



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112014017585-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 11/01/2013**

**(45) Data de Concessão: 24/11/2020**

**(54) Título:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HEXAMETILENO DIAMINA A PARTIR DE MATERIAIS CONTENDO CARBOIDRATO E INTERMEDIÁRIOS PARA OS MESMOS

**(51) Int.Cl.:** C07C 211/12; C07C 209/16; C07C 29/17; C07C 31/20; C07C 31/22; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 18/01/2012 US 61/588,093.

**(73) Titular(es):** ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY.

**(72) Inventor(es):** ERIC L. DIAS; JAMES A. W. SHOEMAKER; THOMAS R. BOUSSIE; VINCENT J. MURPHY.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2013021315 de 11/01/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/109477 de 25/07/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 17/07/2014

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HEXAMETILENO DIAMINA A PARTIR DE MATERIAIS CONTENDO CARBOIDRATO E INTERMEDIÁRIOS PARA OS MESMOS. São revelados processos para a conversão de uma fonte de carboidrato em hexametileno diamina (HMDA) e a intermediários úteis para a produção de hexametileno diamina e outros produtos químicos industriais. HMDA é produzido por redução direta de um substrato de furfural em 1,6-hexanodiol na presença de hidrogênio e um catalisador de redução heterogênea compreendendo Pt ou por redução indireta de um substrato de furfural em 1,6-hexanodiol em que 1,2,6-hexanotriol é produzido por redução do substrato de furfural na presença de hidrogênio e um catalisador compreendendo Pt e 1,2,6-hexanodiol é então convertido por hidrogenação na presença de um catalisador compreendendo Pt em 1,6 hexanodiol, cada processo prosseguindo então para a produção de HMDA por rotas conhecidas, como aminaçao de 1,6 hexanodiol. Catalisadores úteis para a produção direta e indireta de 1,6-hexanodiol são também revelados.

**"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HEXAMETILENO DIAMINA A PARTIR DE MATERIAIS CONTENDO CARBOIDRATO E INTERMEDIÁRIOS PARA OS MESMOS"**

Referência remissiva a pedido relacionado

[0001] O presente pedido reivindica o benefício do pedido provisional US número 61/588.093, depositado em 18 de janeiro de 2012, cuja revelação é pelo presente incorporada a título de referência na íntegra.

Campo da Invenção

[0002] A presente revelação se refere genericamente a processos para conversão de uma fonte de carboidrato em hexametileno diamina e a intermediários uteis para a produção de hexametileno diamina e outros produtos químicos industriais. A presente revelação se refere mais especificamente a processos quimiocatalíticos para a produção de hexametileno diamina a partir de um substrato de furfural derivado de uma fonte de carboidrato, cujo substrato é convertido em um intermediário compreendendo 1,6-hexanodiol a partir do qual o hexametileno diamina pode ser derivado por aminaçao quimiocatalítica do diol. A presente invenção é dirigida também à produção de 1,6-hexanodiol a partir de um substrato de furfural no qual pelo menos uma porção do substrato de furfural é convertido em 1,2,6 hexanotriol, pelo menos uma porção do hexanotriol é então convertida em 1,6-hexanodiol e o 1,6-hexanodiol é então convertido em hexametileno diamina, por exemplo, por aminaçao quimiocatalítica do diol. A presente revelação também se refere a processos aperfeiçoados para a produção de hexanodiol a partir de um substrato de furfural.

### Antecedentes

[0003] Hexametileno diamina (HMDA) é um intermediário químico principalmente utilizado na produção de náilon 6,6 através de uma condensação com ácido adípico. HMDA é também utilizado na produção de monômeros para poliuretanos. Além disso, HMDA é utilizado na produção de resinas epóxi. Hoje em dia, a produção anual de HMDA excede 3 bilhões de libras (avoir).

[0004] Óleo bruto é atualmente a fonte da maioria dos produtos químicos orgânicos de especialidade e commodity. Muitos desses produtos químicos são empregados na fabricação de polímeros e outros materiais. Produtos químicos desejados incluem, por exemplo, estireno, bisfenol A, ácido tereftálico, ácido adípico, caprolactama, hexametileno diamina, adiponitrila, caprolactona, ácido acrílico, acrilonitrila, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol e outros. Óleo bruto é primeiramente refinado, tipicamente por craqueamento a vapor, em intermediários de hidrocarboneto como etileno, propileno, butadieno, benzeno e cicloexano. Esses intermediários de hidrocarboneto são então tipicamente submetidos a uma ou mais reações catalíticas por vários processos para produzir esse(s) produto(s) químico(s) desejado(s).

[0005] HMDA está entre aqueles produtos químicos que continuam a ser produzidos comercialmente a partir de óleo através de um processo de múltiplas etapas. HMDA é tipicamente produzido a partir de butadieno. Butadieno é tipicamente produzido a partir de craqueamento a vapor de alimentações mais pesadas. O craqueamento a vapor de tais

alimentações favorece a produção de butadieno, porém também produz aromáticos e olefinas mais pesadas. Desse modo, o butadieno que resulta da etapa de craqueamento é tipicamente extraído em um solvente polar a partir do qual é então extraído por destilação. Butadieno é submetido a um processo de hidrocianação na presença de um catalisador de níquel para produzir adiponitrila. Vide, por exemplo, US 6.331.651. HMDA é então produzido tipicamente pela hidrogenação de adiponitrila na presença de um catalisador sólido. Vide, por exemplo, US 4.064.172 (que revela um processo para a produção de HMDA por hidrogenar adiponitrila na presença de um catalisador de óxido de ferro) e US 5.151.543 (que revela que HMDA pode ser preparado por hidrogenar adiponitrila na presença de um catalisador do tipo níquel Raney dopado com pelo menos um elemento de metal selecionado dos grupos 4, 5 e 6 da tabela periódica dos elementos e, mais recentemente, WO-A-93/16034 e WO-A-96/18603 (cada um dos quais revela processos baseados em catalisador de níquel Raney para a produção de HMDA a partir de adiponitrila) e pedido de patente US no. 2003/0144553 (que revela um processo para a produção de HMDA a partir de adiponitrila na presença de um catalisador de níquel Raney particularmente condicionado).

[0006] Notavelmente, cada dos documentos acima mencionados dirigidos à produção de HMDA reconhece a necessidade de aperfeiçoamento na eficiência, seletividade e competitividade comercial de tal processo. Na realidade, a necessidade de processos comerciais aperfeiçoados ou alternativos para a produção de HMDA é exacerbada pela

evolução da indústria química em direção ao uso de alimentações mais leves que, quando submetidas a craqueamento, produzem quantidades menores de butadieno e finalmente levarão a custos aumentados de produzir HMDA e volatilidade aumentada de preço.

[0007] Por muitos anos tem havido interesse em utilizar materiais bio-renováveis como um material de alimentação para substituir ou suplementar óleo bruto. Vide, por exemplo, Klass, Biomass for Renewable energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, 1998, que é incorporado aqui a título de referência.

[0008] Recentemente, HMDA e outros produtos químicos utilizados na produção, entre outros materiais, de polímeros como náilon foram identificados como produtos químicos que podem ser produzíveis a partir de recursos biorenováveis, particularmente materiais contendo carboidrato a partir dos quais glicose pode ser obtida e utilizada como o material de alimentação para fabricar tais produtos químicos. Vide, por exemplo, US 2010/0317069, que revela vias biológicas que se supõem serem úteis para produzir, entre outros produtos químicos, caprolactama e HMDA.

[0009] Até a presente data, não há processo comercialmente viável para a produção de HMDA a partir de materiais de alimentação contendo carboidrato. Dado o deslocamento para longe da produção de materiais de partida derivados de óleo convencionais como butadieno, não obstante o crescimento contínuo nos mercados por náilon e poliuretanos, entre outros materiais, derivados pelo menos

em parte de HMDA ou derivados dos mesmos e os benefícios atribuíveis ao uso de materiais de alimentação renováveis em lugar de materiais de alimentação derivados de petróleo, novos métodos industrialmente escalonáveis para a produção seletiva e comercialmente significativa de produtos químicos a partir de materiais biorenováveis contendo poliidroxila (por exemplo, glicose derivada de amido, celulose ou sacarose) para intermediários químicos importantes como HMDA está compelindo.

[00010] 1,6-hexanodiol (HDO) foi preparado, por exemplo, a partir de ácido adipíco, caprolactona e ácido hidroxicapróico. Vide, por exemplo, US 5.969.194. Recentemente, um processo para a produção de 1,6-hexanodiol a partir de furfural derivado de glicose foi revelado em WO2011/149339. O pedido '399 provê uma descrição geral de pelo menos um processo catalítico de duas etapas para a produção de HDO a partir de 5-hidroxi metil furfural (HMF): hidrogenação de HMF em 2,5-bis(hidroximetil) tetraidrofurano (BHMTHF, também mencionado como 2,5-tetraidrofurano-dimetanol ou THFDM) seguido por hidrogenação de BHMTHF em 1,2,6-hexanotriol (HTO); e então hidrogenação de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol. Os processos revelados no pedido '339 exigem pelo menos dois sistemas catalisadores diferentes para produzir 1,6-hexanodiol a partir de HMF. Além disso, os rendimentos relatados de HDO a partir de HMF variando de 4% (diretamente para HDO) a 22% (utilizando um processo de 3 etapas: HMF para THFDM, THFDM para HTO e então HTO para HDO). Os baixos rendimentos relatados no pedido '339

demonstram claramente a necessidade de desenvolvimento de processos alternativos, mais eficientes para a produção de HDO.

[00011] SUMÁRIO

[00012] Resumidamente, portanto, a presente invenção é dirigida a processos para preparar hexametileno diamina a partir de uma fonte de carboidrato por converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo para produzir 1,6-hexanodiol; e converter pelo menos uma porção do 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina. A presente invenção também é dirigida a processos para preparar hexametileno diamina a partir de uma fonte de carboidrato por converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol; converter pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol; e converter pelo menos uma porção de 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina. Em algumas modalidades, o catalisador de redução heterogêneo compreende Pt. Em outras modalidades, o catalisador de redução heterogêneo compreende ainda pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W, e Re. Em outras modalidades, a etapa de converter pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol é conduzida na presença de hidrogênio e um catalisador de hidrogenação

compreendendo Pt. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol é pelo menos aproximadamente 40%. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol é pelo menos aproximadamente 50%. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol é pelo menos aproximadamente 60%. Em outras modalidades, a reação do substrato de furfural com hidrogênio é realizada em uma temperatura na faixa de aproximadamente 60°C e aproximadamente 200°C e uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig. Em outras modalidades, o substrato de furfural é 5-hidroximetil furfural. Em outras modalidades, a fonte de carboidrato é glicose, frutose ou uma mistura compreendendo glicose e frutose. Em outras modalidades, o catalisador compreende ainda um suporte selecionado do grupo que consiste em zircônias, sílicas e zeólitos. Em outras modalidades, a reação do substrato de furfural com hidrogênio é realizada em uma temperatura na faixa de aproximadamente 100°C e aproximadamente 180°C e uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig. Em outras modalidades, o catalisador de hidrogenação compreende Pt e W suportado em zircônia. A presente invenção também é dirigida a hexametileno diamina produzida pelos processos de quaisquer das modalidades acima.

[00013] A presente invenção também é dirigida a processos para preparar 1,6-hexanodiol a partir de uma fonte de carboidrato por converter a fonte de carboidrato em um substrato de furfural; e reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um

catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir 1,6-hexanodiol. A presente invenção também é dirigida a processos para preparar 1,6-hexanodiol a partir de uma fonte de carboidrato por converter a fonte de carboidrato em um substrato de furfural; reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo contendo Pt para produzir um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol; e converter pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol. Em algumas modalidades, o catalisador heterogêneo compreende ainda pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W e Re. Em outras modalidades, a etapa de converter pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol é conduzida na presença de hidrogênio e um catalisador de hidrogenação compreendendo Pt. Em outras modalidades, o catalisador de hidrogenação é um catalisador heterogêneo suportado. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol a partir do substrato de furfural é pelo menos 40%. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol a partir do substrato de furfural é pelo menos 50%. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol a partir do substrato de furfural é pelo menos 60%. Em outras modalidades, a reação do substrato de furfural com hidrogênio é realizada em uma temperatura na faixa de aproximadamente 60°C e aproximadamente 200°C e uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig. Em outras modalidades, o substrato de furfural é 5-hidroxi metil furfural. Em outras

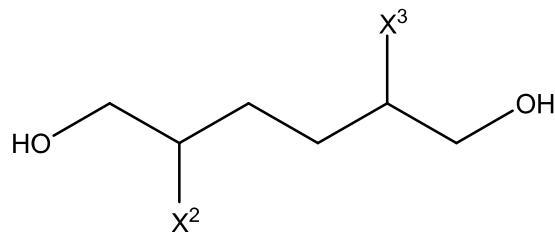
modalidades, a fonte de carboidrato é glicose, frutose ou uma mistura compreendendo glicose e frutose. Em outras modalidades, o catalisador compreende ainda um suporte selecionado do grupo que consiste em zircônias, sílicas e zeólitos. Em outras modalidades, a reação do substrato de furfural com hidrogênio para produzir 1,2,6-hexanotriol é realizada em uma temperatura na faixa de aproximadamente 100°C e aproximadamente 140°C e uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 1000 psig. Em outras modalidades, o catalisador compreende Pt e W suportado em zircônia. A presente invenção também é dirigida a 1,6-hexanodiol produzido pelos processos de quaisquer das modalidades acima.

[00014] A presente invenção é dirigida também a processos para preparar hexametileno diamina a partir de uma fonte de carboidrato por: (a) converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; (b) reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para um produto de reação que compreende 1,2,6-hexanotriol; (c) reagir pelo menos uma porção do 1,2,6-hexanotriol com hidrogênio na presença do catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir 1,6-hexanodiol e (d) converter pelo menos uma porção de 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina, em que as etapas b) e c) são conduzidas em um reator único. A presente invenção também é dirigida a processos para preparar 1,6-hexanodiol a partir de uma fonte de carboidrato por: (a) converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; (b)

reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol e (c) reagir pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol com hidrogênio na presença do catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir 1,6-hexanodiol, em que as etapas b) e c) são conduzidas em um reator único. Em algumas modalidades, o catalisador de redução heterogêneo compreende ainda W. Em outras modalidades, as etapas (b) e (c) são realizadas em uma temperatura na faixa de aproximadamente 60°C e aproximadamente 200°C e uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig. Em outras modalidades, os catalisadores contendo Pt das etapas b) e c) são diferentes e as temperaturas e pressões nas quais as etapas b) e c) são conduzidas são substancialmente iguais. Em outras modalidades, as temperaturas e pressões nas quais as etapas b) e c) são conduzidas são diferentes. Em outras modalidades, a etapa b) é conduzida em uma temperatura na faixa de aproximadamente 100°C a aproximadamente 140°C e uma pressão na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 1000 psig e a etapa c) é conduzida em uma temperatura na faixa de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C e uma pressão na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol a partir do substrato de furfural é pelo menos aproximadamente 40%. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol a partir do substrato de furfural é pelo

menos aproximadamente 50%. Em outras modalidades, o rendimento de 1,6-hexanodiol a partir do substrato de furfural é pelo menos aproximadamente 60%. Em outras modalidades, a fonte de carboidrato é glicose, frutose, ou uma mistura compreendendo glicose e frutose. Em outras modalidades, as etapas (b) e (c) são realizadas em uma zona de reação. Em outras modalidades, o catalisador compreende Pt e W suportado em zircônia. A presente invenção também é dirigida a hexametileno diamina produzida pelos processos de quaisquer das modalidades acima. A presente invenção também é dirigida a 1,6-hexanodiol preparado pelo processo de quaisquer das modalidades acima.

[00015] A presente invenção é também dirigida a processos para preparar um composto da fórmula II



(II)

[00016] Em que cada de  $X^2$  e  $X^3$  é selecionado do grupo de hidrogênio e hidroxila; por converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; e reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir o composto da fórmula II. Em algumas modalidades, o catalisador compreende ainda W. Em outras modalidades, o catalisador compreende ainda pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W e Re.

## [00017] DESCRIÇÃO DETALHADA

[00018] A seguinte descrição expõe métodos exemplares, parâmetros e similares. Deve ser reconhecido, entretanto, que tal descrição não pretende ser uma limitação no escopo da presente invenção.

[00019] De acordo com a presente invenção, os requerentes revelam processos para a conversão quimiocatalítica de um substrato de furfural, que pode ser derivado de uma fonte de carboidrato (por exemplo, glicose ou frutose) em hexametileno diamina, e processos e produtos intermediários ao longo do caminho. Em algumas modalidades, os processos são realizados por converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo para produzir 1,6-hexanodiol; e converter pelo menos uma porção de 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina. Em outras modalidades, os processos são realizados por converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol; converter pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol; e converter pelo menos uma porção de 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina. Em algumas modalidades, os processos são realizados por converter a fonte de carboidrato em um substrato de furfural; e reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um

catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir 1,6-hexanodiol. Em outras modalidades, os processos são realizados por converter a fonte de carboidrato em um substrato de furfural; reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo contendo Pt para produzir um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol; e converter pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol. Em outras modalidades, os processos são realizados por (a) converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; (b) reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para um produto de reação que compreende 1,2,6-hexanotriol; (c) reagir pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol com hidrogênio na presença do catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir 1,6-hexanodiol; e (d) converter pelo menos uma porção de 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina, em que as etapas b) e c) são conduzidas em um reator único. Em outras modalidades, os processos são realizados por (a) converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; (b) reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol; e (c) reagir pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol com hidrogênio na presença do catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir 1,6-hexanodiol, em que as etapas b) e c) são

conduzidas em um reator único. Em modalidades preferidas, 1,6-hexanodiol é convertido em hexametileno diamina por uma reação de aminaçao quimiocatalítica.

[00020] Em outro aspecto da invenção, o hexametileno diamina preparado de acordo com os processos revelados pode ser convertida, de acordo com processos conhecidos na técnica, em vários outros agentes industrialmente significativos e precursores químicos incluindo, por exemplo, náilon 6,6 e monômeros para poliuretanos.

[00021] Fontes bio-renováveis como grão de milho (milho), beterraba, cana de açúcar bem como culturas de energia, biomassa de planta, refugos agrícolas, resíduos de silvicultura, resíduos de processamento de açúcar, refugos domésticos derivados de plantas, esgoto municipal, papel usado, switchgrass, miscanthus, cassaya, árvores (madeira dura e madeira macia), vegetação, resíduos de cultura (por exemplo, bagaço e forragem de milho) são todos ricos em hexoses, que podem ser utilizados para produzir derivados de furfural, como 5-(hidroximetil) furfural. Hexoses podem ser prontamente produzidas a partir de tais fontes de carboidrato por hidrólise. Também é genericamente conhecido que carboidratos de biomassa podem ser enzimaticamente convertidos em glicose, frutose e outros açúcares. Desidratação de frutose pode produzir facilmente derivados de furano como 5-(hidroximetil) furfural. Hidrólise de ácido de glicose também é conhecida como produzindo 5-(hidroximetil) furfural; vide, por exemplo, a patente US no. 6.518.440. Vários outros métodos foram desenvolvidos para produzir 5-(hidroximetil) furfural incluindo, por

exemplo, aqueles descritos na Pat.U.S. No. 4.533.743 (para Medeiros e outros); Pat.U.S. No. 4.912.237 (para Zeitsch); Pat.U.S. No. 4.971.657 (para Avignon e outros); Pat. U.S. No. 6.743.928 (para Zeitsch); Pat. U.S. No. 2.750.394 (para Peniston); Pat. U.S. No. 2.917.520 (para Cope); Pat. U.S. No. 2.929.823 (para Garber); Pat. U.S. No. 3.118.912 (para Smith); Pat. U.S. No. 4.339.387 (para Fleche e outros); Pat. U.S. No. 4.590.283 (para Gaset e outros); e Pat. U.S. No. 4.740.605 (para Rapp). Na literatura de patente estrangeira, vide GB 591,858; GB 600,871; e GB 876,463, todas as quais foram publicadas em inglês. Vide, também, FR 2.663.933; FR 2.664.273; FR 2.669.635; e CA 2.097.812, todas as quais foram publicadas em francês. Desse modo, uma variedade de fontes de carboidrato pode ser utilizada para produzir 5-(hidroximetil) furfural por uma variedade de técnicas conhecidas.

[00022] Em algumas modalidades preferidas, a fonte de carboidrato é glicose, e a glicose é convertida em frutose utilizando métodos conhecidos na técnica, como o processo industrial para converter glicose em xarope de milho com elevado teor de frutose. Como descrito acima, uma variedade de processos foi revelada dirigida à produção de um substrato de furfural (por exemplo, 5-(hidroximetil) furfural), por exemplo, de glicose ou outros hexoses.

I. Substrato de furfural e redução do mesmo

[00023] Os requerentes descobriram que um composto da fórmula II, abaixo, pode ser preparado por reagir quimiocataliticamente um substrato de furfural da fórmula I

com hidrogênio na presença de um catalisador heterogêneo compreendendo platina (Pt) de acordo com a seguinte reação geral



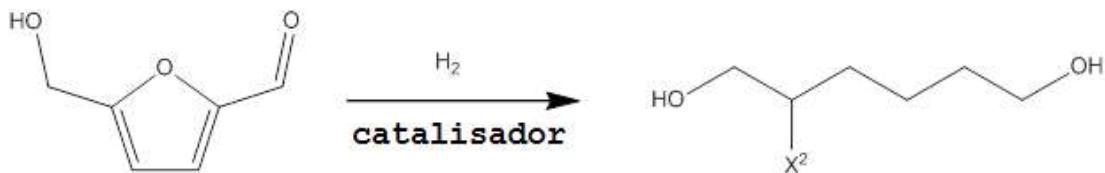
(I)

(II)

[00024] Em que cada  $X^2$  e  $X^3$  são independentemente hidrogênio ou hidroxila. De acordo com várias modalidades da presente invenção,  $X^2$  pode ser hidrogênio ou hidroxila e  $X^3$  é preferivelmente hidrogênio.

[00025] Em várias modalidades, a reação é conduzida na presença de catalisadores contendo Pt em temperatura(s) na faixa de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C e pressão(ões) na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig.

[00026] De acordo com várias modalidades da presente invenção, um composto da fórmula IIa pode ser preparado por converter quimiocataliticamente 5-(hidroximetil) furfural (HMF) em um produto de reação compreendendo o composto da fórmula IIa por reagir HMF com hidrogênio na presença de catalisador compreendendo Pt de acordo com a seguinte reação geral:

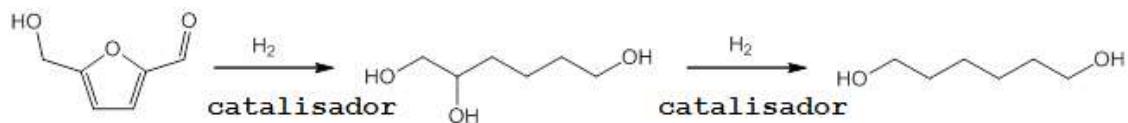


HMF

IIA

[00027] Onde X<sup>2</sup> é hidroxila ou hidrogênio.

[00028] De acordo com modalidades adicionais da presente invenção, 5-(hidroximetil) furfural é inicialmente reagido com hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo Pt sob um primeiro conjunto de condições de reação para converter pelo menos uma porção do 5-(hidroximetil) furfural em 1,2,6-hexanotriol, e pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol é subsequentemente convertida em 1,6-hexanodiol na presença de um catalisador compreendendo Pt sob um segundo conjunto de condições de reação de acordo com a seguinte reação geral:



[00029] Em certas modalidades da invenção, a primeira reação de redução é converter 5-(hidroximetil) furfural em um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol e a segunda reação de redução para converter pelo menos uma porção de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol pode ser realizada em uma única zona de reação em que as condições de reação são modificadas após um período de tempo definido para efetuar a conversão do triol em diol.

[00030] Em várias outras modalidades da presente invenção, a primeira reação de redução e a segunda reação de redução são realizadas em zonas finitas de um único reator, por exemplo, um reator de fluxo de trickle de leito fixo, em que em uma primeira zona um primeiro catalisador de redução operando em condições de reação para produzir um produto de reação compreendendo 1,2,6-hexanotriol e em uma segunda zona de reação é alojado um segundo catalisador de redução operando em condições de reação para converter pelo menos uma porção do triol em 1,6 hexanodiol. Em tais modalidades, os catalisadores podem ser iguais ou diferentes e o primeiro conjunto de condições de reação e o segundo conjunto de condições de reação podem ser iguais ou diferentes. Em algumas modalidades, o primeiro conjunto de condições de reação compreende uma temperatura na faixa de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C e uma pressão na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig. Em algumas modalidades, o segundo conjunto de condições de reação compreende uma temperatura na faixa de aproximadamente 80°C a aproximadamente 200°C e uma pressão na faixa de aproximadamente 500 psig a aproximadamente 2000 psig.

[00031] Catalisadores apropriados para as reações de hidrogenação (catalisadores de redução) são catalisadores heterogêneos suportados específicos compreendendo Pt. Em todas as modalidades da presente invenção os catalisadores compreendem platina com Pt(0), individualmente ou em combinações com outros metais e/ou ligas, que está presente pelo menos em uma superfície externa de um suporte (isto é,

uma superfície exposta aos constituintes de reação). De acordo com certas modalidades da presente invenção, os catalisadores empregados nos processos compreendem Pt e pelo menos um metal selecionado do grupo de Mo, La, Sm, Y, W e Re (M2). Em várias modalidades da invenção um ou mais outros metais de bloco-d, um ou mais metais de terras raras (por exemplo, lantanídeos), e/ou um ou mais metais do grupo principal (por exemplo, A1) podem também estar presentes em combinação com as combinações de Pt e M2. Tipicamente, o peso total de metal(is) é de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% ou de 0,2% a 10%, ou de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 8% ou de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5% do peso total do catalisador. Em modalidades mais preferidas o peso total de metal e o catalisador é menor do que aproximadamente 4%.

[00032] A razão molar de Pt(M1) para (M2) pode variar, por exemplo, de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:10. Em várias modalidades preferidas, a razão molar M1:M2 está compreendida na faixa de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:5. Em modalidades ainda mais preferidas, a razão de M1:M2 está na faixa de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 1:2.

[00033] De acordo com a presente invenção, o catalisador preferido é um catalisador heterogêneo suportado onde os catalisadores estão na superfície do suporte. Suportes apropriados incluem, por exemplo, resina de permuta de íon ácida, gama alumina, alumina fluorada, zircônia promovida por tungstato ou sulfato, titânia, sílica, alumina promovida por sílica, fosfato de alumínio,

óxido de tungstênio suportado em sílica-alumina, argila ácida, ácido mineral suportado e zeólitos. Os materiais de suporte podem ser modificados utilizando métodos conhecidos na técnica como tratamento térmico, tratamento de ácido ou pela introdução de um dopante (por exemplo, titâncias dopadas com metal, zircônias dopadas com metal (por exemplo, zircônia de tungstato), cérias dopadas por metal, e nióbias modificadas por metal). Suportes preferidos incluem zircônias, sílicas e zeólitos. Quando um suporte de catalisador é utilizado, os metais podem ser depositados utilizando procedimentos conhecidos na técnica incluindo, porém não limitado à umidade incipiente, permuta de íons, precipitação de depósito e impregnação a vácuo. Quando dois ou mais metais são depositados no mesmo suporte, podem ser depositados sequencialmente ou simultaneamente. Em várias modalidades, após depósito de metal, o catalisador é seco em uma temperatura na faixa de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C por um período de tempo que varia de pelo menos aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas. Nessas e em outras modalidades, o catalisador é seco em condições de pressão sub-atmosférica. Em várias modalidades, o catalisador é reduzido após secagem (por exemplo, por fluir 5% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> em uma temperatura de pelo menos aproximadamente 200°C por um período de tempo, por exemplo, pelo menos aproximadamente 3 horas). Ainda adicionalmente, nessas e em outras modalidades, o catalisador é calcinado em ar em uma temperatura de pelo menos aproximadamente 200°C por um período de tempo de pelo menos aproximadamente 3 horas.

[00034] A(s) reação(ões) de hidrogenação pode(m) também ser conduzida(s) na presença de um solvente para o substrato de furfural. Solventes apropriados para uso em combinação com a reação de hidrogenação para converter furfural em produto de reação compreendendo diol ou triol podem incluir, por exemplo, água, álcoois, ésteres, éteres, cetonas ou misturas dos mesmos. Em várias modalidades, o solvente preferido é água.

[00035] Em geral, as reações de hidrogenação podem ser conduzidas em um desenho de reator de batelada, semi-batelada ou contínuo utilizando reatores de leito fixo, reatores de leito de gotejar, reatores de fase de pasta, reatores de leito móvel, ou qualquer outro desenho que permite reações catalíticas heterogêneos. Os exemplos de reatores podem ser vistos em Chemical Process Equipment-selection and Design, Couper e outros, Elsevier 1990, que é incorporado aqui a título de referência. Deve ser entendido que o substrato de furfural (por exemplo, 5-(hidroximetil) furfural), hidrogênio, qualquer solvente, e o catalisador pode ser introduzido em um reator apropriado separadamente ou em várias combinações.

[00036] A conversão quimiocatalítica de um substrato de furfural em 1,6-hexanodiol, como duas etapas de redução quimiocatalítica separadas ou como uma etapa de redução quimiocatalítica combinada, pode fornecer uma mistura de produtos. Por exemplo, quando o substrato de furfural é 5-(hidroximetil) furfural, a mistura de produto de reação pode incluir não somente 1,6-hexanodiol e/ou 1,2,6-hexanotriol, porém também quantidades menores de 1,5-

hexanodiol; 1,2,5-hexanotriol; 1,2,5,6-hexanoquatrol; 1-hexanol e 2-hexanol. A produção de 1,6-hexanodiol a partir do substrato de furfural (por exemplo, 5-(hidroximetil) furfural) é inesperadamente bem fácil. Em várias modalidades, pelo menos 50%, pelo menos 60% ou pelo menos 70% da mistura de produto são 1,2,6-hexanotriol. Em várias modalidades, a produção de HDO é pelo menos aproximadamente 40%, pelo menos aproximadamente 50% ou pelo menos aproximadamente 60%.

[00037] A mistura de produto pode ser separada em um ou mais produtos por quaisquer métodos apropriados conhecidos na técnica. Em algumas modalidades, a mistura de produto pode ser separada por destilação fracional sob pressões subatmosféricas. Por exemplo, em algumas modalidades, 1,6-hexanodiol pode ser separado a partir da mistura de produto em uma temperatura entre aproximadamente 90°C e aproximadamente 110°C; 1,2,6-hexanotriol pode ser separado a partir da mistura de produto em uma temperatura entre aproximadamente 150°C e 175°C; 1,2-hexanodiol e hexanol podem ser separados a partir da mistura de produto em uma temperatura entre aproximadamente 100°C e 125°C. Em certas modalidades, 1,2,6-hexanotriol pode ser isolado a partir da mistura de produto, e reciclado em uma reação de redução adicional para produzir 1,6-hexanodiol adicional. O 1,6-hexanodiol pode ser recuperado a partir de quaisquer outros produtos restantes da mistura de reação por um ou mais métodos convencionais conhecidos na técnica incluindo, por exemplo, extração de solvente, cristalização ou processos evaporativos.

[00038] De acordo com a presente invenção a produção de HDO a partir do substrato da fórmula I pode ser conduzida em temperaturas de reação na faixa de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C, mais tipicamente na faixa de aproximadamente 80°C a aproximadamente 200°C. Em várias modalidades preferidas, a etapa de converter o furfural em 1,2,6-hexanotriol é conduzida em temperaturas de reação na faixa de aproximadamente 100°C a aproximadamente 140°C e a conversão de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol é realizada em temperaturas de reação na faixa de aproximadamente 120°C a aproximadamente 180°C. De acordo com a presente invenção a produção de HDO a partir do substrato da fórmula I pode ser conduzida em pressões de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig. Em várias modalidades preferidas, a etapa de converter o furfural em 1,2,6-hexanotriol é conduzida em pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 1000 psig e a conversão de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanotriol é conduzida em pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig.

II. Preparação de hexametileno diamina a partir de 1,6-hexanodiol

[00039] A preparação de hexametileno diamina a partir de 1,6-hexanodiol pode ser realizada utilizando procedimentos conhecidos na técnica. Vide, por exemplo, os processos revelados nas patentes US nos. 2.754.330; 3.215.742; 3.268.588 e 3.270.059.

[00040] Ao introduzir elementos da presente invenção na(s) modalidade(s) preferida(s) da mesma, os artigos "um", "uma" pretende estar no singular a menos que o contexto admita de outro modo e "o" e "referido" pretendem significar que há um ou mais dos elementos. Os termos "compreendendo", "inclusivo" e "tendo" não pretendem ser inclusivos e uso de tais termos que podem ser elementos adicionais diferentes dos elementos listados.

[00041] Em vista do acima, será visto que os vários objetivos da invenção são obtidos e outros resultados vantajosos obtidos.

[00042] Como várias alterações poderiam ser feitas nas composições e processos acima sem se afastar do escopo da invenção, pretende-se que toda matéria contida na descrição acima seja interpretada como ilustrativa e não em um sentido limitador.

[00043] Tendo descrito a invenção em detalhe, será evidente que modificações e variações são possíveis sem se afastar do escopo da invenção definido nas reivindicações apenas.

#### EXEMPLOS

[00044] Os seguintes exemplos não limitadores são fornecidos para ilustrar adicionalmente a presente invenção.

[00045] Reações foram realizadas em frascos de vidro de 1 mL em um recipiente pressurizado de acordo com os procedimentos descritos nos exemplos abaixo. Conversão, rendimentos de produto e seletividade foram determinados

utilizando cromatografia de ions com detecção eletroquímica.

Exemplo 1: conversão de hidroximetil furfural em 1,6-hexanodiol

[00046] Amostras de suporte de sílica Cariact Q-10 (Fuji Silysys) foram secas a 60°C. Soluções aquosas adequadamente concentradas de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_24$  foram adicionadas a ~10 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. Os sólidos foram calcinados a 600°C em ar por 3 horas. Subsequentemente, soluções aquosas adequadamente concentradas de  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  foram adicionadas a ~10 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. As amostras foram secas em um forno a 60°C durante a noite sob uma purgação de ar seco. A seguir reduzido a 350°C sob atmosfera de gás de formação (5% H<sub>2</sub> e 95% N<sub>2</sub>) por 3 horas com taxa de elevação de temperatura de 5 °C/min. Os catalisadores finais foram compostos de 3,9% em peso Pt & 1,3% em peso de Mo.

[00047] Esses catalisadores foram testados em relação à redução de hidroximetil furfural utilizando o seguinte protocolo de teste de catalisador. Catalisador (cerca de 8 mg) foi pesado em uma inserção de frasco de vidro seguido por adição de uma solução de hidroximetil furfural aquosa (200  $\mu\text{l}$  de 0.1 M). A inserção de frasco de vidro foi carregada em um reator e o reator foi fechado. A atmosfera no reator foi substituída com hidrogênio e pressurizada a 670 psig em temperatura ambiente. O reator foi aquecido a 160°C e mantido na temperatura respectiva por 300 minutos enquanto frascos foram agitados. Após 300

minutos, a agitação foi parada e o reator foi resfriado a 40°C. Pressão no reator foi então lentamente liberado. A inserção de frasco de vidro foi removida a partir do reator e centrifugada. A solução clara foi diluída com metanol e analisada por cromatografia de gás com detecção de ionização de chama. Os resultados são relatados na tabela 1.

Tabela 1

Entrada	Metais	Suporte	Conver são de HMF (%)	Rendimen to de 1.2,6-HT (%)	Rendimen to de BHMTHF (%)	Rendimen to de 1.6- Hexanodi ol (%), (Seletiv idade %)	Rendimen to de 1.2,6- Hexanotr iol (%), (Seletiv idade %)
1	Pt - Mo	Sílica Cariact	87	12	1	14 (16)	48 (50)

Exemplo 2: conversão de hidroximetil furfural em 1,2,6-hexanotriol

[00048] As amostras de suporte de alumina foram secas a 120°C. Soluções aquosas adequadamente concentradas de  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  foram adicionadas a ~8 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. Os sólidos foram secos a 120°C em ar por 16 horas. Subsequentemente, soluções aquosas adequadamente concentradas de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  ou  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_2$  foram adicionadas a ~8mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. As amostras foram secas em um forno a 120°C durante a noite sob ar. A seguir calcinado a 500°C sob ar por 3 horas com taxa de elevação de temperatura de 30°C/min. Os catalisadores finais foram

compostos de cerca de 4% em peso Pt e várias cargas de M2 (vide a tabela 2).

[00049] Esses catalisadores foram testados em relação à redução de hidroximetil furfural utilizando o seguinte protocolo de teste de catalisador. O catalisador (cerca de 8 mg) foi pesado em uma inserção de frasco de vidro seguido por adição de uma solução de hidroximetil furfural aquosa (250  $\mu$ l de 0.4 M). A inserção de frasco de vidro foi carregada em um reator e o reator foi fechado. A atmosfera no reator foi substituída com hidrogênio e pressurizada a 200 psig em temperatura ambiente. O reator foi aquecido a 120°C e mantido na temperatura respectiva por 300 minutos enquanto os frascos foram agitados. Após 300 minutos, a agitação foi parada e o reator foi resfriado a 40°C. A pressão no reator foi então lentamente liberada. A inserção de frasco de vidro foi removida a partir do reator e centrifugada. A solução clara foi diluída com metanol e analisada por cromatografia a gás com detecção de ionização de chamas. Os resultados são reportados na tabela 2.

Tabela 2:

<b>Entrada</b>	<b>Metais</b>	<b>M2: Pt mol: mol</b>	<b>Suporte</b>	<b>Fornecedor de Suporte</b>	<b>Conversor de HMF (%)</b>	<b>Rendimen to de 1,2,6-HT (%), (Seletiv idade %)</b>
1	Pt - Mo	0.5	Catalox Alumina	Sasol	100	48 (50)
2	Pt - Mo	0.25	Alumina AL 2100	Grace Davison	100	50 (51)
3	Pt - La	1	Catalox Alumina	Sasol	100	51 (50)
4	Pt - Sm	1	Catalox Alumina	Sasol	100	51 (50)

Exemplo 3: conversão de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol

[00050] As amostras de suporte de Zircônia SZ 61143 (Saint-Gobain Norpro) foram calcinadas a 750 - 800°C em ar por 0,5 - 2 horas. Soluções aquosas adequadamente concentradas de Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foram adicionadas a ~10 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. As amostras foram secas em um forno a 60°C durante a noite sob uma purgação de ar seco. A seguir reduzido a 350°C sob atmosfera de gás de formação (5% H<sub>2</sub> e 95% N<sub>2</sub>) por 3 horas com taxa de elevação de temperatura de 5°C/min. Os catalisadores finais foram compostos de cerca de 3,9% em peso de Pt.

[00051] Esses catalisadores foram testados em relação à redução de relação de 1,2,6-hexanotriol utilizando o seguinte protocolo de teste de catalisador. O catalisador (cerca de 10 mg) foi pesado em uma inserção de frasco de vidro seguido por adição de uma solução de 1,2,6-

hexanotriol aquosa (200  $\mu$ l de 0.2 M). A inserção de frasco de vidro foi carregada em um reator e o reator foi fechado. A atmosfera no reator foi substituída com hidrogênio e pressurizada a 670 psig em temperatura ambiente. O reator foi aquecido a 160°C e mantido na temperatura respectiva por 150 minutos enquanto os frascos foram agitados. Após 150 minutos, a agitação foi parada e o reator foi resfriado a 40°C. A pressão no reator foi então lentamente liberada. A inserção de frasco de vidro foi removida a partir do reator e centrifugada. A solução clara foi diluída com metanol e analisada por cromatografia a gás com detecção de ionização de chamas. Os resultados são reportados na tabela 3.

Tabela 3:

Entrada	Metais	Suporte	Tratamento de suporte	Conversão de 1,2,6-Hexanetriol (%)	Rendimento de 1,6-Hexanediol (%), (Seletividade %)
1	Pt	Zircônia	750°C / 2 h	91	61 (68)
2	Pt	Zircônia	800°C / 0.5	95	59 (63)
3	Pt	Zircônia	750°C / 1 h	95	58 (62)

[00052] Exemplo 4: conversão de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol

[00053] Amostras de suporte de sílica Cariact Q-10 (Fuji Silysys) foram secas a 60°C. Soluções aquosas adequadamente concentradas de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  ou  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  foram adicionadas a ~10 mg de sólidos e agitadas para

impregnar os suportes. Os sólidos foram calcinados a 600°C em ar por 3 horas. Subsequentemente, soluções aquosas adequadamente concentradas de  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  foram adicionadas a ~10 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. As amostras foram secas em um forno a 60°C durante a noite sob uma purgação de ar seco. A seguir reduzido a 350°C sob atmosfera de gás de formação (5%  $\text{H}_2$  e 95%  $\text{N}_2$ ) por 3 horas com taxa de elevação de temperatura de 5 °C/min. Os catalisadores finais foram compostos de 3,9% em peso Pt & 0,8% em peso de Mo ou 3,9% em peso de Pt & 1,3% em peso de W.

[00054] Esses catalisadores foram testados em relação à redução de 1,2,6-hexanotriol utilizando o seguinte protocolo de teste de catalisador. Catalisador (cerca de 10 mg) foi pesado em uma inserção de frasco de vidro seguido por adição de uma solução de 1,2-hexanotriol aquosa (200  $\mu\text{l}$  de 0.2 M). A inserção de frasco de vidro foi carregada em um reator e o reator foi fechado. A atmosfera no reator foi substituída com hidrogênio e pressurizada a 670 psig em temperatura ambiente. O reator foi aquecido a 160°C e mantido na temperatura respectiva por 150 minutos enquanto frascos foram agitados. Após 150 minutos, a agitação foi parada e o reator foi resfriado a 40°C. Pressão no reator foi então lentamente liberado. A inserção de frasco de vidro foi removida a partir do reator e centrifugada. A solução clara foi diluída com metanol e analisada por cromatografia de gás com detecção de ionização de chama. Os resultados são relatados na tabela 4.

Tabela 4

<b>Entrada</b>	<b>Metais</b>	<b>Suporte</b>	<b>Conversão de 1,2,6- Hexanotriol (%)</b>	<b>Rendimento de 1,6-Hexanodiol (%) , (Seletividade %)</b>
1	Pt - Mo	Sílica Cariact Q-10	78	55 (69)
2	Pt - W	Sílica Cariact Q-10	36	33 (92)

Exemplo 5: conversão de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol

[00055] Soluções aquosas adequadamente concentradas de  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  e  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  foram individualmente adicionadas a aproximadamente 10 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. A amostra foi seca em um forno a 60°C durante a noite sob uma purgação de ar seco. A amostra seca foi então reduzida a 500°C ou 350°C sob atmosfera de gás de formação (5%  $\text{H}_2$  e 95% de  $\text{N}_2$ ) por 3 horas com taxa de elevação de temperatura de 5°C/min. O catalisador final foi composto de aproximadamente 3,9% em peso de PT e 0,2% em peso de Mo.

[00056] O catalisador foi testado em relação à redução de 1,2,6-hexanotriol sob o seguinte teste de catalisador: catalisador (cerca de 10 mg) foi pesado em uma inserção de frasco de vidro seguido por adição de uma solução de 1,2,6-hexanotriol aquosa (200  $\mu\text{l}$  de 0.2 M). A inserção de frasco de vidro foi carregada em um reator e o reator foi fechado. A atmosfera no reator foi substituída

com hidrogênio e pressurizada a 830 ou 670 psig em temperatura ambiente. O reator foi aquecido a 160°C. A temperatura foi mantida por 5 horas enquanto o frasco foi agitado. Após 5 horas, a agitação parou e o reator foi resfriado a 40°C. Pressão no reator foi então lentamente liberada. A inserção de frasco de vidro foi removida a partir do reator e centrifugada. A solução clara foi diluída com água deionizada, e analisada por cromatografia de íon com detecção eletroquímica. Os resultados são resumidos na tabela 5 abaixo.

Entrada	Metais	Suporte	Fornecedor	Conversão de 1,2,6-Hexanotriol (%)	Rendimento de 1,6-Hexanodiol (%), (Seletividade %)
1	Pt-Mo	Sílica Cariact G-10	Fuji Silysysia	54	42

Tabela 5:

Exemplo 6: conversão de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol

[00057] As amostras de suportes de zeólito (Zeolyst) foram secas a 60°C. Soluções aquosas adequadamente concentradas de  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  foram adicionadas a ~10 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. Os sólidos foram calcinados a 500°C em ar por 3 horas. Subsequentemente, soluções aquosas adequadamente concentradas de  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  foram adicionadas a ~10 mg de sólidos e agitadas para impregnar os suportes. As amostras

foram secas em um forno a 60°C durante a noite sob uma purgação de ar seco. A seguir reduzido a 350°C sob atmosfera de gás de formação (5% de H<sub>2</sub> e 95% N<sub>2</sub>) por 3 horas com taxa de elevação de temperatura de 5°C/min.

[00058] Esses catalisadores foram testados em relação à redução de 1,2,6-hexanotriol utilizando o seguinte protocolo de teste de catalisador. Catalisador (cerca de 10 mg) foi pesado em uma inserção de frasco de vidro seguida por adição de uma solução de 1,2,6-hexanotriol aquosa (200 µl de 0.2 M). A inserção de frasco de vidro foi carregada em um reator e o reator foi fechado. A atmosfera no reator foi substituída com hidrogênio e pressurizada a 670 psig em temperatura ambiente. O reator foi aquecido a 160°C e mantido na temperatura respectiva por 150 minutos enquanto frascos foram agitados. Após 150 minutos, a agitação foi parada e o reator foi resfriado a 40°C. a pressão no reator foi então lentamente liberada. A inserção de frasco de vidro foi removida do reator e centrifugada. A solução clara foi diluída com metanol e analisada por cromatografia a gás com detecção de ionização de chama. Os resultados são resumidos na tabela 6 abaixo.

Tabela 6

Entrada	Metais	M2: Pt mol: mol	Suporte	Conversão de 1,2,6- Hexanotriol (%)	Rendimento de 1,6- Hexanodiol (%), (Seletivida de %)
1	Pt - W	0.33	zeólito	89	49 (60)
2	Pt - W	0.33	zeólito	100	65 (65)

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar hexametileno diamina a partir de uma fonte de carboidrato, o processo sendo **caracterizado pelo** fato de compreender: converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo para produzir 1,6-hexanodiol; e converter pelo menos uma porção do 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina.

2. Processo para preparar hexametileno diamina a partir de uma fonte de carboidrato, o processo sendo **caracterizado pelo** fato de compreender: converter a fonte de carboidrato em um substrato de furfural; e reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir 1,6-hexanodiol.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução heterogêneo compreende Pt.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução heterogêneo compreende ainda pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W e Re.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** fato de que a razão molar de Pt para o pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W e Re é de 20:1 a 1:10.

6. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que o

rendimento de 1,6-hexanodiol é pelo menos aproximadamente 40%.

7. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que o rendimento de 1,6-hexanodiol é pelo menos aproximadamente 50%.

8. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que o rendimento de 1,6-hexanodiol é pelo menos aproximadamente 60%.

9. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que a reação do substrato de furfural com hidrogênio é realizada em uma temperatura na faixa de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C e uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig.

10. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1-9, **caracterizado pelo** fato de que o substrato de furfural é 5-hidroximetil furfural.

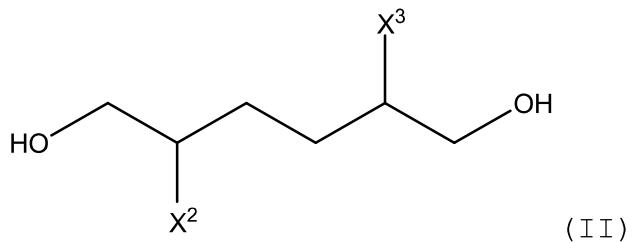
11. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1-10, **caracterizado pelo** fato de que a fonte de carboidrato é glicose, frutose ou uma mistura compreendendo glicose e frutose.

12. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1-11, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução heterogêneo compreende ainda um suporte selecionado do grupo que consiste em zircônias, silícias e zeólitos.

13. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1-12, **caracterizado pelo** fato de que a reação do substrato de furfural com hidrogênio é realizada em uma temperatura na faixa de aproximadamente 100°C a aproximadamente 180°C e uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig.

14. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de hidrogenação compreende Pt e W suportado em zircônia.

15. Processo para preparar um composto da fórmula II



em que cada um de  $X^2$  e  $X^3$  é selecionado do grupo de hidrogênio e hidroxila;

o processo sendo **caracterizado pelo** fato de que compreende: converter uma fonte de carboidrato em um substrato de furfural; e reagir pelo menos uma porção do substrato de furfural com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt para produzir o composto da fórmula II.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução heterogêneo compreende ainda W.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução

heterogêneo compreende ainda pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W e Re.

18. Processo para preparar 1,6-hexanodiol **caracterizado pelo** fato de que compreende reagir 1,2,6-hexanotriol com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução heterogêneo compreende ainda pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W e Re.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado pelo** fato de que a razão molar de Pt para o pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Mo, La, Sm, Y, W e Re é de 20:1 a 1:10.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 20, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução heterogêneo é um catalisador heterogêneo suportado.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado pelo** fato de que o catalisador de redução heterogêneo suportado compreende um suporte de zircônias, sílicas ou zeólitos.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 22, **caracterizado pelo** fato de que 1,2,6-hexanotriol reage com hidrogênio na presença do catalisador de redução heterogêneo em uma temperatura na faixa de aproximadamente 80°C a aproximadamente 200°C e em uma pressão de hidrogênio na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig.

24. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 23, **caracterizado pelo** fato de que o processo compreende ainda obter 1,2,6-hexanotriol por meio de um processo de redução de um substrato de furfural, em que o substrato de furfural reage com hidrogênio na presença do catalisador de redução heterogêneo compreendendo Pt, e em que o catalisador de redução heterogêneo usado para reduzir o substrato de furfural é o mesmo ou um catalisador de redução heterogêneo diferente daquele usado para a reação do 1,2,6-hexanotriol com hidrogênio.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo** fato de que o substrato de furfural é 5-(hidroximetil)furfural.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado pelo** fato de que o 5-(hidroximetil)furfural reage com hidrogênio na presença de um catalisador de redução heterogêneo diferente daquele usado na reação do 1,2,6-hexanotriol com hidrogênio.

27. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 24 a 26, **caracterizado pelo** fato de que o substrato de furfural reage com hidrogênio na presença do catalisador de redução heterogêneo em uma temperatura na faixa de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C e em uma pressão na faixa de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 2000 psig.

28. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, **caracterizado pelo** fato de que o processo é conduzido na presença de um solvente selecionado

a partir do grupo consistindo em água, álcoois, ésteres, éteres, cetonas e misturas dos mesmos.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado pelo** fato de que o solvente é água.

30. Processo para preparar hexametileno diamina **caracterizado pelo** fato de compreender:

preparar 1,6-hexanodiol a partir do processo como definido nas reivindicações 18 a 27; e

converter o 1,6-hexanodiol em hexametileno diamina.