

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 990**

21 Número de solicitud: 201300399

51 Int. Cl.:

C07C 37/54 (2006.01)

C07G 1/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE ADICIÓN A LA PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.04.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.11.2014

61 Número y fecha presentación solicitud principal:

P 201290060 27.01.2010

71 Solicitantes:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)**

**Anusandhan Bhawan, 2, Rafi Marg
New Delhi 110-001 IN**

72 Inventor/es:

**DHEPE, Paresh Laxmikant y
SAHU, Ramakanta**

74 Agente/Representante:

DÍAZ NUÑEZ, Joaquín

54 Título: **Despolimerización lignina usando catalizadores ácidos sólidos**

57 Resumen:

Despolimerización lignina usando catalizadores ácidos sólidos.

La invención proporciona un procedimiento para la despolimerización de lignina en una atmósfera inerte para dar como resultado compuestos monoméricos fenólicos sustituidos. El procedimiento está catalizado por catalizadores ácidos sólidos heterogéneos y se realiza en tratamientos por lotes o continuos.

DESCRIPCIÓN

DESPOLIMERIZACIÓN LIGNINA USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la despolimerización de lignina que utiliza catalizadores ácidos sólidos en ausencia de hidrógeno y en una atmósfera inerte para producir compuestos monoméricos fenólicos sustituidos.

ANTECEDENTES Y TÉCNICA ANTERIOR DE LA INVENCION

10

La Lignina es un compuesto químico complejo más comúnmente obtenido a partir de la madera y uno de los polímeros orgánicos más abundantes en la Tierra. Típicamente, la lignina se deposita en casi todas las plantas vasculares y proporciona rigidez y consistencia a sus paredes celulares. Como un biopolímero, la lignina es excepcional a causa de su heterogeneidad y la falta de estructura primaria definida.

15

La lignina se refiere a un material de la biomasa que es una macromolécula reticulada racémica con masas moleculares por encima de 10.000 U. Es relativamente hidrófoba y aromática en la naturaleza. El grado de polimerización en la naturaleza es difícil de medir, puesto que se fragmenta durante la extracción y la molécula consiste en varios tipos de infraestructuras que parecen repetirse de una manera casual.

20

La estructura polimérica de la lignina está compuesta principalmente de tres unidades de construcción fenilpropanoides: p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano y siringilo propano interconectados por engarces etéricos y carbono a carbono. Generalmente, en las ligninas sin procesar, dos tercios o más de estos engarces sin enlaces de éter, mientras las uniones restantes son enlaces carbono-carbono. Los diferentes tipos de lignina varían significativamente en la proporción entre estos monómeros.

25

- 30 Numerosos esfuerzos en la conversión de lignina en combustibles y aditivos para combustibles de alto valor han incluido una diversidad de procedimientos de procesado de una sola etapa, incluyendo hidrocraqueo, craqueo, hidrogenación, hidrotratamiento, licuación en disolventes donadores de hidrógeno, y similares. Sin embargo, hasta ahora, estos enfoques han logrado un éxito limitado por una variedad de razones. Durante los últimos años, se han iniciado varios estudios para desarrollar procedimientos de dos etapas para fabricar combustibles líquidos y aditivos para combustibles a partir de lignina.

35

Además, existe una amplia bibliografía disponible sobre la despolimerización de lignina. La inmensa mayoría de investigación de lignina en función de la producción de combustible de transporte está hecha para utilizar hidrógeno gaseoso y diferentes catalizadores para eliminar el oxígeno enlazado covalentemente como agua.

5

Pueden hacerse referencias al documento US6214976, en el que el inventor desvela un procedimiento para despolimerizar y/o modificar químicamente compuestos de lignina o de tipo lignina utilizando una solución de cobre y peróxido a una temperatura de menos de 100 °C.

10

Pueden hacerse referencias al documento US5959167, en el que el inventor desvela un procedimiento para convertir la lignina en gasolina reformulada de hidrocarburo, que comprende someter al material de lignina a una despolimerización catalizada por base para producir un producto de lignina despolimerizado que consiste en fenoles alquilados, alcoxifenoles alquilados, en hidrocarburos y en mezclas de los mismos; Además, el producto de lignina despolimerizado se somete a una reacción secuencial de dos pasos de hidroprocesado (HPR) para producir un producto reformulado de gasolina de hidrocarburo.

15

20

Pueden hacerse referencias al documento US6172272, en el que el inventor desvela un procedimiento para convertir lignina en gasolina oxigenada parcialmente reformulada sometiendo el material de lignina a una reacción de despolimerización catalizada por base en presencia de un alcohol supercrítico a 240 °C-270 °C; seguido de reacción selectiva de hidrocrqueo en 340 °C-375 °C, que utiliza catalizadores superácidos (catalizadores modificados con platino) para producir un producto de lignina despolimerizado con alto contenido en oxígeno, compuesto principalmente de fenoles alquilados, alcoxifenoles alquilados y alquilbencenos. En la segunda etapa del procedimiento, el producto de lignina despolimerizado se somete a una reacción de eterificación intensiva con MeOH, en presencia de un catalizador; seguido opcionalmente de una reacción de hidrogenación de anillo parcial para producir un producto de gasolina reformulada, parcialmente oxigenado/eterificado, que incluye una mezcla de éteres sustituidos de fenilo/metilo, cicloalquil metil éteres, alquilbencenos C7-C10, parafinas C6-C10 ramificadas y multiramificadas y cicloalcanos alquilados y polialquilados.

25

30

35

Pueden hacerse referencias al documento US6100385, en el que el inventor desvela un procedimiento de producción de lignin fenol a partir de lignina, que comprende poner en

contacto lignina con un disolvente orgánico donados de hidrógeno, tal como tetralina, lignina fenol aceite de biomasa; convirtiendo la lignina en el lignin fenol de bajo peso molecular, reduciendo la lignina en presencia de un agente de reducción (tal como CO, H₂, H₂S y mezclas de los mismos) y un catalizador preferiblemente a una temperatura de
 5 aproximadamente 300 °C a aproximadamente 550 °C, en el que dicho catalizador contiene óxido de molibdeno y un segundo componente seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de níquel u óxido de cobalto soportado sobre alúmina (neutro, ácido o básico).

10 Pueden hacerse referencias al documento US2008050792, en el que el inventor desvela un procedimiento para la conversión de un material de lignina en un biocombustible, que comprende someter el material de lignina a una reacción de despolimerización catalizada por base a una temperatura de 230 °C-350 °C para producir una lignina parcialmente despolimerizada, que es una mezcla de fenoles, bifenoles, alcoxfenoles y algunos
 15 hidrocarburos monoméricos y oligoméricos; sometiendo la lignina parcialmente despolimerizada a una reacción de estabilización/hidrodeshidroxigenación parcial, en presencia de un catalizador metálico sólido que contiene uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en los metales del Grupo VI y el Grupo VIII de la Tabla periódica y vanadio, y combinaciones de los mismos en un soporte sólido, a una
 20 temperatura de aproximadamente 200 °C a 300 °C, para formar un producto parcialmente hidrodeshidroxigenado; seguido de una etapa de hidropesado para producir biocombustible.

Pueden hacerse referencias al documento WO2009021733, en donde inventor desvela
 25 un procedimiento de conversión de un material de lignina en un producto líquido, en el que el material de lignina se somete a un tratamiento en un medio de reacción de por lo menos un ácido de carboxílico C1-C2, y/o las sales y/o ésteres del mismo; opcionalmente al menos un alcohol y/o agua; opcionalmente un agente de alquilación, y opcionalmente, una sal inorgánica a presión elevada para producir un producto líquido. Dicho
 30 procedimiento se realiza en ausencia de H₂ gaseoso añadido y/o en ausencia de cualquier catalizador añadido a una temperatura de reacción de 320 °C-420 °C.

Pueden hacerse referencias al documento US2010137663, en el que el inventor se refiere a un procedimiento para producir sustancias químicas a partir de lignina que
 35 comprende: combinando lignina con un catalizador de hidrogenación en una atmósfera de hidrógeno, junto con una base seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxidos

metálicos alcalinos, hidróxidos metálicos alcalinotérreos, óxidos metálicos alcalinotérreos, carbonatos metálicos alcalinos, y en mezclas de los mismos; haciendo reaccionar la mezcla en condiciones de proceso de hidrólisis de lignina, a una temperatura entre 250 °C y 450 °C para formar una corriente de productos intermedios que tiene un contenido
5 reducido de oxígeno; y poner en contacto la corriente de productos intermedios con un catalizador de desoxigenación y uno de deshidrogenación, en condiciones de reacción de deshidrogenación, incluyendo inclusive una temperatura de entre 400 °C y 900 °C generando así una corriente de producto que comprende compuestos aromáticos.

10 Estos procedimientos no son ambientalmente benignos y son consumidores de energía. Por tanto, se necesita desarrollar un procedimiento que no utilizará base soluble, funcionará en condiciones de reacción más templadas, y será ambientalmente benigno.

Pueden hacerse referencias al documento US2010137665, en el que el inventor desvela
15 un procedimiento para la producción de hidrocarburos e hidrógeno a partir de lignina, en el que la primera etapa comprende combinar lignina con agua y un catalizador ácido o básico, en presencia o ausencia de atmósfera de hidrógeno, para formar una mezcla de hidrocarburos y oxigenatos ligeros con algo de lignina sin descomponer. Para despolimerización ácida, se prefiere tener una atmósfera de hidrógeno. La segunda etapa
20 implica descomponer los oxigenatos ligeros en hidrógeno y dióxido de carbono, en presencia de un catalizador de descomposición, para formar una segunda corriente intermedio que comprende hidrógeno; seguido de una tercera etapa de combinación del la segunda corriente intermedia con un catalizador de hidrogenación para formar lignina descompuesta, compuestos hidrogenados o parcialmente hidrogenados; poniendo
25 adicionalmente en contacto la tercera corriente con un catalizador de deshidrogenación para formar una corriente que comprende compuestos aromáticos. Este es un procedimiento para producir hidrocarburos de la lignina, sin la adición de una fuente externa de hidrógeno, el procedimiento mismo general el hidrógeno se utiliza en el procedimiento.

30

Sin embargo, todavía existe una necesidad en la técnica de procedimiento mejorado y amable con el medio ambiente para la despolimerización de lignina, que mejorará los inconvenientes de los procedimientos existentes anteriores.

35 **OBJETIVO DE LA INVENCION**

El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la despolimerización de lignina utilizando catalizadores ácidos sólidos.

Otro objetivo de la invención es realizar el procedimiento de despolimerización en ausencia de hidrógeno y en una atmósfera inerte para producir compuestos monoméricos fenólicos sustituidos.

SUMARIO DE LA INVENCION

Por consiguiente, presente invención proporciona un procedimiento de una sola etapa y en un lote para la conversión de lignina en compuestos fenólicos sustituidos utilizando catalizadores ácidos sólidos heterogéneos y comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- i. cargar lignina y el catalizador en la proporción que varía entre 0,1:1 a 1:0,1, en un reactor, seguido de carga de un disolvente;
- ii. enjuagar opcionalmente el reactor con gas inerte o aire;
- iii. ajustar la presión a 1 a 70 bar y la temperatura en el intervalo de 50 a 300 °C del reactor, con agitación;
- iv. elevar la velocidad de agitación a 10 a 2000 rpm después de estabilizar la temperatura necesaria;
- v. realizar la reacción mencionada anteriormente durante un período en el intervalo de de 0,1 a 96 horas para obtener compuestos fenólicos sustituidos.

25

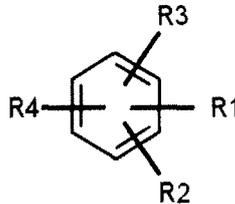
En una realización de la presente invención, el catalizador ácido, sólido y heterogéneo utilizado se selecciona entre el grupo que consiste en zeolita, arcilla, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, óxidos metálicos soportados, óxidos tratados con ácido.

En otra realización de la presente invención el gas inerte utilizado en la etapa (b) se selecciona entre grupo que consiste en nitrógeno, argón, helio e hidrógeno.

En otra realización más de la presente invención, en disolvente utilizado se selecciona entre el grupo que consiste en un disolvente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico en una proporción de 1:99 a 99:1 y dicho disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes, ésteres, hexano, ácidos, tolueno y xileno.

En la otra personificación más de la presente invención, dicho catalizador es reciclable y reutilizable.

En la otra personificación más de la presente invención, se representan compuestos monoméricos fenólicos sustituidos por la fórmula general 1



en la que,

R1 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃;

R2 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH=CH₂, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CHO, -CHOH-CHOH-CH₃, -CHOH-CO-CH₂OH, -C(CH₃)₃; ;

R3 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH=CH₂, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂OH, -CH₂-CH₂OH, -CO-OCH₃-CH₂-COOH, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOH, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -Ph/Ar, -O-Ph/Ar;

R4 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CH₂-CH₃, -CHO, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂OH, -CH₂OH, -CH=CH-OH, -CH=CH-CH₂OH, -CH₂-CO-CH₃, -COOH, -CH₂-COOH, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOH, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -OCH₂R1, -Ph/Ar, -O-Ph/Ar.

20

En otra realización más de la presente invención, dicho procedimiento se realiza en tratamiento por lotes.

En otra realización más de la presente invención, dicho procedimiento se realiza en tratamiento continuo.

En otra realización más de la presente invención, los productos son solubles en cualquiera de las siguientes categorías de disolventes, en forma pura o en mezcla (con diversas proporciones) de las mismas, tales como polares, no polares, próticos polares, apróticos polares, aromáticos, aromáticos sustituidos, hidrocarburos, halogenados, aldehídos, acetonas, alcoholes, éteres, acetatos, volátiles y no volátiles.

En la otra realización más de la presente invención, dependiendo de las condiciones de reacción empleadas después de la reacción y la evaporación de los medios de reacción, la masa final puede obtenerse en forma sólida o como un aceite viscoso.

- 5 En la otra realización más de la presente invención, los productos pueden tener un peso molecular en el intervalo de 100-400, teniendo diversos grupos de sustituyentes.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

- 10 El esquema 1 representa la despolimerización de lignina (un componente de material de ligninocelulósico) utilizando catalizadores ácidos sólidos.

La figura 1 representa los compuestos de monoméricos (**a a p**) obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

15

La figura 2 representa la GCMS de compuestos fenólicos (**a a p y q a a'**) de la fórmula general 1.

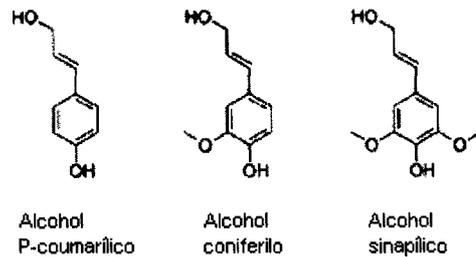
Los valores m/z para los compuestos q a a' son

- | | | |
|----|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | q) (m/z=220,192,178,167 | z) (m/z=341,295,281,221) |
| 20 | r) (m/z=220,149,131,73) | a') (m/z=202,188,179,173,160,149) |
| | s) (m/z=272,256,243,226,212,198,187) | |
| | t) (m/z=280,237,223,149) | |
| | u) (m/z=330,262,177,164) | |
| | w) (m/z=281,264,234,222) | |
| 25 | x) (m/z=296,281,236,221,180) | |
| | y) (m/z=298,255,241,213,199) | |

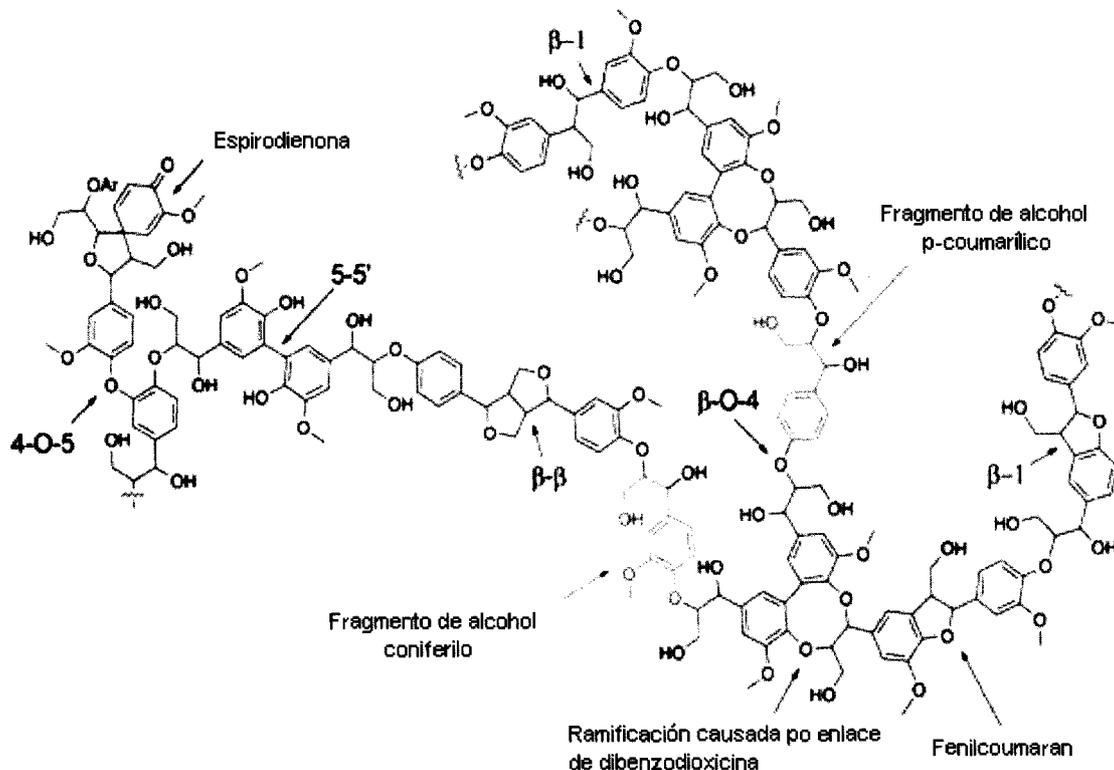
DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

- 30 La lignina es uno de los componentes principales entre los 3 componentes principales de la biomasa ligninocelulósica. Los otros dos componentes son celulosa y hemicelulosas. El principal papel de la lignina en las paredes celulares de las plantas es adherir entre si celulosa y hemicelulosa. Normalmente, el 10-30% en peso (seco) de lignina está presente en la biomasa ligninocelulósica. La lignina es un polímero amorfo de 3 D hecho
- 35 de varias unidades de compuestos aromáticos unidos entre sí. Los anillos aromáticos pueden diversos grupos de sustituyentes, tales como hidroxilo, alcoxi, éter, alquilo, aldehído, acetona, etc. La composición y el peso molecular de la lignina varían de planta

a planta. El porcentaje de lignina en la pared celular varía con el tipo de planta tanto si es un árbol, arbusto, hierba, césped, etc. Los 3 componentes principales de la lignina son como se indican a continuación,



- 5 El peso molecular de la lignina varía generalmente de 300 a 20.000. Sin embargo, también es posible tener ligninas con pesos moleculares más altos, tales como, 70.000 y más. Existen varias clases de engarces en la lignina, como β -O-4, β -5, 5-5, 4-O-5 etc. que representan engarces C-C y C-O, entre ellos, el engarce β -O-4 es dominante, consistiendo en más de la mitad de las estructuras de engarce de la lignina. A
- 10 continuación está una estructura típica de lignina, aunque confirmar la estructura de la lignina aún no se ha derivado.



Es posible aislar la lignina de otros componentes, tales como celulosa y hemicelulosa por varias técnicas de pre-tratamiento o aislamiento. Dependiendo de la técnica por la que se

aísle la lignina, se dan nombres para la lignina. Para, por ejemplo, si la lignina se extrae utilizando un disolvente orgánico (extracción de disolvente), entonces se llama, Organosolv. Si la lignina se extrae usando tratamiento alcalino, entonces se llama, Kraft o lignina alcalina. Hay muchos otros tipos de lignina, tales como, Klason Willstaetter, 5 Pirolítica, lignina dealkaline, etc.

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado de despolimerización de lignina que utiliza catalizadores ácidos sólidos en ausencia de hidrógeno y en una atmósfera inerte para producir compuestos monoméricos fenólicos sustituidos y gases 10 (CO, H₂, CH₄, alcanos, etc.).

El catalizador utilizado en la reacción de despolimerización se selecciona entre zeolitas, las arcillas, óxidos metálicos, óxidos tratados con ácido, etc. . Estos catalizadores trabajan en condiciones de reacción más templadas y también son fáciles de separar de 15 la mezcla de reacción y son reciclables. Típicamente, la reacción se realiza a una temperatura por debajo de 300 °C, preferentemente, en el intervalo de temperaturas de 215 °C a 300 °C.

El catalizador utilizado en la reacción de despolimerización se selecciona entre zeolitas, 20 arcillas, óxidos metálicos, óxidos tratados con ácidos, etc. Estos catalizadores trabajan en condiciones de reacción más templadas por debajo de 270 °C y dicha reacción da como resultado un 65% de rendimiento con casi más del 85% de equilibrio de masas.

La lignina derivada del procedimiento de organosolv, catalizador de ácido sólido, mezcla 25 de agua y disolvente orgánico se carga en un autoclave. De acuerdo con la invención, la proporción de disolvente orgánico con respecto a agua varía entre 0,15:0,85 a 0,85:0,15. El disolvente orgánico se selecciona entre alcoholes, éteres, ésteres, ácidos, aldehídos, acetonas, halogenados y no halogenados que tienen polaridades y constantes dieléctricas diferentes, solos o en combinaciones de los mismos, preferentemente, 30 Tolueno, metanol, etanol, fenol y agua, preferentemente agua.

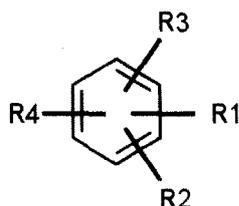
La reacción se realiza típicamente en el intervalo de temperaturas de 215 °C a 300 °C durante un período de tiempo de 5 minutos a 2 horas.

35 La lignina, HUSY (Si/Al = 15) y la mezcla de agua y disolvente orgánico (30 g) se cargaron en un autoclave (reactor por lotes). Después de enjuagar el reactor con gas de

nitrógeno, se cargó nitrógeno a al menos 2 bares. El reactor se calentó a 230 °C bajo la corriente (100 rpm). Después de alcanzar la temperatura deseada de 230 °C se aumentó la agitación hasta 500 rpm. La reacción se detuvo después de 30 minutos. El análisis de la mezcla de reacción se hizo mediante GC, la GC-MS.

- 5 El catalizador sólido que tiene funcionalidad ácida despolimeriza la lignina de la presente invención en compuestos fenólicos con >25% de rendimiento con casi más del 85% de equilibrio de masas. El alto equilibrio de masas obtenido en el procedimiento se debe a la baja pérdida en forma de gas. Los procedimientos conocidos anteriormente finalizan con un equilibrio de masas bajo debido a la degradación de los productos o la formación de
- 10 productos gaseosos. Del análisis de GC-EM se descubre que se obtienen los compuestos fenólicos (intervalos de m/z de 124 a 220) y por consiguiente, se derivan estructuras probables que están de acuerdo con las estructuras presentadas en diferentes sistemas de reacción.
- 15 En el Esquema 1, se presenta la despolimerización de la lignina (un componente de material ligninocelulósico) utilizando catalizadores ácidos sólidos.

Los compuestos fenólicos obtenidos a partir de los procedimientos de la invención comprenden un compuesto de la fórmula general I



20

en la que,

R1 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃

R2 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH=CH₂, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CHO, -CHOH-CHOH-CH₃, -CHOH-CO-CH₂OH, -C(CH₃)₃, .

- 25 R3 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH=CH₂, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂OH, -CH₂-CH₂OH, -CO-OCH₃-CH₂-COOH, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOH, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -Ph/Ar, -O-Ph/Ar.

R4 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CH₂-CH₃,

- 30 -CHO, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂OH, -CH₂OH, -CH=CH-OH, -CH=CH-CH₂OH, -CH₂-CO-CH₃, -COOH, -CH₂-COOH, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOH, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -OCH₂R1, -Ph/Ar, -O-Ph/Ar.

Las cadenas de alquilo, aldehídos, ácidos, grupos hidroxilo se unen al anillo o a los sustituyentes en combinaciones diferentes. Las realizaciones preferidas de los productos fenólicos mediante el procedimiento de la invención son como se representan en la figura 1.

5 El procedimiento de la invención se realiza en tratamiento por lotes.

El procedimiento de la invención se realiza en modo continuo en un reactor de lecho fijo. La lignina disuelta en agua o disolventes orgánicos del grupo de alcoholes, éteres, ésteres, ácidos, aldehídos, cetonas, halogenados y no halogenados que tienen polaridades y constantes dieléctricas diferentes se utiliza como alimentación. Los disolventes utilizados pueden estar en pura forma o como mezcla de disolventes diferentes con proporciones variables. La concentración de alimentación puede ser de 0,5 a 50%. El catalizador puede cargarse en cualquiera de las formas, como polvo, cuentas, partículas moldeadas, extruídas, etc. o en forma pura o mezclado con material inerte. El tiempo de contacto de la alimentación puede variar de 0,1 segundos a pocos minutos (<10 min). Las temperaturas utilizadas en este estudio pueden ser >50 °C y <500 °C. Las reacciones pueden realizarse a presión atmosférica o en el intervalo de presiones de 1-200 bar. El análisis de la mezcla de reacción puede hacerse en línea o desconectado.

20 Podrían usarse compuestos fenólicos obtenidos después de la despolimerización de la lignina como tales, o como material de partida para sintetizar otras sustancias químicas, o pueden convertirse adicionalmente en sustancias químicas que pueden usarse como aditivo para combustibles.

25 Además, el conocimiento de la conversión de hemicelulosa y celulosa que utiliza catalizadores sólidos ya disponible, más el conocimiento sobre la despolimerización de lignina es beneficioso en el desarrollo de un procedimiento, en el que los materiales ligninocelulósicos totales (celulosa, hemicelulosa y lignina) podrían convertirse en sustancias químicas.

30

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dan a modo ilustración, por lo tanto no debe interpretarse que limitan el alcance de la invención.

35 **Ejemplo 1**

Ejemplo general

- En un autoclave (reactor de serie) se cargaron lignina (0,5 g), HUSY (Si/Al = 15) (0,5 g) y un mezcla de agua y disolvente orgánico (30 g). Después de enjuagar el reactor con gas de nitrógeno 3 veces, se cargó nitrógeno (7 bar). El reactor se calentó a 230 °C con agitación (100 rpm). Después de alcanzar la temperatura deseada de 230 °C se aumentó la agitación hasta 500 rpm. La reacción se detuvo después de 30 minutos. El análisis de la mezcla de reacción se hizo mediante GC, la GC-MS. La lignina utilizada en estos ejemplos fue organosolv o dealkaline.
- 10 Rendimiento: >25%
Equilibrio de masas: >90%

Ejemplo 2

- 15 **Efecto de la temperatura y tiempo de reacción en reacción de despolimerización;**

Se empleó el catalizador HUSY (Si/Al = 15) se ha descrito en el ejemplo 1 para la reacción de despolimerización de lignina. El efecto de la temperatura de reacción y el tiempo de reacción en la reacción de despolimerización se demuestran por los resultados presentados en la Tabla 1.

20

Tabla 1: Resultados en la despolimerización de lignina

Exp er. Nº	Catalizador	Temp., °C	Tiempo, min	conv. de lignina., %	Rendimien to del producto, %	Equilibrio de masas, %
1	HUSY (Si/Al = 15)	215	30	22	24	95
2	HUSY (Si/Al = 15)	230	30	35	25	94
3	--	230	30	21	8	86
4	HUSY (Si/Al = 15)	230	70	43	31	94
5	HUSY (Si/Al = 15)	250	30	34	35	95

6	--	250	30	22	10	85
7	HUSY (Si/Al = 15)	250	70	47	27	89

Lignina, 0,5 G; HUSY (Si/Al = 15), 0,5 G; MeOH + H₂O = 25+ (base de peso); N₂, 7 bar@ 25 °C

5 Ejemplo 3

Efecto del Catalizador en la despolimerización de lignina

La tabla 2 representa diferentes catalizadores utilizados en la reacción de despolimerización de acuerdo con la invención. La temperatura de reacción y el tiempo de reacción fueron los mismos, 250 °C y 70 minutos respectivamente, para todos los experimentos realizados.

Tabla 2: Efecto del Catalizador en la despolimerización de de lignina

Exper. N°	Catalizador	conv. de lignina., %	Rendimiento del producto, %	Equilibrio de masas, %
1	HUSY (Si/Al = 15)	47	27	89
2	Arcilla, K10	40	16	88
3	SO ₄ /ZrO ₂	52	22	85
4	Nb ₂ O ₅	38	23	93

15

Lignina, 0,5 g; Catalizador, 0,5 g; MeOH+H₂O = 25+5 (base de peso); presión de N₂, 7 bar@ 25 °C

Ejemplo 4

20

Efecto la presión en la despolimerización de de lignina

El catalizador HUSY (Si/Al = 15) como se ha descrito en el ejemplo 1 se empleó para la reacción de despolimerización de lignina durante 30 minutos para observar el efecto de la presión en la reacción de despolimerización de lignina. Los resultados observados se

25

presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Efecto la presión en la despolimerización de de lignina

Exper. N°	Presión, la bar	conv. de lignina., %	Rendimie nto del producto, %	Equilibrio de masas, %
1	7	30	22	96
2	1	44	37	96

- 5 Lignina, 0,5 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,5 g; MeOH+H₂O = 15+15 (base de peso);
Temperatura, 250 °C

Ejemplo 5

10 Efecto de gases diferentes en la despolimerización de lignina

La Tabla 4 representa los resultados de experimentos realizados empleando diferentes gases, tales como N₂ y H₂ en la reacción de despolimerización de lignina durante 70 minutos empleando HUSY (Si/Al = 15) como catalizador.

15

Tabla 4: Efecto de gases diferentes en la despolimerización de lignina

Exper. N°	Presión, bar	conv. de lignina., %	Rendimie nto del producto, %	Equilibrio de masas, %
1	N ₂ , 7	47	27	90
2	H ₂ , 7	52	17	82

Lignina, 0,5 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,5 g; MeOH+H₂O = 25+5 (base de peso);
Temperatura, 250 °C

20

Ejemplo 6

Efecto de proporción diferentes disolventes en la despolimerización de lignina

El Catalizador HUSY (Si/Al = 15) como se ha descrito en el ejemplo 1 con diversas proporciones de disolvente del mismo disolvente se emplearon en la reacción de despolimerización de lignina durante 30 minutos. Los resultados de los experimentos se representan en la Tabla 5.

5

Tabla 5: Efecto de proporción de disolvente en la despolimerización de lignina

Exper. N°	MeOH+H2O (peso+ peso)	conv. de lignina., %	Rendimie nto del producto, %	Equilibrio de masas, %
1	25+5	34	35	96
2	15+15	30	32	96
3	5+25	Se observó masa pegajosa		

Lignina, 0,5 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,5 g; Presión de N2 , 7 bar @TA; Temperatura, 250 °C

10

Ejemplo 7

Efecto de diferentes disolventes en la despolimerización de lignina

15 La tabla 6 representa diferentes experimentos realizados en presencia de diferentes disolventes en la reacción de despolimerización de lignina de acuerdo con la invención, empleando HUSY (Si/Al = 15) como catalizador.

Tabla 6: Efecto de diferentes disolventes en la despolimerización de lignina

20

Expe r. N°	Disolvente Base de peso	Tiemp o, min	conv. de lignina., %	Rendimi ento del producto , %	Equilibrio de masas, %
1	MeOH+H2O = 25+5	30	34	35	91
2	Fenol+ H2O = 7+30	Muestra formación de productos.			
3	H2O (100%)	Muestra formación de productos.			
4	EtOH+H2O = 25+5	30	25	20	85

5	Tolueno	30	23	10	87
---	---------	----	----	----	----

Lignina, 0,5 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,5 g; Presión de N₂ , 7 bar @TA; Temperatura, 250 °C

Ejemplo 8: El efecto del catalizador en la despolimerización de lignina de dealkaline

5

La tabla 7 representa diferentes experimentos realizados en presencia de diferentes catalizador es en la reacción de despolimerización de lignina (dealkaline)*

Exper. N°	Catalizador	Conversión de lignina, %	Rendimiento del producto, % [#]	Equilibrio de masas, %
1.	HZSM-5	84	50	91
2.	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	85	26	81
3.	MoO ₃ /SiO ₂	90	28	91
4.	Ga ₂ O ₃ /SiO ₂	45	15	92
5	WO ₃ /SiO ₂	90	55	85
6	SO ₄ /ZrO ₂	76	15	87
7	Nb ₂ O ₅	68	18	89
8	K10 (arcilla)	56	09	84

10 * Lignina, 0,5 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,5 g; Presión de N₂, 7 bar @TA; Temperatura, 250 °C. [#]Productos monoméricos y poliméricos solubles en agua/disolventes orgánicos.

EJEMPLO 9: El efecto del tiempo en la despolimerización de lignina de dealkaline

15 Tabla 8. El efecto de la temperatura de reacción y el tiempo de reacción en la reacción de despolimerización se demuestra mediante los resultados presentados en la Tabla 8 usando SiO₂-Al₂O₃ como catalizador*.

Exper. N°	Tiempo (min)	Conversión de lignina %	Rendimiento del producto, % [#]	Equilibrio de masas, %
1.	30	85	26	80
2.	60	85	41	86

3.	90	92	50	84
4	120	95	70	85

Lignina, 0,5 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,5 g; Presión de N₂, 7 bar @TA; Temperatura, 250 °C.

*Productos monoméricos y poliméricos solubles en agua/disolventes orgánicos.

5 EJEMPLO 10: Reciclabilidad del catalizador

Se ensayó la reciclabilidad del catalizador y se descubrió que con catalizador de SiO₂-Al₂O₃ en presencia de un sistema de metanol-agua a 250 °C y en de 30 min, en la primera reacción, se obtuvo un rendimiento de productos de 26%. Después de recuperar el catalizador de reacción y usarse para la siguiente reacción, y en condiciones de reacción similares, se observó un rendimiento de productos de 24%.

VENTAJAS DE LA INVENCION

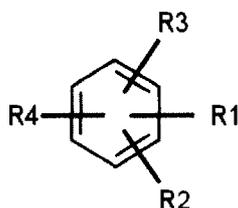
1. Los productos obtenidos son productos de valor añadido, útiles como tales o como aditivos para combustibles
2. El proceso puede realizarse en tanto en serie como en modos continuos.
3. Los catalizadores ácidos heterogéneos se usados sin corrosión.
4. Los catalizadores son fácilmente separables de la mezcla de reacción.
5. Proceso más seguro realizado en atmósfera inerte.

25

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de una sola etapa y en un lote para la conversión de lignina en compuestos fenólicos sustituidos utilizando catalizadores ácidos sólidos heterogéneos y comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5
- i. Cargar la lignina y el catalizador en la proporción que varía entre 0,1:1 a 1:0,1, en un reactor, seguido de la carga de un disolvente;
 - ii. enjuagar opcionalmente el reactor con gas inerte o aire;
 - iii. ajustar la presión a 1 a 70 bar y la temperatura en el intervalo de 50 a 300
 - 10 °C del reactor, con agitación;
 - iv. elevar la velocidad de agitación a 10 a 2000 rpm después de estabilizar la temperatura necesaria;
 - v. realizar la reacción mencionada anteriormente durante un período en el intervalo de de 0,1 a 96 horas para obtener compuestos fenólicos
 - 15 sustituidos.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido sólido heterogéneo usado se selecciona entre el grupo que consiste en zeolita, arcillas, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, óxidos metálicos soportados, óxidos tratados con ácido.
- 20
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas inerte usado en la etapa (b) se selecciona entre el grupo que consiste en nitrógeno, argón, helio e hidrógeno.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente utilizado se selecciona entre el grupo que consiste en un disolvente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico en una proporción de 1:99 a 99:1 y dicho disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes, ésteres, hexano, ácidos, tolueno y xileno.
- 25
5. El procedimiento de acuerdo con al reivindicación 1, en el que dicho catalizador es reciclable y reutilizable.
- 30
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se representan compuestos monoméricos fenólicos sustituidos por la fórmula general 1



en la que,

R1 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃;

R2 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH=CH₂, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CHO, -CHOH-CHOH-CH₃, -CHOH-CO-CH₂OH, -C(CH₃)₃; ;

5

R3 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH=CH₂, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CHO, -CH₂-CO-CH₃, -CH₂OH, -CH₂-CH₂OH, -CO-OCH₃-CH₂-COOH, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOH, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -Ph/Ar, -O-Ph/Ar;

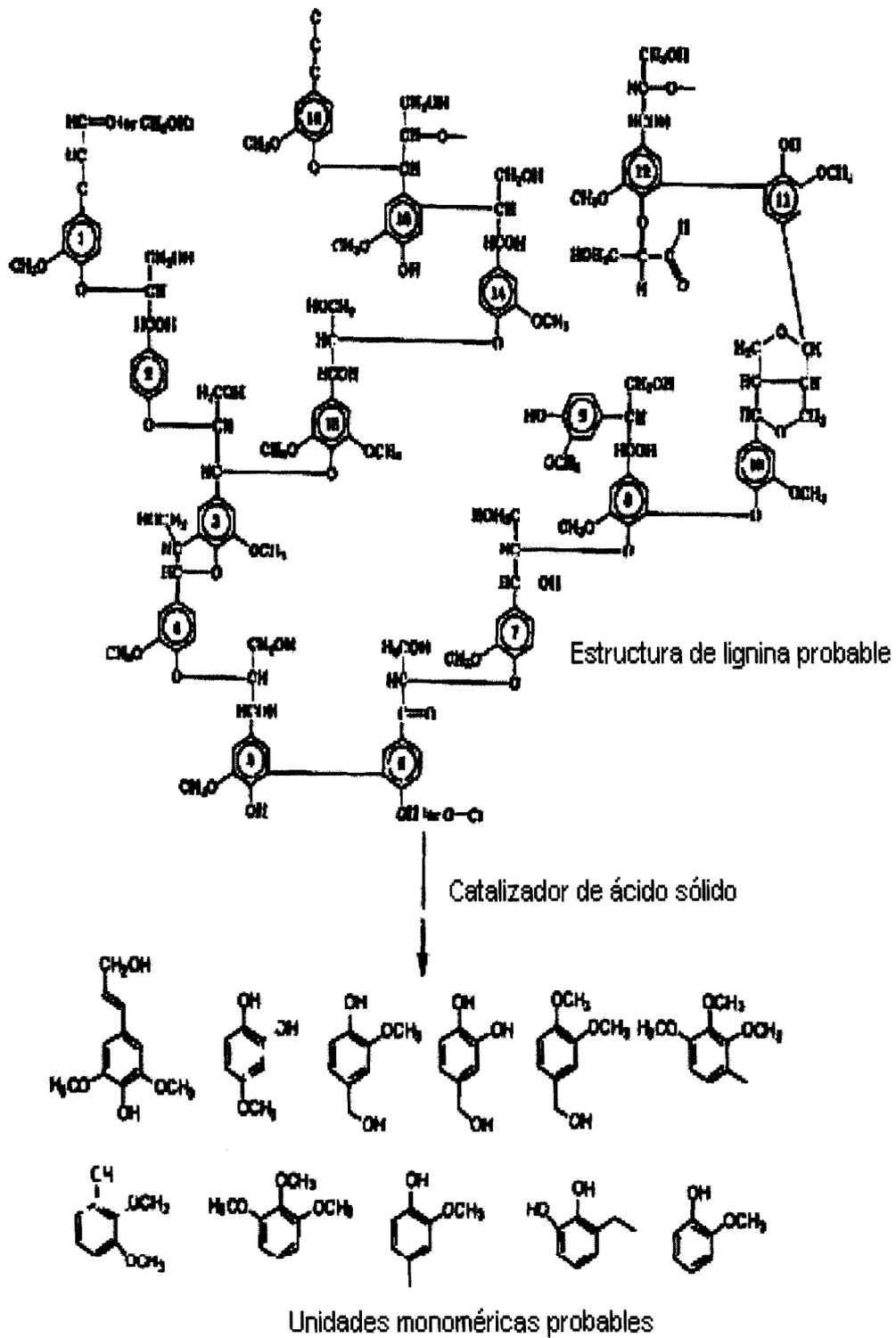
10

R4 = -H, -OH, -OCH₃, -OCH₂-CH₃, -CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CO-CH₃, -CH₂-CH₃, -CHO, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂OH, -CH₂OH, -CH=CH-OH, -CH=CH-CH₂OH, -CH₂-CO-CH₃, -COOH, -CH₂-COOH, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOH, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -OCH₂R1, -Ph/Ar, -O-Ph/Ar.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento se realiza en tratamiento por lotes.

15

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento se realiza en tratamiento continuo.



Esquema 1

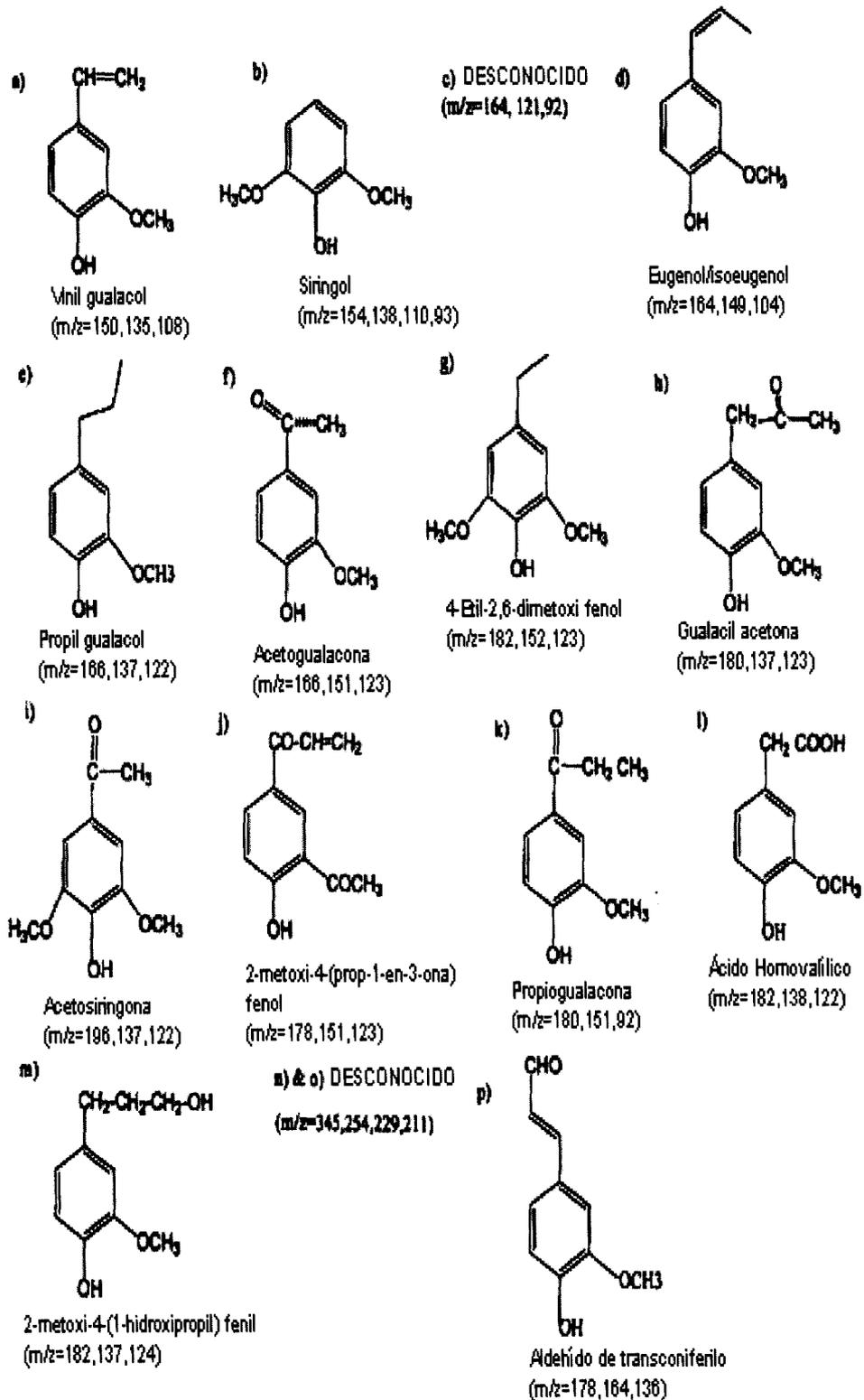


Figura 1

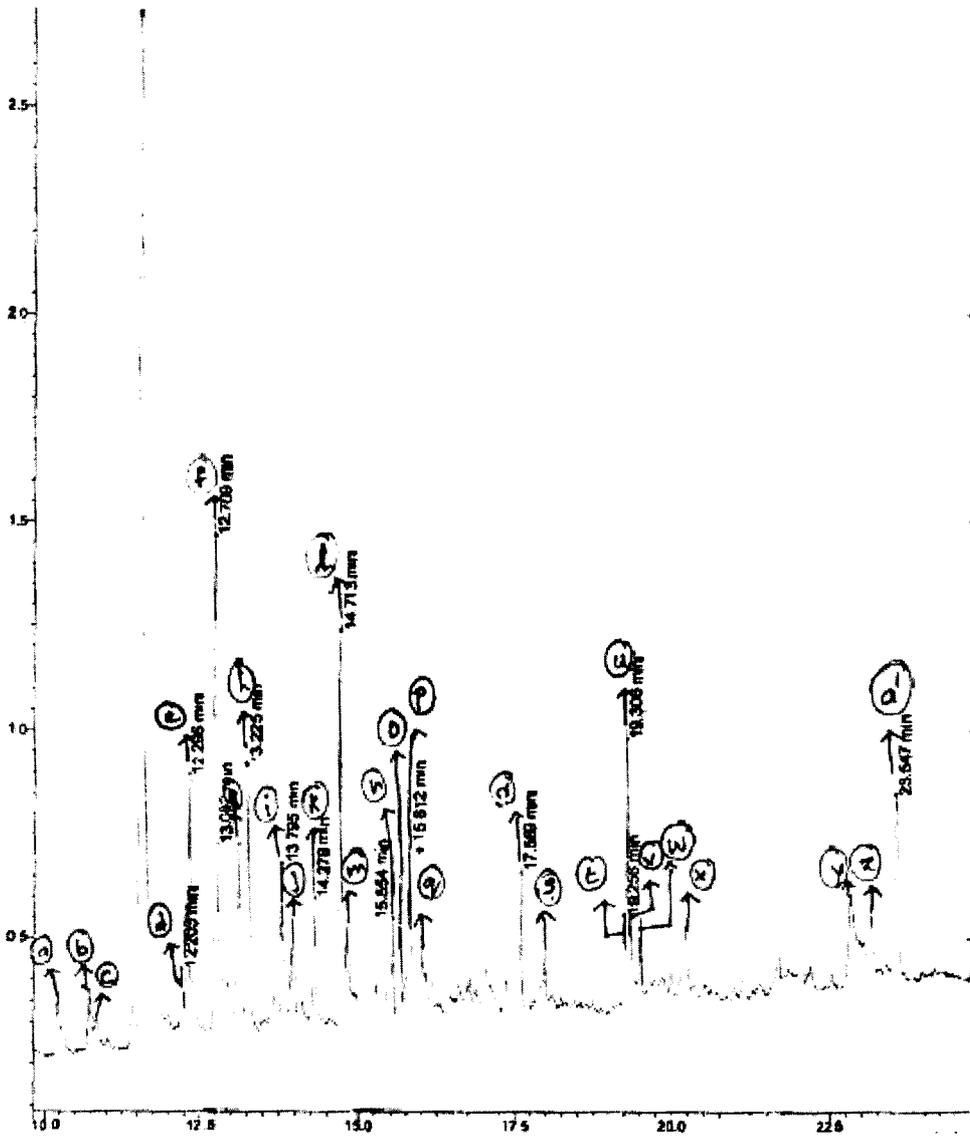


Figura 2



- ②¹ N.º solicitud: 201300399
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 30.04.2013
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C07C37/54** (2006.01)
C07G1/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2012174429 A1 (CHEMTEX ITALIA) 20.12.2012, ejemplo 5; página 2, líneas 1-28.	1-8
A	CN 102173980 B (UNIV SOUTH CHINA TECH) 13.11.2013, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-8
A	MASUDA et al. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. Fuel Processing Technology, abril 2013, Vol. 108, páginas 69-75, página 70.	1-8
A	ZHOU et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. Chem Soc.Rev., Vol. 40, 2011, páginas 5588-5617, tablas 2-3, páginas 5594,5597.	1-8
A	JP 2012102297 A (IDEMITSU KOSAN CO) 31.05.2012, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-8
A	SAHU et al. A One-Pot Method for the Selective Conversion of Hemicellulose from Crop Waste into C5 Sugars and Furfural by Using Solid Acid Catalysts. ChemSusChem, Vol. 5, 2012, páginas 751-761, resumen.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.07.2014

Examinador
A. Rúa Aguete

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C13K, C07C, C07G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, XPESP2, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.07.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2012174429 A1 (CHEMTEX ITALIA)	20.12.2012
D02	CN 102173980 B (UNIV SOUTH CHINA TECH)	13.11.2013
D03	MASUDA et al. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. Fuel Processing Technology, Vol. 108, páginas 69-75, página 70.	2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento en una sola etapa y en un lote para la conversión de lignina en compuestos fenólicos sustituidos utilizando catalizadores ácidos sólidos introduciendo la lignina, el catalizador y un disolvente en un reactor con agitación, ajustando la presión a 1-70 bar y la temperatura a 50-300°C.

El documento D1 divulga un procedimiento para la conversión de lignina en compuestos fenólicos introduciendo en un reactor con agitación una corriente de lignina pretratada, agua y una mezcla de dos catalizadores, un catalizador metálico y un catalizador ácido sólido. El reactor es entonces presurizado inicialmente con nitrógeno a 15 bares y posteriormente con hidrógeno y la temperatura de reacción se mantiene entre 240°C y 375°C. (Ver Reiv. 10 y 15).

El documento D2 divulga un procedimiento para la conversión de lignina en compuestos fenólicos sustituidos utilizando catalizadores ácidos sólidos introduciendo lignina en un reactor y añadiendo un catalizador ácido sólido, un disolvente donador de hidrógeno y un medio de reacción orgánico. Se calienta el reactor a una temperatura comprendida entre 180°C y 240°C y se añade una mezcla de agua y dioxano. Después de unas operaciones de agitación y separación se obtienen los compuestos fenólicos producto. (Ver resumen WPI).

El documento D3 divulga un procedimiento para la conversión de lignina en compuestos fenólicos en dos etapas de reacción, una primera etapa de despolimerización de la lignina con un catalizador ácido sólido y un disolvente en un reactor y una segunda etapa de craqueo catalítico para la obtención de los compuestos fenólicos. (Ver resumen).

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento para la conversión de lignina en compuestos fenólicos sustituidos que tenga lugar en una sola etapa y un solo paso, introduciendo únicamente en el reactor la lignina, un disolvente y un catalizador ácido sólido.

Por lo tanto la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 8 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).