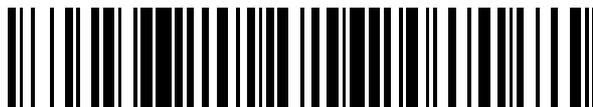


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 143**

21 Número de solicitud: 201630455

51 Int. Cl.:

**B01J 23/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**C07G 1/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**12.04.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.11.2017**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2017/070233**

71 Solicitantes:

**ABENGOA RESEARCH, S.L. (100.0%)  
C/ Energía Solar, 1 Campus Palmas Altas  
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**FARIA ALBANESE, Jimmy Alexander;  
RUIZ RAMIRO, María Pilar;  
LECEA ROMERA, Mercedes y  
GÓMEZ MONEDERO, Beatriz**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Proceso catalítico para la despolimerización de lignina**

57 Resumen:

Proceso catalítico para la despolimerización de lignina.

La invención hace referencia a un proceso catalítico para la despolimerización de lignina, que emplea un catalizador consistente en un metal de transición y un soporte seleccionado de la lista consistente en nanopartículas de óxidos metálicos, una estructura unidimensional y nanopartículas de óxidos metálicos soportadas en una estructura unidimensional. Además, la invención hace referencia a dicho catalizador y el uso de dicho catalizador para la despolimerización de lignina.

ES 2 642 143 A1

**Proceso catalítico para la despolimerización de lignina**

**DESCRIPCIÓN**

5 La invención se refiere a un proceso catalítico para la despolimerización de lignina, mediante el uso de un catalizador que consiste en un metal de transición y un soporte seleccionado de entre los de la lista que consistente en nanopartículas basadas en óxidos metálicos, una estructura unidimensional y nanopartículas basadas en óxidos metálicos y soportadas en una estructura unidimensional. Además la invención se  
10 refiere a dicho catalizador y el uso del mismo para la despolimerización de lignina.

**ESTADO DEL ARTE**

15 La lignina es uno de los principales componentes de todas las plantas vasculares y el segundo polímero natural más abundante. La lignina puede ser procesada mediante rutas biológicas, termoquímicas o catalíticas.

20 Las principales desventajas de la conversión biológica son las lentas cinéticas de los procesos metabólicos y la complejidad de operación del proceso, ya que las condiciones de reacción deben ser cuidadosamente controladas para evitar la inactivación de los microorganismos. Por otro lado, en las rutas termoquímicas, la energía térmica se emplea para despolimerizar la estructura de la lignina en gases ligeros, líquidos y sólidos, para su posterior uso en la producción de combustibles y energía. Desafortunadamente, estos procesos implican reacciones mediante radicales  
25 libres, lo cual hace que controlar la selectividad del proceso de despolimerización sea complicado. Por el contrario, la despolimerización química ofrece altas velocidades de conversión, mayor selectividad, operación robusta y una más fácil escalabilidad. Este proceso de mejora puede realizarse en un proceso en cascada, en el cual es posible purificar, despolimerizar y convertir los fragmentos de lignina en combustibles y otros  
30 productos químicos.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

35 La presente invención divulga una ruta catalítica que consigue despolimerizar lignina rompiendo selectivamente enlaces específicos a elevadas velocidades y genera oligómeros y monómeros, los cuales pueden ser separados para producir compuestos

aromáticos o transformados en combustibles y compuesto intermediarios para síntesis de productos químicos.

5 Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la despolimerización de lignina, donde el proceso comprende al menos una etapa a) de contacto de una corriente lignínica con un catalizador que consiste en un metal de transición soportado,

donde el soporte seleccionado de la lista que consiste en:

- nanopartículas de óxidos metálicos
- 10 • una estructura unidimensional y
- nanopartículas de óxidos metálicos soportadas en una estructura unidimensional

y la dicha etapa se lleva a cabo en la presencia de

- un agente reductor; y
- 15 • un disolvente seleccionado de la lista que consiste en agua, etanol, metanol, propanol, butanol, decalina, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, gasolina, diésel y combinaciones de los mismos.

20 El término "corriente lignínica" se refiere aquí a una corriente que comprende lignina. Por ejemplo, esta corriente lignina se obtiene de las vinazas de procesos de producción de etanol celulósico.

25 En una realización preferida, el metal de transición es seleccionado de la lista que consistente en Sn, Ga, Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au y combinación de los mismos. Preferentemente, el metal de transición es seleccionado de la lista que consistente en Ni, Ru, Pd, Fe, Mo, Co, Cu, Fe y combinación de los mismos. Más preferentemente, el metal de transición se selecciona entre Ru, Ni, y una combinación de los mismos.

30 En otra realización preferida, el metal de transición se encuentra en la forma de un agregado metálico con un tamaño de partícula entre 1 y 100 nm, preferentemente entre 2 y 50 nm, cuya composición se ha mencionado arriba.

35 Una realización adicional de la presente invención se refiere un proceso para la despolimerización de lignina, donde las nanopartículas de óxido metálico son

seleccionadas de la lista que consiste en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  y combinación de los mismos. Preferentemente, las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y combinación de los mismos. Más preferentemente, las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y combinación de los mismos.

El término "estructura unidimensional" se refiere aquí a filamentos, alambres, fibras, pelos, varillas, cintas y tubos cuyas dimensiones laterales se encuentran dentro del rango de los 50 a 5000 nm.

En una realización preferente, la estructura unidimensional es seleccionada de la lista que consiste en nanotubos de C, nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , nanotubos de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , nanotubos de  $\text{MnO}_2$ , nanotubos de  $\text{ZrO}_2$ , fibras de carbono, láminas de grafeno y combinación de los mismos.

Preferentemente, la estructura unidimensional de carbón es nanotubos de C, esto es, nanotubos de carbono. Más preferentemente, los nanotubos de carbón tiene una relación de aspecto longitud:diámetro (L/D) entre 5 y 2000 y longitudes comprendidas entre los 50 y los 5000 nm.

En una realización preferente, la estructura unidimensional comprende nanopartículas magnéticas en su superficie.

Preferentemente las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de óxidos de Fe (III) como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiOFe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuOFe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgOFe}_2\text{O}_3$  y combinación de los mismos; estas nanopartículas magnéticas facilitan la extracción y separación del catalizador de la mezcla de reacción después de reacción, mediante el uso de una unidad de separación electromagnética.

En una realización preferente, el porcentaje en peso de las nanopartículas magnéticas de óxidos de Fe (III) en la estructura unidimensional se encuentra en el rango del 5 al 60 % en masa. Preferentemente, el porcentaje en peso de las nanopartículas magnéticas de óxidos de Fe (III) en la estructura unidimensional se encuentra se encuentra entre 10 % y 50 %, y más preferentemente entre el 20 % y el 40 %.

Como se menciona arriba, la etapa a) del proceso de despolimerización de lignina se realiza en presencia de

- un agente reductor; y
- un disolvente seleccionado de la lista que consiste en agua, etanol, metanol, propanol, butanol, decalina, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, gasolina, diésel y combinaciones de los mismos.

En una realización preferente, el agente reductor es seleccionado de la lista que consiste en hidrógeno, ácido fórmico, etanol, metanol y combinaciones de los mismos.

En otra realización preferente, la etapa a) se realiza a presiones comprendidas entre 10 bar y 100 bar y temperaturas entre 150 °C y 400 °C.

Preferentemente, la etapa a) se realiza a presiones comprendidas entre 10 bar y 70 bar, preferentemente a presiones entre 30 bar y 60 bar y, más preferentemente entre 40 bar y 60 bar.

Preferentemente, la etapa a) se realiza a temperaturas entre 150 °C y 300 °C, preferentemente a temperaturas entre 150 °C y 250 °C, y más preferentemente entre 180 °C y 200 °C.

Una realización adicional de la presente invención aporta un proceso para la despolimerización de lignina, donde la corriente lignínica previamente empleada en la etapa a) ha sido previamente purificada.

En otra realización preferente, el pH de la corriente lignínica de la etapa a) se encuentra entre 4 y 8, preferentemente entre 4 y 6.

Además, otra realización preferente de la presente invención se refiere al anterior proceso que además comprende una etapa b) de recuperación del catalizador. Preferentemente, la recuperación del catalizador se realiza mediante filtrado, por ejemplo usando un hidrociclón o un filtro de partículas. En una realización adicional, la etapa b) va seguida de una etapa b') que comprende la recuperación del catalizador mediante la aplicación de un campo magnético entre 0.1 Teslas y 5 Teslas, dicho catalizador comprende una estructura unidimensional que comprende nanopartículas

magnéticas en su superficie. Por ejemplo, se puede utilizar un ciclón electromagnético.

5 En otra realización preferida, el proceso mencionado comprende además una etapa c) de purificación de la corriente obtenida en la etapa b) o en la etapa b') mediante la separación de una corriente que consisten en un disolvente y una corriente lignínica no despolimerizada de una corriente que consiste en compuestos aromáticos derivados de la lignina. Por ejemplo esta separación es una destilación de la corriente obtenida en la etapa b) o en la etapa b').

10

Otro aspecto de la presente invención se refiere al proceso de obtención de etanol y/o butanol que comprende

- etapas a) a c) de la despolimerización de lignina según el proceso descrito arriba; y
- 15 • una etapa d) de contacto entre microorganismos genéticamente modificados y los compuestos aromáticos derivados de la lignina obtenidos durante la etapa c).

20 Preferentemente, los microorganismos genéticamente modificados se seleccionan de la lista que consiste en hongos basidiomycetes, chrysosporium phanerochaete, y streptomyces spp.

25 Un tercer aspecto de la invención se refiere a un catalizador que consiste en un metal de transición y un soporte, donde el soporte está formado por nanopartículas de óxidos metálicos soportados en una estructura unidimensional.

30 En una realización preferida, el metal de transición se elige la una lista que consist en Sn, Ga, Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au y combinación de los mismos. Preferentemente, el metal de transición se selecciona de la lista que consiste en Ni, Ru, Pd, Fe, Mo, Co, Cu, Fe y combinación de los mismos. Más preferentemente, el metal de transición se selecciona entre Ru, Ni and y combinación de los mismos.

35 En otra realización preferida, el metal de transición se encuentra en la forma de un agregado metálico con un tamaño de partícula entre 1 y 100 nm, preferentemente

entre 2 y 50 nm, y más preferentemente entre 2 y 5 nm, cuya composición se menciona arriba.

Una realización adicional del catalizador hace referencia a nanopartículas de óxidos metálicos seleccionados de la lista que consiste en SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>,  
5 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CoO, ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CdO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  
WO<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O y combinación de los mismos. Preferentemente, las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en TiO<sub>2</sub>,  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y combinación de los mismos. Más preferentemente,  
10 las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en TiO<sub>2</sub>,  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y combinación de los mismos.

Otra realización del catalizador hace referencia a una estructura unidimensional, seleccionada de la lista que consiste en nanotubos de C, nanotubos de TiO<sub>2</sub>,  
15 nanotubos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nanotubos de MnO<sub>2</sub>, nanotubos of ZrO<sub>2</sub>, fibras de carbono, láminas de grafeno y combinación de los mismos.

Preferentemente, la estructura unidimensional son nanotubos de carbono. Más preferentemente, los nanotubos de carbono tienen una relación de aspecto longitud:  
20 diámetro (L/D) de entre 5 y 2000 con longitudes entre 50 nm y 5000 nm.

En una realización preferente, la estructura unidimensional comprende nanopartículas magnéticas en su superficie. Preferentemente las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de óxidos magnéticos de Fe (III) como por ejemplo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
25 CuOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una combinación de las mismas.

En una realización preferente, el porcentaje en peso de las nanopartículas magnéticas de óxidos de Fe (III) en la estructura unidimensional varían entre un 5 y un 60 %. Preferentemente, el porcentaje en peso de las nanopartículas de óxidos de Fe (III) en  
30 la estructura unidimensional varía entre el 10 y el 50 %, más preferentemente entre el 20 y el 40 %.

El último aspecto de la invención está relacionado con el uso del catalizador mencionado arriba para la despolimerización de lignina.

35

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que comúnmente es entendido por un experto habitual en la materia a la que pertenece la presente invención. Procedimientos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en el presente documento pueden usarse en la práctica de la presente invención. En toda la descripción y reivindicaciones, la palabra “comprende” y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetivos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1 Esquema del proceso en cascada para el aislamiento, purificación y despolimerización de corrientes lignínicas empleando catalizadores heterogéneos.

FIG. 2 Esquema del proceso en cascada para el aislamiento, purificación y despolimerización de corrientes lignínicas empleando catalizadores heterogéneos.

FIG. 3 Cromatograma de GC-MS de los productos principales identificados en Ejemplo 1; 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-methoxyphenyl)etanol, 4)2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

FIG 4 Espectro de correlación inversa de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HSQC) medido en DMSO-d6 a 25 °C de vinazas secas (material con contenido en lignina) derivado de bioetanol celulósico antes de la despolimerización catalítica.

FIG 5 Espectro de correlación inversa de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HSQC) medido en DMSO-d6 a 25 °C de vinazas secas (material con contenido en lignina) derivado de bioetanol celulósico después del tratamiento en metanol durante 4 h a 200 °C, 750 rpm y 25 bar de  $\text{H}_2$  en ausencia de catalizador.

FIG. 6 Cromatograma de GC-MS de los productos principales identificados en el Ejemplo 2; 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-methoxyphenyl)etanol, 4)2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

FIG 7: Espectro de correlación inversa de  $1\text{H}-13\text{C}$  (HSQC) medido en  $\text{DMSO-d}_6$  a  $25^\circ\text{C}$  de lignina seca derivada de la producción de bioetanol celulósico después de 4 h de reacción a  $200^\circ\text{C}$ , 25 bar de  $\text{H}_2$  y 750 rpm de agitación en presencia de 50 mg de un catalizador de 5 %  $\text{Ru/ZrO}_2$ . La masa inicial de lignina fue aproximadamente 500 mg y se usaron 20 ml de metanol como disolvente.

5

FIG 8: Cromatograma de GC-MS de los productos principales identificados en el Ejemplo 3; 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-methoxyphenyl)etanol, 4)2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

10

FIG 9: Cromatograma de GC-MS de los productos principales identificados en el Ejemplo 4; 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-methoxyphenyl)etanol, 4)2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

15

FIG 10: Espectro de correlación inversa de  $1\text{H}-13\text{C}$  (HSQC) medido en  $\text{DMSO-d}_6$  a  $25^\circ\text{C}$  de lignina seca derivada de la producción de bioetanol celulósico después de 4 h de reacción a  $200^\circ\text{C}$ , 25 bar de  $\text{H}_2$  y 750 rpm de agitación en presencia de 50 mg de un catalizador de 5 %  $\text{Ru/ZrO}_2/\text{MWCNT}$ . La masa inicial de lignina fue aproximadamente 500 mg y se usaron 20 ml de metanol como disolvente.

20

## EJEMPLOS

A continuación se describe un proceso en cascada para el aislamiento, purificación y despolimerización de corrientes lignínicas empleando un catalizador heterogéneo.

25

La Figura 1 muestra el diagrama de proceso detallado para el aislamiento, purificación y despolimerización de corrientes lignínicas, ej. vinazas procedentes de la producción de bioetanol celulósico. Inicialmente, la corriente lignínica (1) es alimentada en la unidad de purificación (19) que opera a temperaturas entre 298 K y 373 K, en la cual una disolución ácida acuosa se añade mediante la corriente (6). En esta unidad de purificación (19) cualquier residuo de celulosa y/o hemicelulosa presente en la corriente (1) se solubiliza, mientras que los polímeros de lignina precipitan selectivamente.

30

35

La corriente resultante (2) se alimenta a la unidad de separación (20), en la que los sólidos que comprenden polímeros de lignina se separan en la corriente (7) y la fracción líquida, corriente (3), se envía a la unidad de recuperación de ácido (21). La

unidad de recuperación (21) separa cualquier sólido y material orgánica adicional de la disolución ácida, obteniéndose una corriente rica en ácido (6) que se recicla a la unidad (19), mientras que la corriente enriquecida en impurezas (5) es enviada a la instalación de tratamiento de aguas. Con el fin de mantener el pH constante en la  
5 unidad (19), se añade ácido fresco al proceso a través de la corriente (4), consistente en ácido concentrado.

La corriente lignínica (7) se alimenta a la unidad (22) para ajustar su pH y realizar el acondicionamiento final. La corriente (9) puede ser o una disolución acuosa diluida  
10 con pH básico, o una corriente de agua con pH neutro. La corriente (8) que contiene la fracción líquida se envía a la instalación de tratamiento de aguas residuales, mientras que la corriente sólida (10) que contiene la lignina purificada se envía al reactor (23) que contiene el catalizador. Como alternativa, la corriente lignínica producida en la unidad (20) puede ser enviada directamente a la unidad de reacción (23) mediante la  
15 corriente (11), derivando o evitando la unidad de ajuste de pH (22). En otra alternativa, la corriente lignínica (1) puede alimentarse directamente en el reactor (23) mediante la corriente (18) derivando o evitando las unidades (19), (20) y (22); si la pureza de la corriente lignínica es lo suficientemente elevada, i. e. tiene un bajo contenido en cenizas y celulosa.

20 El reactor (23) puede ser operado en fase líquida simple o en fase líquida bifásica dependiendo de la concentración de agua en la corriente lignínica de entrada: corrientes (10), (11) y (18).

25 En una realización, el reactor (23) opera en una sola fase que comprende agua o alcoholes diluidos (26), macromoléculas de lignina, el catalizador de hidrogenación (A) y una corriente de agente reductor (12).

30 En otra realización, el reactor (23) opera en modo bifásico en fase líquida, que incluye fases acuosas (e. g. agua, alcoholes o mezclas de los mismos) y fases orgánicas (ej. compuestos aromáticos derivados de la lignina, gasolina, diésel o tolueno) con unos ratios volumétricos de fase acuosa a orgánica entre 0.1:1 y 10:1.

35 El producto de la despolimerización de lignina (14) se alimenta a la unidad de separación (24) que separa el disolvente y la lignina no despolimerizada para ser

recicladas en la corriente (13) de la corriente de aromáticos derivada de la lignina en la corriente (15).

5 Alternativamente, los compuestos aromáticos purificados separados en la unidad de proceso (24) se alimentan al reactor (25), en el que son convertidos en productos de valor añadido (ej. etanol, butanol) (17) empleando microorganismos modificados genéticamente para metabolizar los compuestos aromáticos.

10 La Figura 2 muestra en detalle un diagrama de proceso alternativo para el aislamiento, purificación y despolimerización de corrientes lignínicas, ej. vinazas procedentes de la producción de bioetanol celulósico empleando un catalizador con propiedades magnéticas. En este proceso, una corriente de salida (27) del reactor (23) llega a un separador electromagnético (28) que recupera el catalizador mediante la aplicación de un campo magnético. La corriente purificada (30) se alimenta de vuelta al reactor (23).  
15 Además, el uso de un separador electromagnético permite la extracción de lignina parcialmente despolimerizada (corriente 29) del catalizador retenido en el separador electromagnético y los monómeros (corriente 31). La corriente (31) se alimenta a la unidad de proceso (24) para el posterior fraccionamiento de los compuestos fenólicos.

20 La etapa más crítica del proceso en cascada descrito por las Figuras 1 y 2 es la despolimerización de las corrientes lignínicas usando el reactor (23), que opera en fase simple.

25 Para evaluar esta etapa crítica los siguientes catalizadores fueron sintetizados (ver Tabla 1):

Muestra A: nanopartículas de 5 % M/ZrO<sub>2</sub>, donde M = metal de transición

30 Se sintetizó zirconia (nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>) por precipitación de hidróxido de zirconio. En primer lugar, 37.53 g de oxinitrato de Zr(IV) hidratado fueron añadidos a 405.7 ml de agua desionizada y la mezcla se agitó durante 2 h hasta que la sal se disolvió completamente. Luego se añadió una disolución de amonio gota a gota para iniciar la precipitación, hasta alcanzar un pH de 10. Una vez precipitado, el sólido se envejeció a temperatura ambiente entre 65 y 72 horas, controlando y ajustando el pH  
35 cuando era necesario para asegurar que el pH se mantenía a 10 durante todo el proceso. El sólido resultante se filtró y lavó con agua desionizada, hasta que el pH del

agua de lavado fue igual a 7. Este sólido se lavó 3 veces con etanol para eliminar impurezas adicionales. El sólido se secó en un horno durante 12 h y se calcinó en una mufla a 500 °C durante 10 h. La masa final de ZrO<sub>2</sub> fue 12.87 g.

5 Muestra A1: el catalizador 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub> se sintetizó mediante impregnación en exceso. Para esta síntesis, una determinada cantidad de la sal precursora (RuCl<sub>3</sub>) se disolvió en agua desionizada, con el fin de obtener una disolución que permitiese producir un catalizador con un 5 % en peso del metal activo en el soporte. La disolución se impregnó en el soporte deseado y el catalizador se secó en una estufa a  
10 100 °C durante la noche. El catalizador resultante se calcinó en una mufla en atmósfera de aire, con una rampa de temperatura de 2 horas hasta alcanzar 400 °C y luego el catalizador se mantuvo a 400 °C durante 4h.

Muestra A2: el catalizador 5 % Ni/ZrO<sub>2</sub> se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento que para el catalizador anterior, pero el metal activo se impregnó mediante  
15 impregnación a humedad incipiente siendo el precursor empleado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Muestra B: 5 % X/MWCNT, donde X = metal de transición o nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>

20 5 g de MWCNT- MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron preparados mediante deposición química en fase vapor de carbono sobre un catalizador de FeCo. Los siguientes precursores se disolvieron en 35 ml de agua desionizada: 8.97 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 31.35 mg de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 870 mg de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 5.54 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Las sales se mezclaron con 5 g de ácido cítrico. El sólido seco se calcinó durante 3 h a 773 K.  
25 Para crecer los MWCNT, 500 mg de FeCo-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se colocaron en el interior de un reactor de flujo calentado a 773 K en un flujo continuo de H<sub>2</sub> durante 30 minutos. Luego, la temperatura se elevó a 973 K en flujo de He durante 20 minutos. Finalmente, se alimentó un flujo de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en He con una relación volumétrica de 1:3 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:He) durante 10 min a 973 K para obtener MWCNT-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Luego el MgO-  
30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado como soporte fue eliminado: 5 g de MWCNT-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron tratados en una disolución de HF al 10 % durante 1 h y a 323 K para eliminar el soporte de óxidos metálicos (MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obteniéndose los MWCNT. El material resultante se lavó con agua destilada hasta alcanza un pH neutro. Luego, 1 g de MWCNT purificado se trató con 50 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 16 M) en agitación  
35 durante 3 h a 393 K. El producto resultante se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se filtró usando filtros de nylon con un tamaño de poro de 0.22 µm. Los sólidos

recuperados se lavaron repetidamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. Los nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-COOH, tratados con ácido) se secaron a 343 K durante la noche en una estufa de vacío. Luego, 1 g de MWCNT-COOH se añadió a una mezcla de 20 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 18 M) y 300 ml de anhídrido acético ( $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$ ), bajo agitación constante a 353 K. Pasadas 2 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla espesa obtenida se filtró y lavó con agua desionizada para eliminar cualquier ácido residual, y luego se secó durante la noche en un horno de vacío 343 K.

10 Muestra B1: el catalizador 5 % Ru/MWCNT se sintetizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Una determinada cantidad de la sal precursora ( $\text{RuCl}_3$ ) se disolvió en una mezcla con una proporción 1:1 (v/v) de metanol y agua desionizada, con el fin de obtener una disolución que permita obtener un catalizador con un 5 % en peso del metal activo en el soporte. La disolución se impregnó en el soporte deseado y después el catalizador se secó en una estufa a 100 °C durante la noche. Después, la calcinación del catalizador se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo, con un flujo vertical de nitrógeno de 20 ml/min. Se estableció una rampa de temperatura de 3 °C/min hasta alcanzar 400 °C y entonces el catalizador se mantuvo a esta temperatura durante 4 h en flujo de nitrógeno.

20 Muestra B2: el catalizador 5 % Ni/MWCNT se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento que para el catalizador anterior, pero el precursor empleado fue  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

25 Muestra B3: el catalizador 50 %  $\text{ZrO}_2$ /MWCNT se preparó empleando una disolución de propóxido de zirconio al 70 vol. % en propanol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$ ) obtenida de Sigma-Aldrich para preparar una solución de impregnación del precursor en isopropanol (99.99 % de Sigma-Aldrich). Para impregnar 200 mg de MWCNT-purificados (suministrados por SouthWest NanoTechnologies), 0.49 ml de isopropóxido de zirconio al 70 vol. % en propanol fueron disueltos en 0.31 ml de isopropanol. La disolución se impregnó mediante impregnación a humedad incipiente en atmósfera inerte. El material impregnado se secó en una estufa a 100 °C durante la noche. Los sólidos se calcinaron después en un reactor de flujo pistón con un flujo vertical de nitrógeno de 20 ml/min. Se estableció una rampa de temperatura de 3 °C/min hasta alcanzar 400 °C y luego el catalizador se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas en flujo de nitrógeno.

Muestra C: 5 % M/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT, donde M = metal de transición

Muestra C1: el catalizador 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT se sintetizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Una determinada cantidad de la sal precursora (RuCl<sub>3</sub>) se disolvió en una determinada cantidad de mezcla 1:1 (v/v) de metanol y agua, con el fin de obtener una disolución que permitiese obtener un catalizador con un 5 % en peso del metal activo en el soporte. El soporte empleado para este catalizador fue el catalizador 50 % ZrO<sub>2</sub>/MWCNT descrito anteriormente. La disolución se impregnó en el soporte deseado y luego el catalizador se secó en una estufa a 100 °C durante la noche. Después, la calcinación del catalizador se realizó en un reactor tubular de cuarzo, con un flujo vertical de nitrógeno de 20 ml/min. Se estableció una rampa de temperatura de 3 °C/min hasta alcanzar 400 °C, manteniéndose el catalizador a esta temperatura durante 4 horas en flujo de nitrógeno.

Muestra D: 5 % M/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT- nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnéticas, donde M = metal de transición

Muestra D1: el catalizador de M/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT- nanopartículas magnéticas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con propiedades magnéticas se sintetizó de acuerdo a los siguientes pasos:

El primer paso consistió en la oxidación del soporte carbonoso (MWCNT) para generar grupos funcionales oxigenados. Dichos grupos funcionales deberían anclar las nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnéticas. Para la oxidación del soporte carbonoso (MWCNT), una determinada cantidad de nanotubos de carbono se añadió a una disolución del 60 % v/v de HNO<sub>3</sub>, agitándose a 65 ° C durante 3 horas y a 300 rpm. Después, la mezcla se neutralizó, primero por dilución con agua desionizada y después añadiendo lentamente amonio hasta que el pH fue igual a 7. La mezcla neutralizada se filtró con un Büchner y el sólido obtenido se lavó con agua desionizada. Dicho sólido se secó en una estufa a 80 °C durante la noche.

El segundo paso consistió en anclar las nanopartículas magnéticas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie del soporte (MWCNT) mediante métodos de deposición como impregnación en exceso y/o impregnación a humedad incipiente. Para la incorporación de las partículas magnéticas, en primer lugar se preparó una disolución de FeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O. Los nanotubos de carbón oxidados del paso anterior se añadieron a esta disolución y la mezcla se mantuvo en agitación durante 3 horas y después la disolución se evaporó

5 manteniendo la agitación. Los sólidos se recuperaron y secaron en una estufa a 100 °C durante la noche. Después, el sólido se trató térmicamente a 750 °C durante 3 horas en un flujo de 100 ml/min de nitrógeno, para formar las especies magnéticas de hierro. El sólido obtenido se tamizó y la fracción con un tamaño de partícula por debajo de 100 µm se recuperó para su uso como soporte magnético.

El tercer paso consistió en la impregnación con ZrO<sub>2</sub> y Ru del soporte de MWCNT que comprende partículas magnéticas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del mismo modo que con la muestra C1.

10 La siguiente Tabla 1 resume la síntesis de los catalizadores.

Tabla 1: Catalizadores empleados en la despolimerización de corrientes lignínicas

<u>Muestra A</u> <u>Nanopartículas</u> <u>5 % M/ZrO<sub>2</sub></u>	<u>Muestra B</u> <u>Nanopartículas 5 %</u> <u>X/MWCNT</u> <u>X = M o ZrO<sub>2</sub></u>	<u>Muestra C</u> <u>5 %</u> <u>M/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT</u>	<u>Muestra D</u> <u>5 % M/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT-</u> <u>nanopartículas</u> <u>magnéticas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>
Muestra A1 Nanopartículas 5 % Ru/ZrO <sub>2</sub>	Muestra B1 5 % Ru/MWCNT	Muestra C1 5 % Ru/nanopartículas de ZrO <sub>2</sub> /MWCNT	Muestra D1 5 % Ru/ZrO <sub>2</sub> /MWCNT- nanopartículas magnéticas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Muestra A2 Nanopartículas 5 % Ni/ZrO <sub>2</sub>	Muestra B2 5 % Ni/MWCNT		
	Muestra B3 5 % nanopartículas de ZrO <sub>2</sub> /MWCNT		

15 Con el fin de demostrar el desempeño de los catalizadores arriba descritos se realizaron una serie de ejemplos. La Tabla 2 menciona el número del ejemplo realizado usando los diferentes catalizadores.

Tabla 2: Número de ejemplo frente al catalizador empleado

	Catalizador
Ejemplo 1: Comparativo	Sin catalizador
Ejemplo 2	Muestra A1 Nanopartículas 5 % Ru/ZrO <sub>2</sub>
Ejemplo 3	Muestra B1 5 % Ru/MWCNT
Ejemplo 4:	Muestra C1 5 % Ru/nanopartículas ZrO <sub>2</sub> /MWCNT
Ejemplo 5: Comparativo	Ru/C

Los métodos de caracterización empleados en cada ejemplo fueron los siguientes:

5

Con el propósito de identificar los productos obtenidos en cada ejemplo, se extrajo 1 ml del producto líquido y se filtró para ser analizado por cromatografía de gases con un espectrómetro de masas (GC-MS) equipado con una columna cromatográfica HP-5 (Agilent) con un diámetro de 0.32  $\mu\text{m}$  y 30 m de longitud. El resto de la mezcla de reacción se centrifugó a 9000 rpm durante 30 minutos para precipitar los sólidos en dispersión. La fracción líquida se recogió en un matraz para su posterior análisis y los sólidos se lavaron con 15 ml de una mezcla metanol:acetato de etilo (2:1) y luego se volvieron a centrifugar a 9000 rpm durante 30 minutos. El líquido obtenido después de la segunda centrifugación se separó de los sólidos y se añadió a la primera fracción líquida recogida. La fracción líquida final se concentró mediante un rotavapor, eliminando el metanol y el acetato de etilo provenientes del medio de reacción y el proceso de lavado.

10

15

20

Se realizó la ruptura catalítica y selectiva de los enlaces C-O-C de la lignina para despolimerizar lignina de forma efectiva. Se seleccionaron catalizadores para la hidrogenólisis de los enlaces C-O de la lignina (ver Tabla 1) buscando conseguir al mismo tiempo una mínima hidrogenación de los anillos aromáticos.

25

Los espectros RMN 2D de la lignina se analizaron para cuantificar el grado de despolimerización de la lignina, mediante la determinación de la concentración de enlaces  $\beta$ -O-4.

La preparación de las muestras para RMN 2D involucró un proceso de acetalización en una disolución de ácido acético:piridina (1:1, v/v) agitada a temperatura ambiente durante 48 horas. Después, la mezcla de reacción se concentró a vacío, el residuo resultante se disolvió en DMSO, se centrifugó y el sobrenadante (lignina acetilada) se liofilizó. Los espectros de RMN de las muestras acetiladas fueron realizados en DMSO-d<sub>6</sub>, para evitar el fraccionamiento de la muestra antes del análisis de RMN y para incrementar tanto la solubilidad como la dispersión del desplazamiento químico de las cadenas laterales.

Los espectros de correlación inversa de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (HSQC) se midieron a 25 °C en un instrumento Bruker AVANCE III 700 MHz equipado con una sonda de gradiente enfriada criogénicamente 5mmTCl con geometría inversa, la bobina de protones más cerca de la muestra. Los experimentos de HSQC (heteronuclear single quantum coherence) se realizaron empleando el programa de pulsos Brukers "hsqcetgpcisp2.2" (versión adiabática pulsada) con anchuras de espectro de 5000 Hz (desde 10 a 0 ppm) y 20843 Hz (de 165 a 0 ppm) para las dimensiones <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C. El número de puntos complejos registrados fue de 2048 para la dimensión <sup>1</sup>H con un retardo del reciclo de 1.5 s. El número de transitorios fue 64, y 256 incrementos de tiempo se registraron en la dimensión <sup>13</sup>C en todos los casos. Se usó un <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> de 145 Hz. El procesamiento empleó una típica apodización gaussiana combinada en la dimensión <sup>1</sup>H y una apodización de ventana de coseno al cuadrado en la dimensión <sup>13</sup>C. Antes de realizar la transformada de Fourier, las matrices de datos fueron llenados con ceros hasta 1024 puntos en la dimensión <sup>13</sup>C para tener una serie continua de datos. El pico central del disolvente se usó como referencia interna (δC 39.5; δH 2.49). Se usaron tiempos de evolución del acoplamiento J de rango largo de 66 y 80 ms en distintas correlaciones heteronucleares de enlace múltiple (correlación heteronuclear múltiple de enlace, HMBC) para los experimentos de adquisición. Los picos fueron asignados mediante comparación con bibliografía.

Los ejemplos realizados son los siguientes:

#### Ejemplo 1: Despolimerización de lignina sin catalizador

En este experimento se colocaron 502.4 mg de lignina en el interior del reactor (23) sin catalizador. Después, se añadieron 30 ml de metanol al reactor antes de cerrarlo y realizar un test de fugas con N<sub>2</sub>. El reactor se purgó tres veces con H<sub>2</sub> para eliminar

cualquier resto de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presente en el medio, y entonces se presurizó a 25 bar con H<sub>2</sub>. La velocidad de agitación se estableció a 750 rpm y se elevó la temperatura desde temperatura ambiente a 200 °C en 120 min. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, empezó la reacción. Después de 4 h de reacción se apagaron el calentamiento y la agitación y el reactor se enfrió en un baño de hielo. Cuando la temperatura del reactor estuvo por debajo de 20 °C, el reactor se despresurizó cuidadosamente.

El análisis de las muestras reveló los siguientes resultados: los orgánicos recuperados en el matraz supusieron 242 mg. Los sólidos recuperados fueron pesados, obteniéndose 262.1 mg, que corresponden a lignina sólida.

El cierre de balance de materia fue del 100.3 %, con un 48.2 % correspondiente a lignina convertida en productos líquidos y un 52.2 % en productos sólidos

La Figura 3 muestra el cromatograma de GC-MS obtenido, en el que el área total de los productos obtenidos es de  $1.0 \times 10^7$  y los principales productos identificados fueron: 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-metoxifenil)etanol, 4) 2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

La Figura 4 muestra el espectro de HSQC obtenido para las vinazas secas del proceso de producción de bioetanol, que contiene lignina macromolecular en elevadas concentraciones. En dicha figura es posible identificar ferulato, p-coumarato, coumaril, guaiacil, siringil,  $\beta$ -O- $\beta'$ ,  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -O-5', -CH<sub>3</sub>, y -OCH<sub>3</sub>. Además, se pudieron detectar señales correspondientes a oligosacáridos, que pueden deberse a celulosa residual del proceso de hidrólisis enzimática y fermentación. En esta muestra, el enlace  $\beta$ -O-4 representa alrededor de un 42 % de los enlaces de la lignina, un valor similar a los encontrados en bibliografía.

La Figura 5 muestra los resultados de HSQC obtenidos para la misma muestra de lignina después de ser tratada en metanol durante 4 h a 200 °C, 750 rpm, y 25 bar de H<sub>2</sub> en ausencia de catalizador. Diversos grupos funcionales pueden identificarse, así como monómeros de lignina como ferulato, p-coumarato, coumaril, guaiacil, siringil,  $\beta$ -O- $\beta'$ ,  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -O-5', -CH<sub>3</sub>, y -OCH<sub>3</sub>. Además, se pudieron detectar señales correspondientes a oligosacáridos, que pueden deberse a celulosa residual del proceso de hidrólisis enzimática y fermentación. En esta muestra los enlaces  $\beta$ -O-4

representaron un 37 % del total, lo que indica que solo un 12 % de los enlaces se degradaron después de este tratamiento.

Ejemplo 2: Despolimerización de lignina empleando nanopartículas de un catalizador 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub> (Muestra A1)

5

En este experimento se colocaron 50.5 mg de 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub> en el interior del reactor (23) junto con 500.7 mg de lignina. Después, se añadieron 30 ml de metanol al reactor antes de cerrar el sistema y realizar un test de fugas con N<sub>2</sub>. El reactor se purgó tres veces con H<sub>2</sub> para eliminar cualquier resto de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presente en el medio, y entonces se presurizó a 25 bar con H<sub>2</sub>. La velocidad de agitación se estableció a 750 rpm y se elevó la temperatura desde temperatura ambiente a 200 °C en 120 min. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, empezó la reacción. Después de 4 h de reacción se apagaron el calentamiento y la agitación y el reactor se enfrió en un baño de hielo. Cuando la temperatura del reactor estuvo por debajo de 20 °C, el reactor se despresurizó cuidadosamente.

10

15

20

El análisis de las muestras reveló los siguientes resultados: los orgánicos recuperados en el matraz supusieron 309.7 mg. Los sólidos recuperados fueron pesados, obteniéndose 312.2 mg, que corresponden a lignina sólida y al catalizador.

El cierre de balance de materia fue del 114.2 %, con un 52.4 % correspondiente a lignina convertida en productos líquidos y un 61.9 % en productos sólidos

25

La Figura 6 muestra el cromatograma de GC-MS obtenido, en el que el área total de los productos obtenidos es de  $1.1 \times 10^7$  y los principales productos identificados fueron: 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-metoxifenil)etanol, 4) 2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

30

La Figura 7 muestra los resultados de HSQC obtenidos las vinazas secas del proceso de producción de bioetanol, que contiene lignina macromolecular en elevadas concentraciones, la misma muestra empleada en el Ejemplo 1, después de ser tratada en metanol durante 4 h a 200 °C, 750 rpm, y 25 bar de H<sub>2</sub> en presencia de nanopartículas del catalizador 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub> (Muestra A1). Diversos grupos funcionales pueden identificarse, así como monómeros de lignina como ferulato, p-coumarato, coumaril, guaiacil, siringil,  $\beta$ -O- $\beta'$ ,  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -O-5', -CH<sub>3</sub>, y -OCH<sub>3</sub>. Además, se pudieron

35

detectar señales correspondientes a oligosacáridos, que pueden deberse a celulosa residual de proceso de hidrólisis enzimática y fermentación. En esta muestra los enlaces  $\beta$ -O-4 representaron un 25 % del total, lo que indica que solo un 60 % de los enlaces se degradaron después de este tratamiento.

5

Ejemplo 3: Despolimerización de lignina empleando el catalizador 5 % Ru/MWCNT (Muestra B1)

En este experimento se colocaron 50.0 mg de 5 % Ru/MWCNT en el interior del reactor (23) junto con 500.0 mg de lignina. Después, se añadieron 30 ml de metanol al reactor antes de cerrar el sistema y realizar un test de fugas con  $N_2$ . El reactor se purgó tres veces con  $H_2$  para eliminar cualquier resto de  $N_2$  y  $O_2$  presente en el medio, y entonces se presurizó a 25 bar con  $H_2$ . La velocidad de agitación se estableció a 750 rpm y se elevó la temperatura desde temperatura ambiente a 200 °C en 120 min. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, empezó la reacción. Después de 4 h de reacción se apagaron el calentamiento y la agitación y el reactor se enfrió en un baño de hielo. Cuando la temperatura del reactor estuvo por debajo de 20 °C, el reactor se despresurizó cuidadosamente.

El análisis de las muestras reveló los siguientes resultados: los orgánicos recuperados en el matraz supusieron 260.7 mg. Los sólidos recuperados fueron pesados, obteniéndose 312.2 mg, con un 52.1 % de lignina convertida en productos líquidos.

La Figura 7 muestra el cromatograma de GC-MS obtenido, en el que el área total de los productos obtenidos es de  $2.4 \times 10^7$  y los principales productos identificados fueron: 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-metoxifenil)etanol, 4) 2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

Ejemplo 4: Despolimerización de lignina empleando el catalizador 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT (Muestra C1)

En este experimento se colocaron 50.6 mg de 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT en el interior del reactor (23) junto con 500.4 mg de lignina. Después, se añadieron 30 ml de metanol al reactor antes de cerrar el sistema y realizar un test de fugas con  $N_2$ . El reactor se purgó tres veces con  $H_2$  para eliminar cualquier resto de  $N_2$  y  $O_2$  presente en el medio, y entonces se presurizó a 25 bar con  $H_2$ . La velocidad de agitación se estableció a 750

rpm y se elevó la temperatura desde temperatura ambiente a 200 °C en 120 min. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, empezó la reacción. Después de 4 h de reacción se apagaron el calentamiento y la agitación y el reactor se enfrió en un baño de hielo. Cuando la temperatura del reactor estuvo por debajo de 20 °C, el reactor se despresurizó cuidadosamente.

El análisis de las muestras reveló los siguientes resultados: los orgánicos recuperados en el matraz supusieron 280.4 mg. Los sólidos recuperados fueron pesados, obteniéndose 235.2 mg, que corresponden a lignina sólida y al catalizador.

El cierre de balance de materia fue del 92.93 %, con un 56.04 % correspondiente a lignina convertida en productos líquidos y un 36.89 % en productos sólidos

La Figura 9 muestra el cromatograma de GC-MS obtenido, en el que el área total de los productos obtenidos es de  $8.4 \times 10^5$  y los principales productos identificados fueron: 1) etil 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propanoato, 2) metil-3-(4-hidroxifenil)acrilato, 3) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 4) 4-etilfenol y 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

La Figura 10 muestra los resultados de HSQC obtenidos para la misma muestra de lignina, después de ser tratada en metanol durante 4 h a 200 °C, 750 rpm, y 25 bar de H<sub>2</sub> en presencia de nanopartículas del catalizador 5 % Ru/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT. Diversos grupos funcionales pueden identificarse, así como monómeros de lignina como ferulato, p-coumarato, coumaril, guaiacil, siringil,  $\beta$ -O- $\beta'$ ,  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -O-5', -CH<sub>3</sub>, y -OCH<sub>3</sub>. Además, se pudieron detectar señales correspondientes a oligosacáridos, que pueden deberse a celulosa residual de proceso de hidrólisis enzimática y fermentación. En esta muestra los enlaces  $\beta$ -O-4 representaron un 8.1 % del total, lo que indica que un 80.7 % de los enlaces se degradaron después de este tratamiento.

### Ejemplo 5: Despolimerización de lignina empleando un catalizador 5 % Ru/C

En este experimento se colocaron 50.4 mg de 5 % Ru/C en el interior del reactor (23) junto con 500.1 mg de lignina. Después, se añadieron 30 ml de metanol al reactor antes de cerrar el sistema y realizar un test de fugas con N<sub>2</sub>. El reactor se purgó tres veces con H<sub>2</sub> para eliminar cualquier resto de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presente en el medio, y entonces se presurizó a 25 bar con H<sub>2</sub>. La velocidad de agitación se estableció a 750

rpm y se elevó la temperatura desde temperatura ambiente a 200 °C en 120 min. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, empezó la reacción. Después de 4 h de reacción se apagaron el calentamiento y la agitación y el reactor se enfrió en un baño de hielo. Cuando la temperatura del reactor estuvo por debajo de 20 °C, el reactor se despresurizó cuidadosamente

El análisis por GC-MS reveló los siguiente resultados: los orgánicos presentes en el matraz se pesaron, suponiendo 278.3 mg. Los sólidos previamente separados se recogieron también en un matraz y se secaron en un rotavapor para eliminar cualquier resto de disolvente. Los sólidos recuperados se pesaron, obteniendo 278 mg, que corresponden a lignina sólida y al catalizador.

El cierre de balance de materia fue del 101.2 %, con un 55.6 % de lignina convertida a productos líquidos y un 45.5 % en productos sólidos. Los principales productos identificados fueron: 1) 4-etilfenol, 2) 2,3-dihidro-1-benzofurano, 3) 1-(2-metoxifenil)etanol, 4) 2,6-dimetoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, 5) metil (2E)-3-(4-hidroxifenil)prop-2-enoato.

#### Principales resultados

Los resultados de reacción se encuentran resumidos en la Tabla 3 donde puede identificarse que el porcentaje de masa de líquido producido empleando catalizadores se vio incrementado en comparación con el blanco (experimento sin catalizador). Es posible identificar que cuando no se utiliza un catalizador en el proceso la masa de líquidos orgánicos es significativa (48 %) si se compara con los resultados observados cuando se emplean Ru/C y Ru/MWCNT como catalizadores, en los cuales la fracción líquida supone un 56 % y un 62 %, respectivamente. Es de importancia considerar que la fracción de líquidos obtenida después de reacción no se correlaciona necesariamente con el grado de despolimerización ya que el líquido contiene una mezcla de oligómeros que pueden producirse a través de la ruptura de enlaces no objetivo como -OH, O-CH<sub>3</sub>, C-C, y C=O, que desembocan en la formación de monómeros. En contraposición, RMN 2D puede informar del verdadero grado de despolimerización ya que es posible determinar la concentración relativa de los enlaces objetivo (C-O del tipo β-O-4) en la lignina después de reacción.

35

Tabla 3: Balance de materia, líquido orgánico y fracciones sólidas obtenidas después de la reacción de despolimerización de vinazas (corriente lignínica) de los ejemplos 1-5:

Ejemplo	Catalizador	Masa recuperada de líquido orgánico (%)	Masa recuperada de sólidos (%)	Cierre de balance de materia (%)
1	Sin catalizador	48	52	100
2	Muestra A1: Nanopartículas de 5% Ru/ZrO <sub>2</sub>	62	52	114
3	Muestra B1: 5% Ru/MWCNT	52	-	-
4	Muestra C1: 5% Ru/ZrO <sub>2</sub> /MWCNT	56	37	93
5	5% Ru/C	53	42	95

5

Los resultados obtenidos en los diferentes espectros de correlación inversa de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (HSQC) medidos se recogen en la Tabla 4. Los enlaces C-O representan un 60 % del total de enlaces en la lignina. En concreto los enlaces β-O-4 representan aproximadamente el 40 % del total de enlaces C-O en la lignina, los cuales han sido considerados como los enlaces objetivo. Por esta razón, el porcentaje de despolimerización de la lignina se estimó empleando el cambio relativo de la concentración de los enlaces β-O-4 en la lignina (ver Ecuación 1) después de reacción.

10

15

$$\%_{Despolimerización} = \frac{[\% \beta-O-4]_{inicial} - [\% \beta-O-4]_{final}}{[\% \beta-O-4]_{inicial}} \quad \text{Ec. 1}$$

La cuantificación de los enlaces β-O-4 en la lignina se basó en las señales C2-H (G2) del guaiacil (G) como estándar interno, ya que la posición C2 de la unidad guaiacil nunca está sustituida, y es fácilmente identificable en el espectro de HSQC (Ec. 2) y donde S es el área bajo la superficie (HSQC).

20

$$\% \beta - O - 4 = \frac{Area_{\beta-O-4}}{\left( Area_{\beta-O-4} + Area_{\frac{S_2}{6}} + Area_{2G} \right)} * 100 \quad \text{Ec. 2}$$

5 Tabla 4: Grado de despolimerización de  $\beta$ -O-4 obtenido del espectro de correlación inversa de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HSQC) medido en DMSO-d6 a 25 °C para las vinazas lignínicas del proceso de producción de bioetanol, empleando metanol como disolvente.

Ejemplo	Catalizador	Volumen de reacción (ml)	% de $\beta$ -O-4	% de despolimerización de $\beta$ -O-4
1	Sin catalizador	50	33.6%	19.8%
2	Muestra A1: 5 % Ru/ZrO <sub>2</sub>	50	23.4%	44.0%
3	Muestra B1: 5 % Ru/MWCNT	50	10.6%	74.7%
4	Muestra C1: 5% Ru/ZrO <sub>2</sub> /MWCNT	50	8.1%	80.7%
5	5 % Ru/C	50	17.6%	57.9%

10 La actividad catalítica hacia la despolimerización de los enlaces  $\beta$ -O-4 de la lignina varía significativamente de un catalizador a otro. Por ejemplo, cuando la reacción se realiza empleando el catalizador de nanopartículas de Ru/ZrO<sub>2</sub> (Muestra A1), el grado de despolimerización alcanzó valores del 44 %. Por el contrario, cuando los catalizadores de Ru/ZrO<sub>2</sub>/MWCNT o Ru/MWCNT fueron empleados, la concentración de  $\beta$ -O-4 redujo un 80.7 % y un 74 %, respectivamente. Es claro que hacer el catalizador más accesible al grueso de la estructura polimérica de la lignina  
15 incrementando la superficie catalítica que interactúa con la lignina es crítico para maximizar la eficiencia del catalizador y por tanto el grado de despolimerización de la lignina.

20 No obstante, cuando un material de elevada área superficial con alta microporosidad (i.e. tamaño de poro inferior a 2 nm) como el carbón activo se emplea como soporte del Ru, el grado de despolimerización solo alcanza valores entre 57.9 y 70 %,

dependiendo del volumen del reactor empleado. Esto indica la fuerte dependencia del sistema de la accesibilidad de la lignina hacia el sitio activo. La lignina es una macromolécula que forma aglomerados de gran tamaño en disolución ( $D = 0.1 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ ) con un radio difusional elevado, lo que dificulta su acceso a la superficial interna de un material con tamaño de poro pequeño (2 nm - 50 nm). Por tanto, cuando se usa carbón activo, la lignina no es capaz de difundir de manera eficiente por la estructura porosa del soporte para alcanzar los sitios activos. En lugar de esto, solo los pequeños fragmentos (ej. oligómeros, dímeros, y monómeros) difunden dentro de la estructura porosa del carbón activo, limitando su actividad catalítica.

5

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la despolimerización de lignina, donde el proceso comprende al menos una etapa a) de contacto entre una corriente que contiene lignina con un catalizador consistente en un metal de transición y un soporte, donde el soporte se selecciona de la lista que consiste en
- nanopartículas de óxidos metálicos
  - una estructura unidimensional
  - nanopartículas de óxidos metálicos soportados en una estructura unidimensional
- y dicha etapa (a) se lleva a cabo en presencia de
- un agente reductor; y
  - un disolvente seleccionado de la lista que consiste en agua, etanol, metanol, propanol, butanol, decalina, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, gasolina, diésel y combinación de los mismos.
2. El proceso según la reivindicación 1, donde el metal de transición se selecciona de la lista que consiste en Sn, Ga, Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au y combinación de los mismos.
3. El proceso según la reivindicación 2, donde el metal de transición se selecciona de la lista que consiste en Ni, Ru, Pd, Fe, Mo, Co, Cu, Fe y combinación de los mismos.
4. El proceso según la reivindicación 3, donde el metal de transición se selecciona entre Ru, Ni y combinación de los mismos.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el metal de transición se encuentra en forma de un agregado metálico con un tamaño de partícula entre 1 y 100 nm.
6. El proceso según la reivindicación 5, donde el metal de transición se encuentra en forma de un agregado metálico con un tamaño de partícula entre 2 y 50 nm.

7. El proceso según la reivindicación 6, donde el metal de transición se encuentra en forma de un agregado metálico con un tamaño de partícula entre 2 y 5 nm.
- 5 8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CoO, ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CdO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O y combinación de los mismos.
- 10 9. El proceso según la reivindicación 8, donde las nanopartículas de óxidos metálicos se selecciona de la lista que consiste en TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y combinación de los mismos.
- 15 10. El proceso según la reivindicación 9, donde las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y combinación de los mismos.
- 20 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la estructura unidimensional se selecciona de la lista que consisten en nanotubos de C, nanotubos de TiO<sub>2</sub>, nanotubos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nanotubos de MnO<sub>2</sub>, nanotubos de ZrO<sub>2</sub>, fibras de carbono, láminas de grafeno y combinación de los mismos.
12. El proceso según la reivindicación 11, donde la estructura unidimensional es nanotubos de C.
- 25 13. El proceso según la reivindicación 12, donde los nanotubos de C tiene una relación de aspecto longitud: diámetro que varía entre 5 y 2000 con longitudes entre 50 nm y 5000 nm.
- 30 14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde la estructura unidimensional comprende nanopartículas magnéticas en su superficie.
15. El proceso según la reivindicación 14, donde las nanopartículas magnéticas son nanopartículas de óxido de Fe (III).

16. El proceso según la reivindicación 15, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas de óxidos metálicos de Fe (III) en la estructura unidimensional varía entre el 5 % y el 60 % en peso.
- 5 17. El proceso según la reivindicación 16, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas de óxidos metálicos de Fe (III) en la estructura unidimensional varía entre el 10 % y el 50 % en peso.
18. El proceso según la reivindicación 17, donde el porcentaje en peso de las  
10 nanopartículas de óxidos metálicos de Fe (III) en la estructura unidimensional varía entre el 20 % y el 40 % en peso.
19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el agente reductor se selecciona de la lista que consiste en hidrógeno, ácido fórmico, etanol,  
15 metanol y combinación de los mismos.
20. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde la etapa a) se realiza a presiones comprendidas entre 10 bar y 100 bar y temperaturas entre 150 °C y 400 °C.  
20
21. El proceso según la reivindicación 20, donde la etapa a) se realiza a presiones comprendidas entre 10 bar y 70 bar.
22. El proceso según la reivindicación 21, donde la etapa a) se realiza a presiones  
25 comprendidas entre 30 bar y 60 bar.
23. El proceso según la reivindicación 22, donde la etapa a) se realiza a presiones comprendidas entre 40 bar y 60 bar.
- 30 24. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, donde la etapa a) se realiza a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 300 °C.
25. El proceso según la reivindicación 24, donde la etapa a) se realiza a temperaturas comprendidas entre 150 °C y 250 °C.

26. El proceso según la reivindicación 25, donde la etapa a) se realiza a temperaturas comprendidas entre 180 °C y 200 °C.
27. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, donde la corriente que contiene lignina usada en la etapa a) ha sido previamente purificada.
28. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, donde el pH de la corriente que contiene lignina de la etapa a) se encuentra entre 4 y 8.
29. El proceso según la reivindicación 28, donde el pH de la corriente que contiene lignina de la etapa a) se encuentra entre 4 y 6.
30. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, que comprende una etapa b) de recuperación del catalizador.
31. El proceso según la reivindicación 30, donde la etapa b) de recuperación del catalizador se realiza mediante filtrado.
32. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 30 o 31, que comprende una etapa b') de recuperación del catalizador por medio de la aplicación de un campo magnético de entre 0.1 Teslas y 5 Teslas, donde dicho catalizador comprende una estructura unidimensional que comprende nanopartículas magnéticas en su superficie.
33. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, que comprende una etapa c) de purificación de la corriente obtenida en las etapas b) o b') mediante la separación de una corriente que consiste en un disolvente y una corriente que contiene lignina no-despolimerizada de otra corriente consistente en compuestos aromáticos derivados de la lignina.
34. Un proceso para la obtención de etanol y/o butanol que comprende
- etapas a) a c) de despolimerización de lignina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33; y
  - una etapa d) de contacto entre microorganismos genéticamente modificados con los compuestos aromáticos derivados de la lignina en la etapa c).

35. El proceso según la reivindicación 34, donde los microorganismos genéticamente modificados se selecciona de la lista que consiste en hongos basidiomycetes, *chrysosporium phanerochaete*, y *streptomyces* spp.
- 5
36. Un catalizador que comprende un metal de transición y un soporte, donde el soporte consiste en nanopartículas de óxidos metálicos soportadas en una estructura unidimensional.
- 10 37. El catalizador según la reivindicación 36, donde el metal de transición se selecciona de la lista que consiste en Sn, Ga, Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au y combinación de los mismos.
- 15 38. El catalizador según la reivindicación 37, donde el metal de transición se selecciona de la lista que consiste en Ni, Ru, Pd, Fe, Mo, Co, Cu, Fe y combinación de los mismos.
- 20 39. El catalizador según la reivindicación 38, donde el metal de transición se selecciona entre Ru, Ni y combinaciones de los mismos.
40. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 36 a 39, donde el metal de transición se encuentra en forma de un agregado metálico con tamaños de partícula comprendidos entre 1 nm y 100 nm.
- 25 41. El catalizador según la reivindicación 40, donde el metal de transición se encuentra en forma de un agregado metálico con tamaños de partícula comprendidos entre 2 nm y 50 nm.
- 30 42. El catalizador según la reivindicación 41, donde el metal de transición se encuentra en forma de un agregado metálico con tamaños de partícula comprendidos entre 2 y 5 nm.
- 35 43. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 36 a 42, donde las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CoO, ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CdO,

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O y combinación de los mismos.

- 5 44. El catalizador según la reivindicación 43, donde las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y combinación de los mismos.
- 10 45. El catalizador según la reivindicación 44, donde las nanopartículas de óxidos metálicos se seleccionan de la lista que consiste en TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y combinación de los mismos.
- 15 46. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 36 a 45, donde la estructura unidimensional seleccionada entre la lista que consiste en nanotubos de C, nanotubos de TiO<sub>2</sub>, nanotubos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nanotubos de MnO<sub>2</sub>, nanotubos de ZrO<sub>2</sub>, fibras de carbono, láminas de grafeno, y combinación de los mismos.
- 20 47. El catalizador según la reivindicación 46, donde la estructura unidimensional son nanotubos de C.
- 25 48. El catalizador según la reivindicación 47, donde los nanotubos de C tienen una relación de aspecto longitud:diámetro que varía entre 5 y 2000 con longitudes entre 50 nm y 5000 nm.
- 30 49. El catalizador según la reivindicación 48, donde la estructura unidimensional comprende nanopartículas magnéticas en su superficie.
- 35 50. El catalizador según la reivindicación 49, donde las nanopartículas magnéticas son nanopartículas magnéticas de óxido de Fe (III).
51. El catalizador según la reivindicación 50, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas magnéticas de Fe (III) en la estructura unidimensional varía entre el 5 % y el 60 % en peso.
52. El catalizador según la reivindicación 51, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas magnéticas de óxidos de Fe (III) en la estructura unidimensional varía entre el 10 % y el 50 % en peso.

53. El catalizador según la reivindicación 52 donde el porcentaje en peso de las nanopartículas magnéticas de óxidos de Fe (III) en la estructura unidimensional varía entre el 20 % y el 40 % en peso

5

54. Uso del catalizador descrito en cualquiera de las reivindicaciones 36 y 53 para la despolimerización de lignina.

10

FIG 1

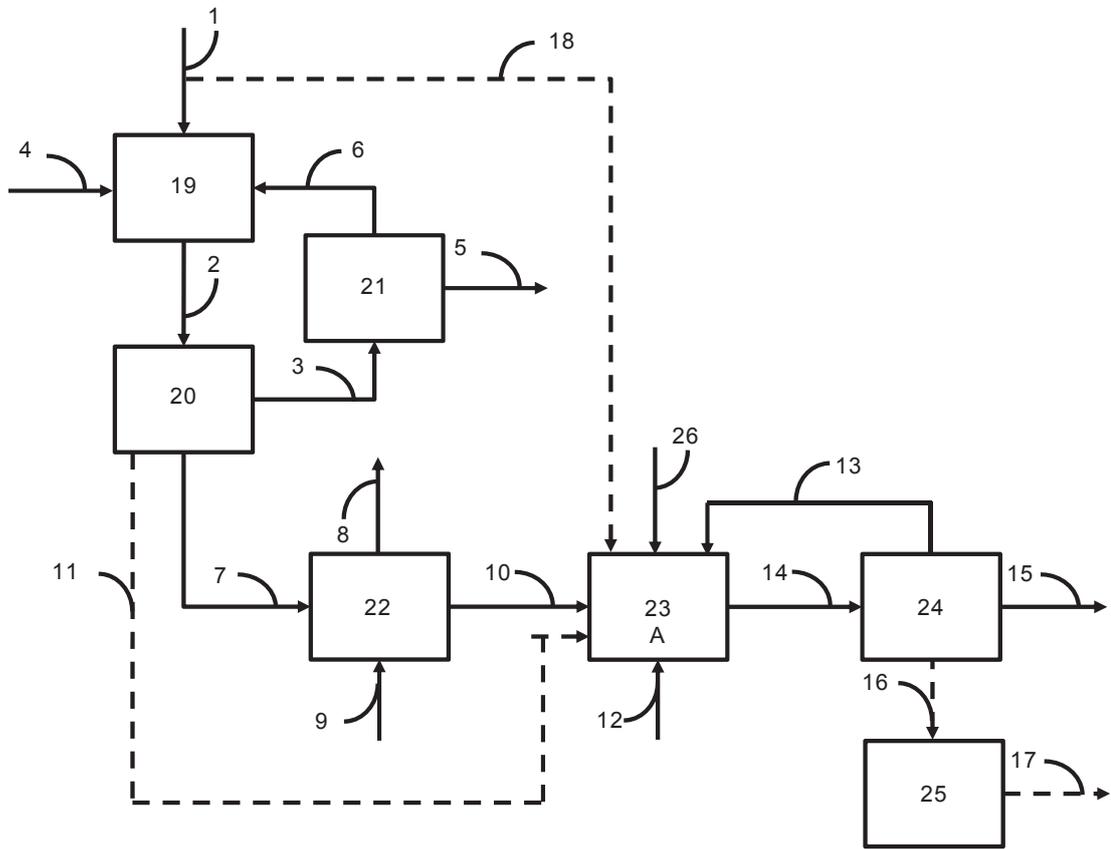


FIG 2

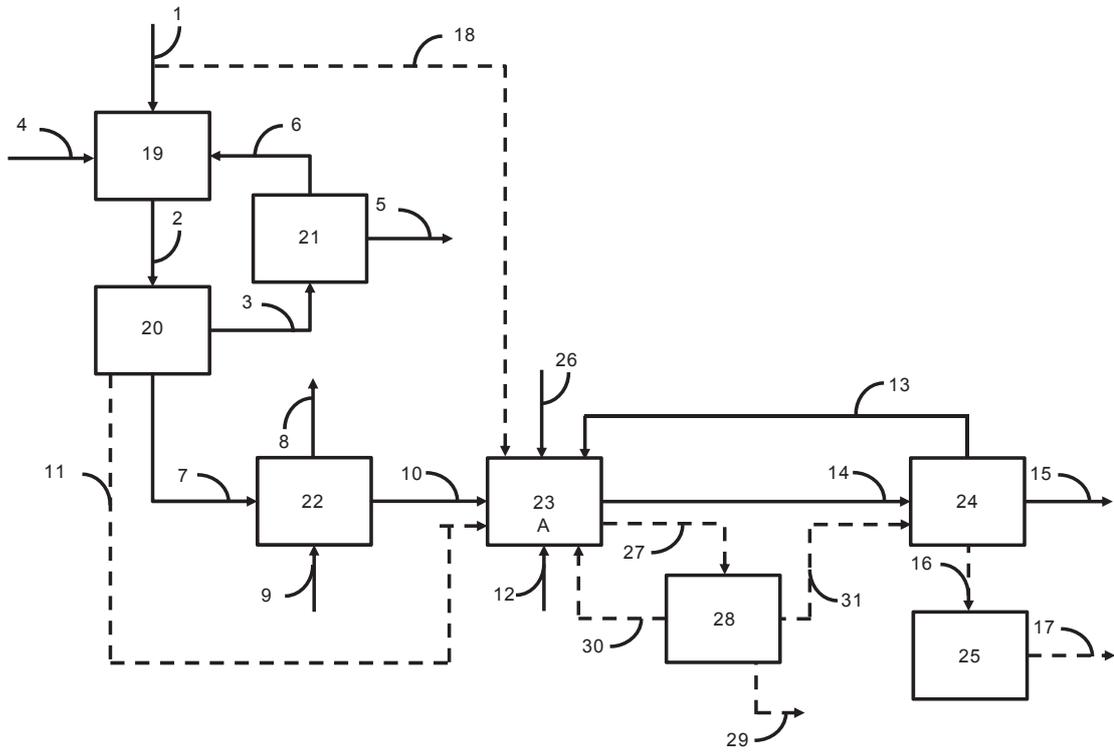
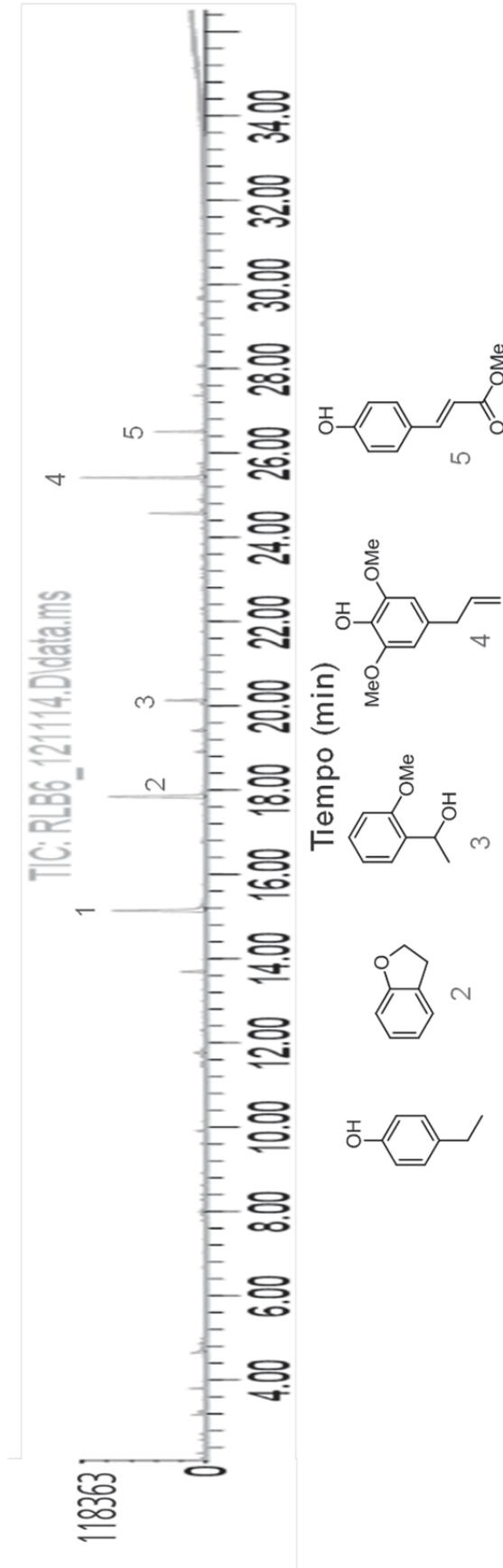
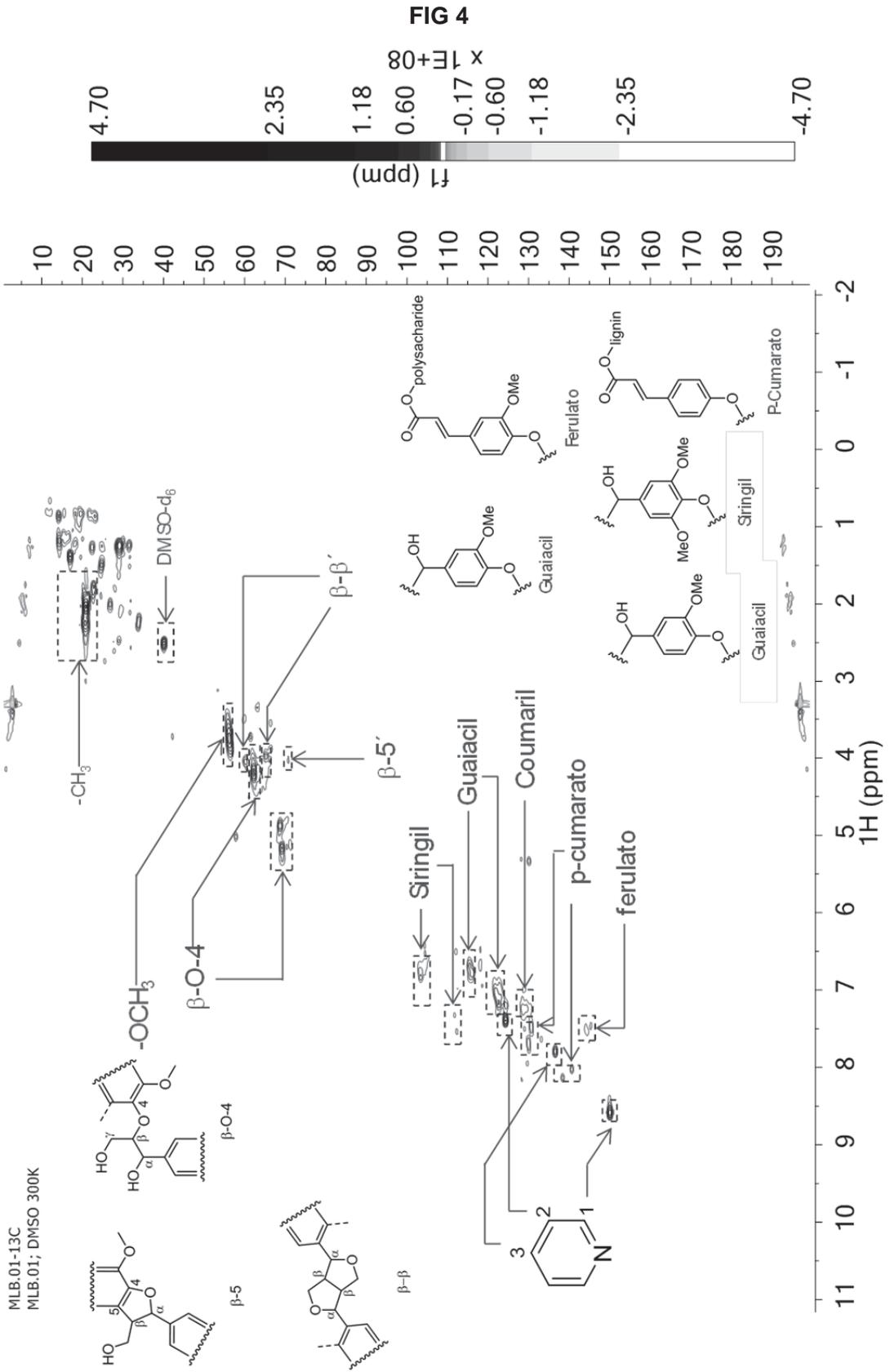


FIG 3





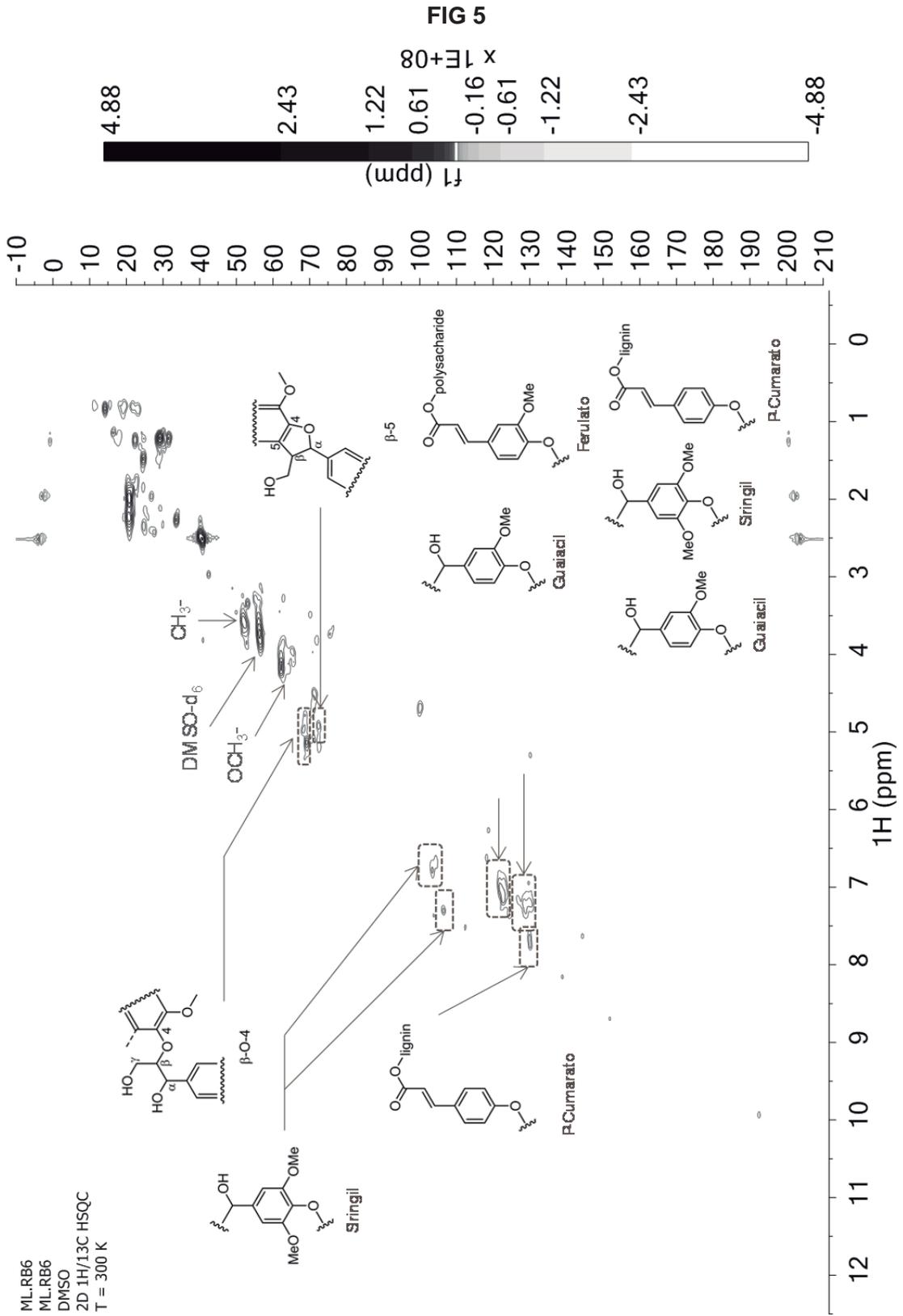
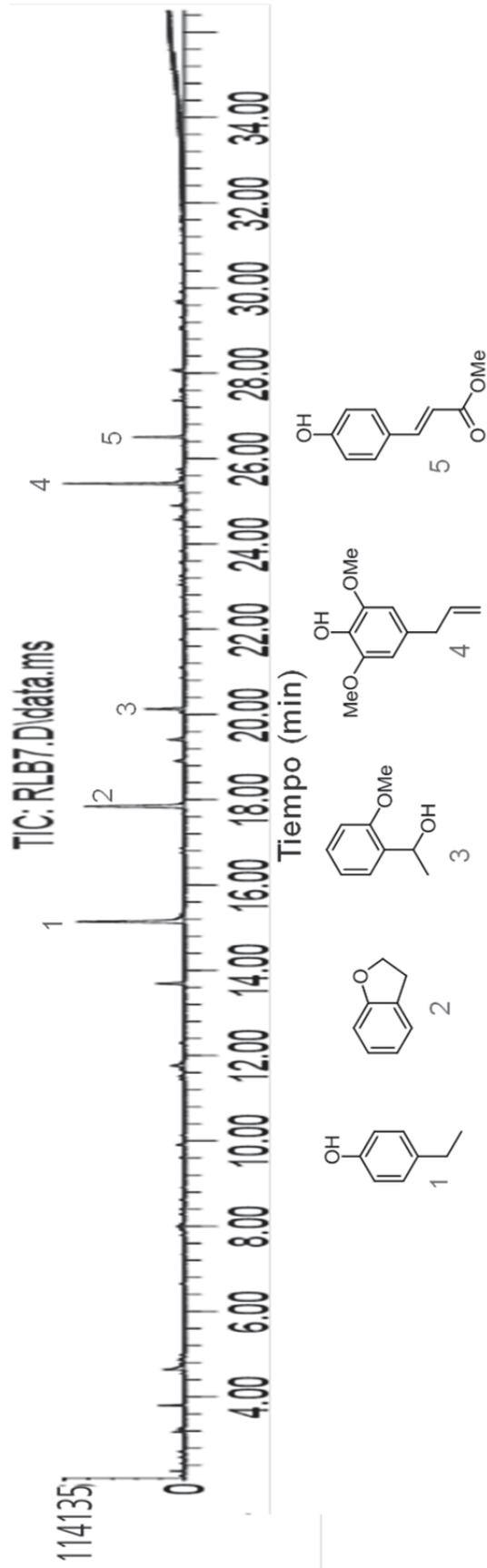


FIG 6



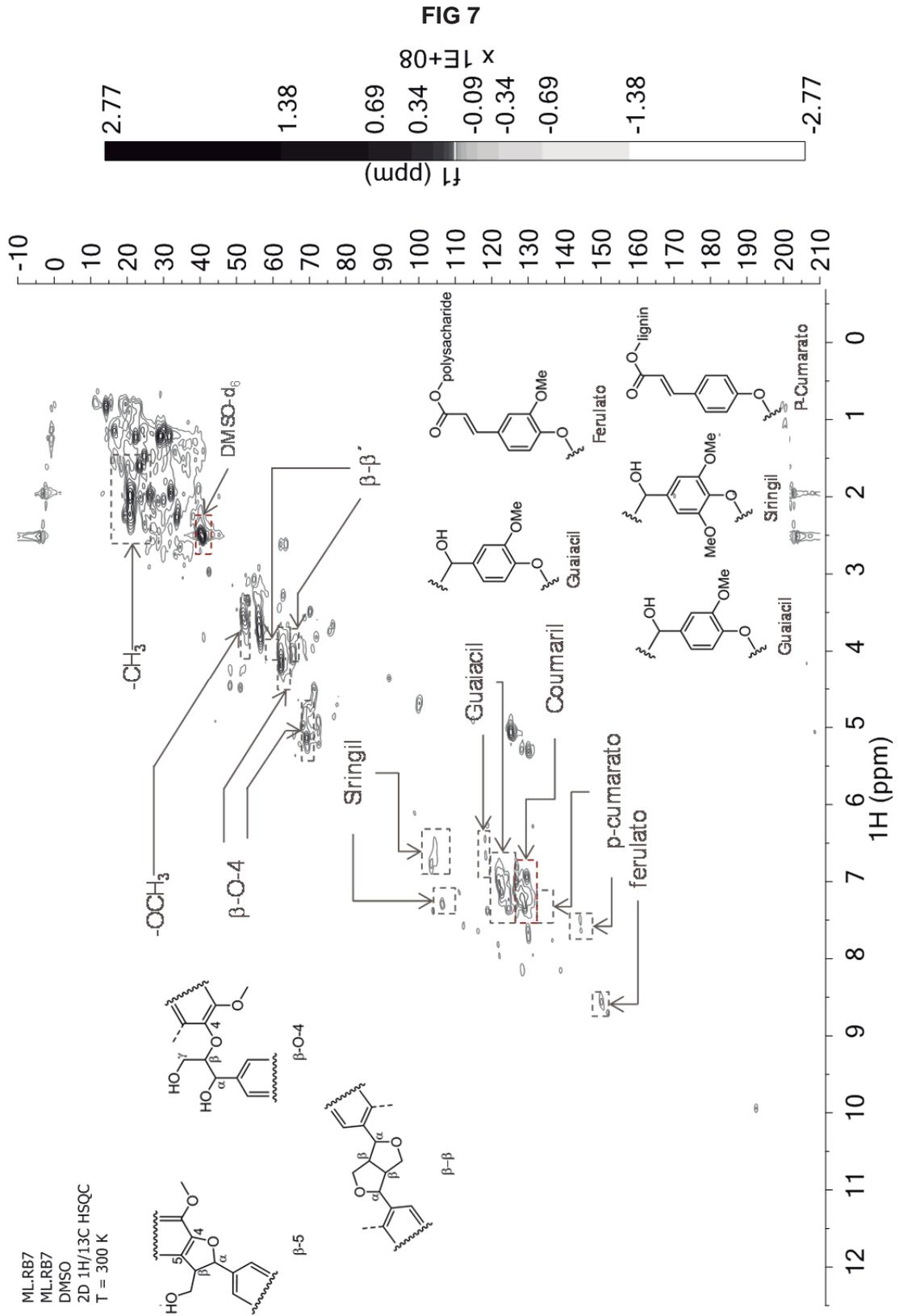


FIG 8

