecutado y no ejecutaremos ningún instrumento que entre en conflicto con la presente.

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0475

EN TESTIMONIO DE LO CUAL hemos puesto nuestras firmas

03/15/2010
Fecha

(firma)
THOMAS R. BOUSSIE

Estado de California
Condado de San Mateo

Este 15 de marzo de 2010, ante mí, un Notario Público, compareció personalmente Thomas R. Boussie, a mí saber la persona descrita en y quien ejecutó la anterior cesión y reconoció que ejecutó la misma como un acto y hecho libre de su parte.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello en la fecha puesta arriba.

(firma)
Notario Público

Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0476

42

03/15/2010
Fecha

(firma)
ERIC L. DIAS

Estado de California
Condado de San Mateo

Este 15 de marzo de 2010, ante mí, un Notario Público, compareció personalmente Eric L. Dias, a mi saber la persona descrita en y quien ejecutó la anterior cesión y reconoció que ejecutó la misma como un acto y hecho libre de su parte.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello en la fecha puesta arriba.

(firma)
Notario Público

Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012.

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE
ROLLO: 024092 CUADRO: 0477

03/15/2010
Fecha:

(firma)
ZACHARY M. FRESCO

Estado de California
Condado de San Mateo

Este 15 de marzo de 2010, ante mi, un Notario Público, compareció personalmente Zachary M. Fresco, a mi saber la persona descrita en y quien ejecutó la anterior cesión y reconoció que ejecutó la misma como un acto y hecho libre de su parte.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello en la fecha puesta arriba.

(firma)
Notario Público

Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE
RÓLLO: 024092 CUADRO: 0478

43

03/15/2010
Fecha

(firma)
VINCENT J. MURPHY

Estado de California
Condado de San Mateo

Este 15 de marzo de 2010, ante mí, un Notario Público, compareció personalmente Vincent J. Murphy, a mi saber la persona descrita en y quién ejecutó la anterior cesión y reconoció que ejecutó la misma como un acto y hecho libre de su parte.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello en la fecha puesta arriba.

(firma)
Notario Público

Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0479

03/15/2010
Fecha

(firma)
JAMES SHOEMAKER

Estado de California
Condado de Santa Clara

Este 15 de marzo de 2010, ante mí, un Notario Público, compareció personalmente James Shoemaker, a mi saber la persona descrita en y quien ejecutó la anterior cesión y reconoció que ejecutó la misma como un acto y hecho libre de su parte.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello en la fecha puesta arriba.

(firma)
Notario Público

Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012.

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0480

44

03/15/2010
Fecha

(firma)
RAYMOND ARCHER

Estado de California
Condado de Santa Clara

Este 15 de marzo de 2010, ante mí, un Notario Público, compareció personalmente Raymond Archer, a mí saber la persona descrita en y quien ejecutó la anterior cesión y reconoció que ejecutó la misma como un acto y hecho libre de su parte.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello en la fecha puesta arriba.

(firma)
Notario Público

Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE
ROLLO: 024092 CUADRO: 0481

03/15/2010
Fecha

(firma)
HONG JIANG

Estado de California
Condado de Santa Clara

Este 15 de marzo de 2010, ante mí, un Notario Público, compareció personalmente Hong Jiang, a mí saber la persona descrita en y quien ejecutó la anterior cesión y reconoció que ejecutó la misma como un acto y hecho libre de su parte.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello en la fecha puesta arriba.

(firma)
Notario Público

Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0482

45

RECONOCIMIENTO

Estado de California
Condado de Santa Clara

El 15 de marzo de 2010 ante mi, Suki Banaszak, Notario Público, comparecieron personalmente Vincent J. Murphy y James Shoemaker quienes me comprobaron sobre la base de evidencia satisfactoria ser las personas cuyos nombres se suscriben al documento adjunto y reconocieron que ejecutaron el mismo en su capacidad autorizada y que por medio de sus firmas en el documento las personas o entidad a nombre de la cual las personas actuaron, ejecutaron el documento.

Yo certifico bajo la PENA DE PERJURIO contemplada en las leyes del Estado de California que el anterior párrafo es verdadero y correcto.

TESTIGOS son mi firma y sello oficial.

Firma: _____ (firma) _____ (sello)

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público - California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012.

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0483

RECONOCIMIENTO

Estado de California
Condado de Santa Clara

El 15 de marzo de 2010 ante mi, Suki Banaszak, Notario Público, comparecieron personalmente Raymond Archer y Hong Jiang quienes me comprobaron sobre la base de evidencia satisfactoria ser las personas cuyos nombres se suscriben al documento adjunto y reconocieron que ejecutaron el mismo en su capacidad autorizada y que por medio de sus firmas en el documento las personas o entidad a nombre de la cual las personas actuaron, ejecutaron el documento.

Yo certifico bajo la PENA DE PERJURIO contemplada en las leyes del Estado de California que el anterior párrafo es verdadero y correcto.

TESTIGOS son mi firma y sello oficial.

Firma: _____ (firma) _____ (sello)

Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0484

76

RECONOCIMIENTO

Estado de California
Condado de Santa Clara

El 15 de marzo de 2010 ante mí, Suki Banaszak, Notario Público, comparecieron personalmente Zachary M. Fresco, Eric L. Dias y Thomas R. Boussie quienes me comprobaron sobre la base de evidencia satisfactoria ser las personas cuyos nombres se suscriben al documento adjunto y reconocieron que ejecutaron el mismo en su capacidad autorizada y que por medio de sus firmas en el documento las personas o entidad a nombre de la cual las personas actuaron, ejecutaron el documento.

Yo certifico bajo la PENA DE PERJURIO contemplada en las leyes del Estado de California que el anterior párrafo es verdadero y correcto.

TESTIGOS son mi firma y sello oficial.

Firma: _____ (firma) _____ (sello)

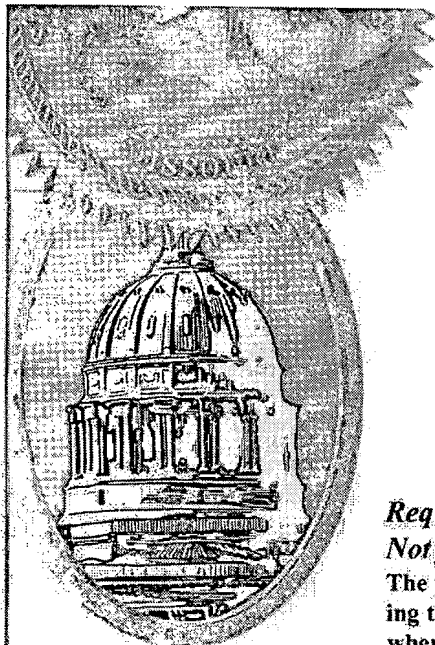
Hay un sello que dice:
SUKI BANASZAK
Comisión No. 1813715
Notario Público – California
Condado de Santa Clara
Mi comisión vence el 18 de septiembre de 2012

ARCHIVADO: 03/17/2010

PATENTE

ROLLO: 024092 CUADRO: 0485

118984
21 Feb 2012



STATE OF MISSOURI

Office of Secretary of State

Requested for use in COLOMBIA

Not for use within the United States of America.

The purpose of the Apostille is to certify the authenticity of the signature of the official signing the document, the capacity in which the official signing the document has acted, and, where appropriate, the identity of the seal or stamp.

Apostille

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by LINDA G. RADEMACHER

3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC-STATE OF MISSOURI

4. bears the seal/stamp of LINDA G. RADEMACHER-NOTARY PUBLIC-STATE OF MISSOURI

Certified

5. at Jefferson City, Missouri

6. the 20TH day of JANUARY, 2012

7. by Robin Carnahan, Secretary of State, State of Missouri

8. No. 243820

9. Seal/Stamp

10. Signature:



Robin Carnahan
Secretary of State

47

Colombia

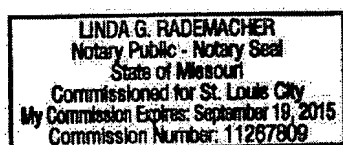
CERTIFICATE OF NOTARY PUBLIC

United States of America)
State of Missouri) ss.
City of St. Louis)

I, Linda G. Rademacher, a Notary Public in and for said state, do certify that on January 19, 2012, I carefully compared the attached certified copy of the assignment recorded in the U.S. Patent and Trademark Office on March 17, 2010, in connection with U.S. provisional application 61/311,190 filed March 5, 2010, and the assignment recorded in the U.S. Patent and Trademark Office on March 17, 2010, in connection with U.S. provisional application 61/311,190 filed March 5, 2010, I now hold in my possession. They are complete, full, true and exact copies of the document they purport to reproduce.

My commission expires: Sept 19, 2015


Linda G. Rademacher, Notary Public



Date: January 19, 2012

(Notarial Seal)

A 7332000

UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

December 28, 2011

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED IS A TRUE COPY FROM THE
RECORDS OF THIS OFFICE OF A DOCUMENT RECORDED ON
MARCH 17, 2010.

By Authority of the
Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office

T. Lawrence

T. LAWRENCE
Certifying Officer



48

PATENT ASSIGNMENT

NEW ASSIGNMENT

NCE:

ASSIGNMENT

ATA

Name	Execution Date
	03/15/2010
	03/15/2010
	03/15/2010
	03/15/2010
er	03/15/2010
er	03/15/2010
	03/15/2010

PARTY DATA

	Rennovia, Inc.
ress:	1455 Adams Drive, Suite 1110
	Menlo Park
ountry:	CALIFORNIA
Code:	94025

PROPERTY NUMBERS Total: 1

Property Type	Number
Application Number:	61311190

CORRESPONDENCE DATA

Fax Number: (314)231-4342
Correspondence will be sent via US Mail when the fax attempt is unsuccessful.
 Phone: (314) 345-7000
 Email: uspatents@senniger.com
 Correspondent Name: Paul D. Tietz
 Address Line 1: 100 North Broadway, 17th Floor
 Address Line 4: St. Louis, MISSOURI 63102

ATTORNEY DOCKET NUMBER: RNVA 6351.1

501121364

PATENT
 REEL: 024092 FRAME: 0472

OP \$40.00 61311190

Paul D. Tietz

f
jf
.tif
.tif
a.tif
;10.tif
e11.tif
je12.tif

PATENT
REEL: 024092 FRAME: 0473

49

ASSIGNMENT

le, Thomas R. Boussie of Menlo Park, California,
f Belmont, California, Zachary M. Fresco of
California, Vincent J. Murphy of San Jose,
James Shoemaker of Gilroy, California, Raymond
unnyvale, California, and Hong Jiang of Palo Alto,
have invented an improvement in PRODUCTION OF ADIPIC
ERIVATIVES FROM CARBOHYDRATE-CONTAINING MATERIALS
..1) described in a U.S. provisional patent application
Serial No. 61/311,190, filed March 5, 2010;

, **WHEREAS**, Rennovia, Inc. of Menlo Park, California, a
cion of the State of Delaware (hereinafter referred to as
JEE") is desirous of acquiring certain rights thereunder;
NOW, THEREFORE, for one dollar and other good and valuable
deration, receipt of all of which is hereby acknowledged,
ave agreed to and do hereby sell, assign and transfer unto
1 ASSIGNEE the entire right, title and interest in and
oughout the United States of America (including its
rritories and dependencies) and all countries foreign thereto
and to said invention, said United States application, any
other United States applications (including provisional, non-
provisional, divisional, continuing, or reissue applications)
based in whole or in part on said United States application or
in whole or in part on said invention, any foreign applications
based in whole or in part on any of the aforesaid United States
applications or in whole or in part on said invention, and any

(including extensions thereof) of any country
n or may be granted on any of the aforesaid
or on said invention or any part thereof;

LD AND ENJOYED by said ASSIGNEE, its successors and
fully and entirely as the same would have been held
by us had no sale and assignment of said interest

a hereby authorize and request the Director of the
ites Patent and Trademark Office of the United States
a to issue any and all United States patents which may
ad upon said United States applications or any of them,
said invention or any part thereof, to said ASSIGNEE;

D We hereby jointly and severally agree for ourselves and
r respective heirs, executors and administrators, to
e without further consideration any further lawful
ents and any further assurances, and any provisional, non-
isional, divisional, continuing, reissue, or other
ications for patents of any country, that may be deemed
essary by said ASSIGNEE fully to secure to said ASSIGNEE its
terest as aforesaid in and to said invention or any part
ereof, and in and to said several patents or any of them;

AND We hereby jointly and severally covenant for ourselves
and our respective legal representatives that we have granted no
right or license to make, use or sell said invention, to anyone
except said ASSIGNEE, that prior to the execution of this deed
our right, title and interest in said invention had not been

ered, and that we have not executed and will not
trument in conflict herewith.

SS WHEREOF, we have hereunto set our hands.

Thomas R. Boussie
Thomas R. Boussie

California)
San Mateo)

his 15th day of March, 2010, before me, a Notary
personally appeared Thomas R. Boussie to me known to be
on described in and who executed the foregoing
ent and acknowledged that he executed same as his free
deed.

I TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and seal
ce and year last above written.

Suzi R. [Signature]
Notary Public

Commission Expires:

1/8/2012



Eric L. Dias
Eric L. Dias

15th day of MARCH, 2010, before me, a Notary

personally appeared Eric L. Dias to me known to be the
described, in and who executed, the foregoing assignment
advised that he executed same as his free act and deed.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and seal
this 15th day of March, 2010.

Suzi Banaszak
Notary Public

Commission Expires:

2012



Zachary M. Fresco
Zachary M. Fresco

Matou

15 day of March, 2010, before me, a Notary
personally appeared Zachary M. Fresco to me known to be
described, in and who executed, the foregoing
and acknowledged that he executed same as his free
d.

TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and seal
date and year last above written.

Suzi Banaszak
Notary Public

Commission Expires:
8/2012



James Shoemaker
James Shoemaker

FORWITTA)
)
SAN JOSE)

15th day of MARCH, 2010, before me, a Notary
personally appeared James Shoemaker to me known to be
described, in and who executed, the foregoing
and acknowledged that he executed same as his free
and sole.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and seal
this 15th day of March, 2010.

Suki Banaszak
Notary Public

Commission Expires:
2012



52

[Signature]
Raymond Archer

PRVIA)
A CLARA)

15th day of MARCH, 2010, before me, a Notary
nally appeared Raymond Archer to me known to be the
bed, in and who executed, the foregoing assignment
dged that he executed same as his free act and deed.

IMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and seal
: and year last above written.

[Signature]
Notary Public

sion Expires:
2012




Hong Jiang

at formia
in claim

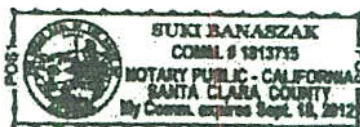
15th day of March, 2010, before me, a Notary
onally appeared Hong Jiang to me known to be the
ibed, in and who executed, the foregoing assignment
edged that he executed same as his free act and deed.

WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and seal
e and year last above written.


Notary Public

Commission Expires:

2012



IK/slw

53

ACKNOWLEDGMENT

to Pera

week 2010 before me, Suki Banaszak Notary Public
(insert name and title of the officer)

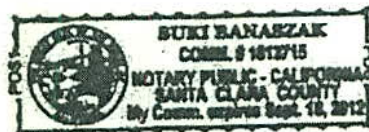
appeared Vincent J. Murphy, James Shumaker
me on the basis of satisfactory evidence to be the person(s) whose name(s) is/are
the within instrument and acknowledged to me that he/she/they executed the same in
authorized capacity(ies), and that by his/her/their signature(s) on the instrument the
the entity upon behalf of which the person(s) acted, executed the instrument.

er PENALTY OF PERJURY under the laws of the State of California that the foregoing
s true and correct.

my hand and official seal

Suki Banaszak

(Seal)



PATENT
REEL: 024092 FRAME: 0483

ACKNOWLEDGMENT

nta Clare

24th 2010 before me, Suki Banaszak Notary Public
(insert name and title of the officer)

pared Raymond Archer and Hong Siang
me on the basis of satisfactory evidence to be the person(s) whose name(s) is/are
he within instrument and acknowledged to me that he/she/they executed the same in
uthorized capacity(ies), and that by his/her/their signature(s) on the instrument the
he entity upon behalf of which the person(s) acted, executed the instrument.

r PENALTY OF PERJURY under the laws of the State of California that the foregoing
true and correct.

my hand and official seal.

Suki Banaszak (Seal)



PATENT

REEL: 024092 FRAME: 0484

ACKNOWLEDGMENT

Plates

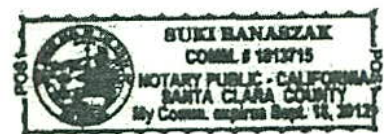
h 2010 before me, Suki Banaszak Notary Public
(insert name and title of the officer)

appeared Zachary M. Fresco, Eric L. Dias, Thomas R. Boussie
me on the basis of satisfactory evidence to be the person(s) whose name(s) is/are
within instrument and acknowledged to me that he/she/they executed the same in
authorized capacity(ies), and that by his/her/their signature(s) on the instrument the
entity upon behalf of which the person(s) acted, executed the instrument.

PENALTY OF PERJURY under the laws of the State of California that the foregoing
true and correct.

my hand and official seal.

Suki Banaszak (Seal)



125832
55

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

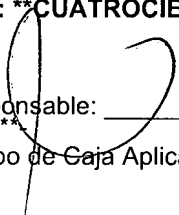
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0077904
		Bogotá D.C., Agosto 05 de 2013 - 16:48:39

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	599250551	05/08/2013	37.908.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr UNDITARIO Vr CONCEPTO
1 50005-01-01	SOLICITUDES	2205 DIVISIONAL SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN CONT. DERE	450.000.00 450.000.00
			\$450.000.00

SON: **CUATROCIENTOS CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-159789- -00006-0000
Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO6

No. 13-222071- -00000-0000
Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

125832

56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0086267

Bogotá D.C., Agosto 28 de 2013 - 16:55:19

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	599243536	28/08/2013	38.190.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
6	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	180.000.00
				\$180.000.00

SON: **CIENTO OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-159789-00006-0000

Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-222071-00000-0000

Fecha: 2013-09-18 16:16:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

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

Agosto 28 de 2013 - 16:55:35