(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 675 810**

(21) Número de solicitud: 201730026

(51) Int. CI.:

C08H 7/00 (2011.01)
C07G 1/00 (2011.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

12.01.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

12.07.2018

(71) Solicitantes:

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

(72) Inventor/es:

MANZANO GÓMEZ, Javier;
SOTO PAZ, Adrian;
LECEA ROMERA, Mercedes;
VALDIVIA BORRERO, Miguel y
RAMOS MARTÍN, Juan Luis

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

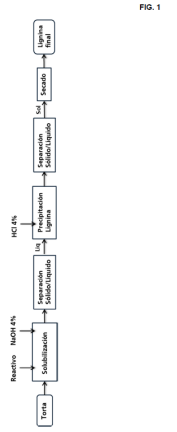
(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN EN UNA SOLA ETAPA DE LA LIGNINA INSOLUBLE PRESENTE EN BIOMASA RESIDUAL**

(57) Resumen:

Procedimiento de extracción y funcionalización en una sola etapa de la lignina insoluble presente en biomasa residual.

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción y funcionalización en una sola etapa de la lignina insoluble presente en los subproductos de la obtención de bioetanol por fermentación de azúcares procedentes de biomasa. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo del aprovechamiento industrial de sub-productos y la valorización de los mismos.

FIG. 1



ES 2 675 810 A1

PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN Y FU NCIONALIZACIÓN EN UNA SOL A ETAPA DE LA LIGNINA INSOLUBLE PRESENTE EN BIOMASA RESIDUAL

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción y funcionalización en una sola etapa de la lignina insoluble presente en los subproductos de la obtención del bioetanol por fermentación de azúcares procedentes de biomasa. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo del aprovechamiento industrial de sub-productos y la valorización de los mismos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La lignina es el tercer material biopolimérico más abundante de la biosfera, sólo superado por la celulosa y el xilano. Se define como un polímero desordenado con diversidad estructural y heterogéneo que consiste en unidades de p-hidroxifenilos, guayacoles y siringilos unidos por distintas posiciones (Chen et al. Biotechnol Biofuels (2016) 9:87 “Epoxidation and etherification of alkaline lignin to prepare water-soluble derivatives and its performance in improvement of enzymatic hydrolysis efficiency”).

Principalmente, la lignina se utiliza como precursor de polímeros o de fibras de carbono cuando está funcionalizada de manera controlada. La enorme cantidad de posiciones funcionalizables que presenta la lignina hace que la funcionalización en todas estas posiciones sea impredecible, además de provocar su gelificación y su inestabilidad térmica en rangos cercanos a su temperatura de transición vítrea. Para evitar dicho comportamiento se lleva a cabo la modificación o funcionalización controlada de las posiciones hidroxílicas.

El documento US2013255216A1 muestra distintas rutas para la modificación de la lignina y su valorización como precursor de polímeros y fibras de carbono, donde se enmascaran parte de los grupos funcionalizables de la misma. La lignina resultante es más estable térmicamente y menos reactiva que la lignina de partida.

Por otro lado, en el proceso de obtención de bioetanol mediante fermentación de azúcares procedentes de biomasa se obtiene un subproducto con un contenido de lignina que podría ser interesante para su valorización. Así, en el documento Chen et al. Biotechnol Biofuels (2016) 9:87 “Epoxidation and etherification of alkaline lignin to prepare water-soluble derivatives and its performance in improvement of enzymatic hydrolysis efficiency”, se describe un procedimiento para la obtención de derivados de la lignina en dos pasos a partir de los subproductos de la obtención del etanol por fermentación de azúcares procedente de biomasa, obteniendo una lignina preparada para su uso industrial. Sin embargo, con dicho procedimiento se obtiene un bajo rendimiento en peso de lignina.

Por tanto, debido al aumento de la producción de bioetanol y en consecuencia de la obtención de subproductos, serían necesarios procesos sencillos y efectivos de recuperación de la lignina para su posterior utilización, valorizando estos subproductos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

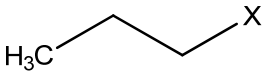
La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de lignina funcionalizada a partir de torta de biomasa residual, donde la solubilización de la lignina de la torta y su modificación química se llevan a cabo en una única etapa.

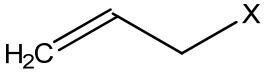
Este proceso de extracción y modificación en una sola etapa, donde la solubilización y la reacción de modificación química tienen lugar simultáneamente mejora el rendimiento global del procedimiento de obtención de lignina funcionalizada a partir de una torta de biomasa residual en más de un 26 %, comparado con el rendimiento que se obtendría realizando el proceso en dos etapas consecutivas, primero la etapa de extracción y posterior reacción de modificación de la lignina, como se describe en el estado de la técnica anterior.

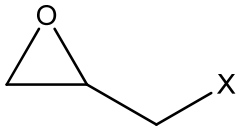
Estas reacciones de modificación dan lugar a cambios estructurales en el polímero de lignina modificando sus propiedades y favoreciendo así su solubilización y posterior recuperación, aumentando el rendimiento global del proceso y obteniendo una lignina funcionalizada adecuada a su posterior aplicación en la industria.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de lignina funcionalizada a partir de torta de biomasa residual, que comprende las siguientes etapas:

a) disolver la torta de biomasa en un medio alcalino de pH mayor o igual a 10 junto con un reactivo orgánico halogenado seleccionado de entre los siguientes,

- reactivo derivado halogenado de cadena carbonada saturada, 

, siendo X un halógeno.
- reactivo derivado halogenado de cadena carbonada con al menos una insaturación 

, siendo X un halógeno; y,
- reactivo derivado halogenado con un epóxido 

, siendo X un halógeno:

a una temperatura de entre 80 ºC y 120 ºC;

b) separar la fase líquida de la sólida obtenidas en la etapa (a);

c) adicionar sobre el líquido obtenido en la etapa (b) un ácido hasta un pH menor o igual a 5; y,

d) extraer el sólido precipitado obtenido en la etapa (d) y secar.

En la presente invención se entiende por “torta de biomasa residual”, el sólido obtenido de filtrar las vinazas resultante de un proceso de producción de bioetanol mediante fermentación de azúcares procedente de biomasa, donde esa biomasa es la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía y que puede ser de primera, segunda y tercera generación como por ejemplo, pero sin limitarse a la paja del maíz, paja de la caña de azúcar y residuos del trigo y arroz entre otros residuos vegetales.

En una realización preferida la torta de biomasa inicial para el procedimiento de recuperación y modificación de la lignina presente en dicha torta procede del

proceso de obtención de bioetanol mediante fermentación, que comprende las siguientes etapas, conocidas por un experto en la materia:

(i) La materia prima o biomasa se recibe en forma de fardo. Los materiales molidos y limpios se envían para el pretratamiento, que consiste en un proceso que involucra hidrólisis ácida caliente e inyección de vapor con una descompresión instantánea del material para separar la lignina de la celulosa y la hemicelulosa (conocido como explosión de vapor (en inglés “steam explosion”)).

(ii) A continuación se encuentra una etapa de acondicionamiento, que permite ajustar la temperatura, el pH y el contenido de sólidos de la biomasa pretratada para alcanzar las condiciones para que funcionen las celulasas aguas abajo.

(iii) El material acondicionado obtenido de la etapa anterior se pasa después a la torre de licuefacción, donde la viscosidad del material disminuye para facilitar la etapa de sacarificación. La sacarificación y la fermentación tienen lugar secuencialmente para maximizar el rendimiento del etanol asegurando condiciones óptimas para cada etapa.

(iv) En la etapa de fermentación, tanto la glucosa (azúcar C6) como la xilosa (azúcar C5) se convierten a etanol simultáneamente mediante levaduras C5 propagadas y altamente eficaces.

Una vez que el material entra en la zona de destilación, el etanol se extrae para producir el biocombustible bajo especificaciones de calidad de mercado definidas. Después de la destilación, se procesa la vinaza resultante (separación sólido / líquido) para obtener la torta de biomasa (mediante filtración) y el jarabe (mediante evaporación).

En ese momento, la torta y el jarabe se suele introducir en una caldera de biomasa para la producción de energía y vapor (cogeneración). Sin embargo, en la presente invención esta torta obtenida se utiliza como material de partida para su revalorización, obteniendo lignina funcionalizada en el procedimiento de la presente invención.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención en la etapa (a) la base se selecciona de entre NaOH, KOH y LiOH y una combinación de los mismos. Más preferiblemente la base es NaOH, aún más preferiblemente la base es NaOH con una concentración de entre 2 % y 4 %.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención en la etapa (a) la relación entre la torta y la base es de 7:1 a 3:1, más preferiblemente es de entre 7:1 y 5:1.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención la disolución de la etapa (a) se calienta a una temperatura de entre 90 ºC y 100 ºC, más preferiblemente durante un tiempo de entre 2 y 4 horas.

En la presente invención se entiende por “lignina funcionalizada”, aquella lignina que tiene sustituidas, las posiciones que originalmente estaban ocupadas por grupos hidroxilo, por cadenas alquílicas, alílicas o cadena con epóxidos, en forma de éteres en esos grupos alcoholes, tras la realización de una reacción de sustitución nucleófila tipo 2 en la lignina que se encuentra en una torta de biomasa.

Para esta funcionalización de la lignina se utilizan los reactivos orgánicos halogenados descritos anteriormente.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención los reactivos orgánicos halogenados se seleccionan de entre un 1-bromobutano, 1-bromopropano, bromuro de alilo y epiclorhidrina, más preferiblemente 1-bromopropano.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención la separación de la etapa (b) se lleva a cabo mediante filtro, prensa o centrifuga, más preferiblemente filtro.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención la fase sólida de etapa (a) que se separa en la etapa (b) se lleva a caldera de biomasa.

En la presente invención se entiende por “caldera de biomasa” el reactor destinado a la obtención de energía y vapor a partir de la torta sólida con restos de lignina.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención la fase liquida obtenida en la etapa (b) se lleva a una etapa de enfriamiento a temperatura de entre 15 ºC y 30 ºC antes de realizar la etapa (c).

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención el ácido de la etapa (c) se selecciona de entre ácido fórmico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención la etapa de extracción (d) del sólido precipitado obtenido en la etapa (b) se lleva a cabo mediante decantación.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Muestra un esquema del proceso de extracción y modificación en una única etapa de la lignina presente en la torta de biomasa residual del proceso de obtención de etanol a partir de material lignocelulósico.

Fig. 2. Representa la comparación de los rendimientos globales de los procesos de extracción y modificación en una y dos etapas descritos en los ejemplos 1 y 2, para diferentes reactivos orgánicos halogenados.

EJEMPLOS

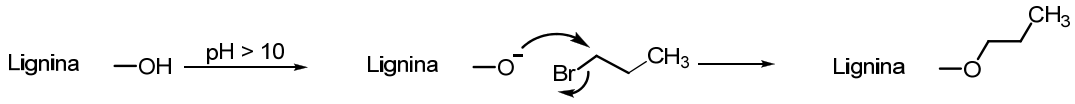
A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores.

Ejemplo 1: Extracción y modificación de la lignina en una etapa (Fig. 1)

Para llevar a cabo la extracción y la modificación de la lignina procedente de la torta de biomasa, obtenida de las vinazas filtradas resultantes del proceso de obtención de etanol, se procedió de la siguiente manera:

En un reactor se solubilizaron 10 g de torta con 0,06 mmol de 1-bromo propano en una disolución 4 % NaOH en una relación sólido/líquido de 1:5. La mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a 99 ºC de temperatura, manteniendo el pH > 10.

Se produjo la siguiente reacción:



Esquema 1

A continuación se sometió a una separación sólido-líquido mediante filtración a vacío o centrifuga obteniendo un líquido y por otro lado un sólido compuesto por azúcares remanentes del proceso, lignina residual y compuestos inorgánicos insolubles.

El filtrado obtenido se sometió a una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente.

El líquido obtenido rico en lignina se llevó a un pH de entre 5 y 3 adicionando ácido clorhídrico al 4 % precipitando así la lignina funcionalizada.

A continuación, se sometió de nuevo a una etapa de separación sólido-líquido, donde en este caso el líquido se lleva a tratamiento de efluentes, y el sólido obtenido fue una torta de lignina funcionalizada con un 50 % de humedad que se

llevó a secadero obteniéndose entre un 85 - 95 % de sólidos totales con un rendimiento final de 50 – 60 % de lignina funcionalizada.

Ejemplo 2: Ensayo comparativo de extracción y modificación de la lignina en dos etapas.

Para llevar a cabo la extracción y la modificación de la lignina procedente de la torta de biomasa, obtenida de las vinazas filtradas resultantes del proceso de obtención de etanol, se procedió de la siguiente manera:

Primera etapa de extracción de la lignina:
Se sometieron 60 g de torta a un proceso de extracción en medio alcalino usando una disolución al 4 % con NaOH, en una relación 7:1 en peso en base seca (esta relación podría variar a 3:1, aunque no provoca ningún cambio en el desarrollo del proceso ni en el producto final), a una temperatura de 99 ºC, a un tiempo de residencia de 4 horas y a un pH > 10.

A continuación se sometió a una separación sólido-líquido en un filtro prensa obteniéndose un líquido y por otro lado un sólido (azúcares remanentes del proceso, lignina residual e inorgánicos) que va a caldera de biomasa. El líquido rico en lignina se somete a una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente.

Posteriormente el líquido pasa a una etapa de precipitación con ácido sulfúrico al 4 % a un pH entre 4,5 - 3 (nunca < 3).

A continuación se somete a una etapa de separación sólido/líquido donde en este caso el líquido se lleva a tratamiento de efluentes y el sólido que es una torta (con 50 % humedad) se lleva a secadero de donde se obtiene con un 85 - 95 % de sólidos totales y un 38 % de rendimiento de lignina extraída.

Segunda etapa de modificación de la lignina extraída:
En un reactor se solubilizaron 500 mg lignina extraída anteriormente con 0,06 mmol de un derivado halogenado de cadena carbonada 1-bromo propano, en una

disolución 5 % NaOH en una relación sólido/líquido de 1:10. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a temperatura de 80 ºC.

A continuación se sometió a una separación sólido-líquido (filtración a vacío o centrifuga) obteniendo un líquido y por otro lado un sólido (azúcares remanentes del proceso, lignina residual y compuestos inorgánicos insolubles).

El líquido obtenido rico en lignina se llevó a pH 3 con ácido clorhídrico al 4 %, precipitando así la lignina funcionalizada.

Se sometió de nuevo a una etapa de separación sólido-líquido y el sólido obtenido fue una torta de lignina (con aproximadamente un 50 % de humedad) se llevó a secadero de donde se llevó al 95 % de sólidos totales, obteniéndose una lignina modificada final con un rendimiento total en las dos etapas del 24 – 25 %.

Los resultados obtenidos en los ejemplos 1 y 2 fueron comparados utilizando diferentes reactivos orgánicos halogenados (Tabla 1 y Fig. 2):

Tabla 1: Comparación de los rendimientos globales de los procesos de extracción y modificación en una y dos etapas.

Reactivo	Rendimiento Una Etapa	Rendimiento Dos Etapas	Incremento Rendimiento
1-Bromobutano	58,8 %	25,2 %	33,6 %
1-Bromopropano	50,8 %	24,8 %	26 %
Bromuro de alilo	58,4 %	24,9 %	33,5 %

Ejemplo 3: Influencia del tiempo en el rendimiento final obtenido de lignina funcionalizada recuperada.

Para llevar a cabo la extracción y la modificación de la lignina procedente de la torta de biomasa, obtenida de las vinazas filtradas resultantes del proceso de obtención de etanol, se procedió de la siguiente manera:

En un reactor se solubilizaron 10 g de torta con 0,06 mmol de 1-bromo propano en una disolución 4 % NaOH en una relación sólido/líquido de 1:5. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a 90 ºC de temperatura, manteniendo el pH > 10.

A continuación se sometió a una separación sólido-líquido (filtración a vacío o centrifuga) obteniendo un líquido y por otro lado un sólido compuesto por los azúcares remanentes del proceso, lignina residual y compuestos inorgánicos insolubles.

El filtrado obtenido se pudo someter opcionalmente a una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente.

El líquido obtenido rico en lignina se llevó a pH 4,5 -3 adicionando clorhídrico al 4 % precipitando así la lignina.

A continuación se sometió de nuevo a una etapa de separación sólido-líquido, donde en este caso el líquido se lleva a tratamiento de efluentes, y el sólido obtenido fue una torta de lignina (con 50 % humedad) que se llevó a secadero de donde se llevó a 85 – 95 % de sólidos totales y obteniéndose un rendimiento final de 40 % de lignina final.

Ejemplo 4:

En un reactor se solubilizaron 10 g de torta con 0,06 mmol de 1-bromo propano en una disolución 4 % NaOH en una relación sólido/líquido de 1:5. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a 70 ºC de temperatura, manteniendo el pH > 10.

A continuación, se sometió a una separación sólido-líquido (filtración a vacío o centrifuga) obteniendo un líquido y por otro lado un sólido compuesto por los azúcares remanentes del proceso, lignina residual y compuestos inorgánicos

insolubles. El filtrado obtenido se pudo someter opcionalmente a una etapa de enfriamiento a temperatura ambiente.

El líquido obtenido rico en lignina se llevó a pH 4,5 - 3 adicionando clorhídrico al 4 % precipitando así la lignina.

A continuación se sometió de nuevo a una etapa de separación sólido-líquido, donde en este caso el líquido se lleva a tratamiento de efluentes, y el sólido obtenido fue una torta de lignina (con aproximadamente 50 % humedad) que se llevó a secadero con un 85 – 95 % de sólidos totales y obteniéndose un rendimiento global de 19,3 % de lignina final.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ejemplos 2 a 4 se compararon los rendimientos obtenidos a diferentes temperaturas y utilizando 1-bromopropano como reactivo orgánico halogenado (Tabla 2):

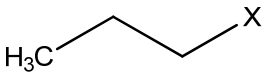
Tabla 2: Comparación de los rendimientos globales de los procesos de extracción y modificación en una y dos etapas a diferentes temperaturas.

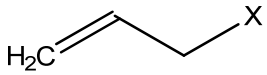
Reactivo	Rendimiento Dos etapas	Rendimiento Una etapa	
	90 ºC	90 ºC	70 ºC
1-Bromopropano	24,8 %	50,8 %	19,3 %

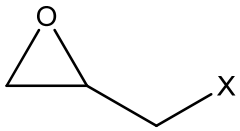
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de lignina funcionalizada a partir de torta de biomasa residual que comprende las siguientes etapas:

a) disolver la torta de biomasa en una base a un pH mayor o igual a 10 junto con un compuesto orgánico halogenado seleccionado de entre los siguientes,

- reactivo derivado halogenado de cadena carbonada saturada, 

, siendo X un halógeno:
- reactivo derivado halogenado de cadena carbonada con al menos una insaturación 

, siendo X un halógeno; o,
- reactivo derivado halogenado con un epóxido 

, siendo X un halógeno:

y calentar la disolución a una temperatura de entre 80 ºC y 120 ºC,

b) separar la fase líquida de la sólida obtenidas en la etapa (a);

c) adicionar sobre el líquido obtenido en la etapa (b) un ácido hasta un pH menor o igual a 5; y,

d) extraer el sólido precipitado obtenido en la etapa (c), y secar.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la base se selecciona de entre NaOH, KOH y LiOH o cualquiera de sus combinaciones.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la base se encuentra en una concentración de entre 2 % y 4 %.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la relación entre la torta y la base en la etapa (a) es de entre 7:1 a 3:1.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, donde la relación entre la torta y la base en la etapa (a) es de entre 7:1 a 5:1.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, donde la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura óptima de entre 90 ºC y 100 ºC durante un tiempo de entre 2 y 4 horas.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, donde el compuesto orgánico halogenado se selecciona de entre 1-bromobutano, 1-bromopropano, bromuro de alilo y epiclorhidrina.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la separación de la etapa (b) se lleva a cabo mediante filtro, prensa o centrifuga.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la fase sólida obtenida en la etapa (b) se lleva a caldera de biomasa.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la fase liquida obtenida en la etapa (b) se lleva a una etapa de enfriamiento a temperatura de entre 15 ºC y 30 ºC antes de la etapa (c).

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el ácido de la etapa (c) se selecciona de entre ácido fórmico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la etapa de extracción (d) del sólido precipitado obtenido en la etapa (b) se lleva a cabo mediante decantación.

FIG. 1

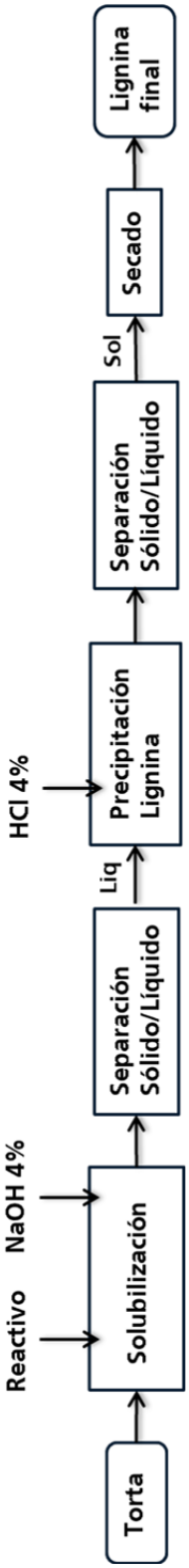
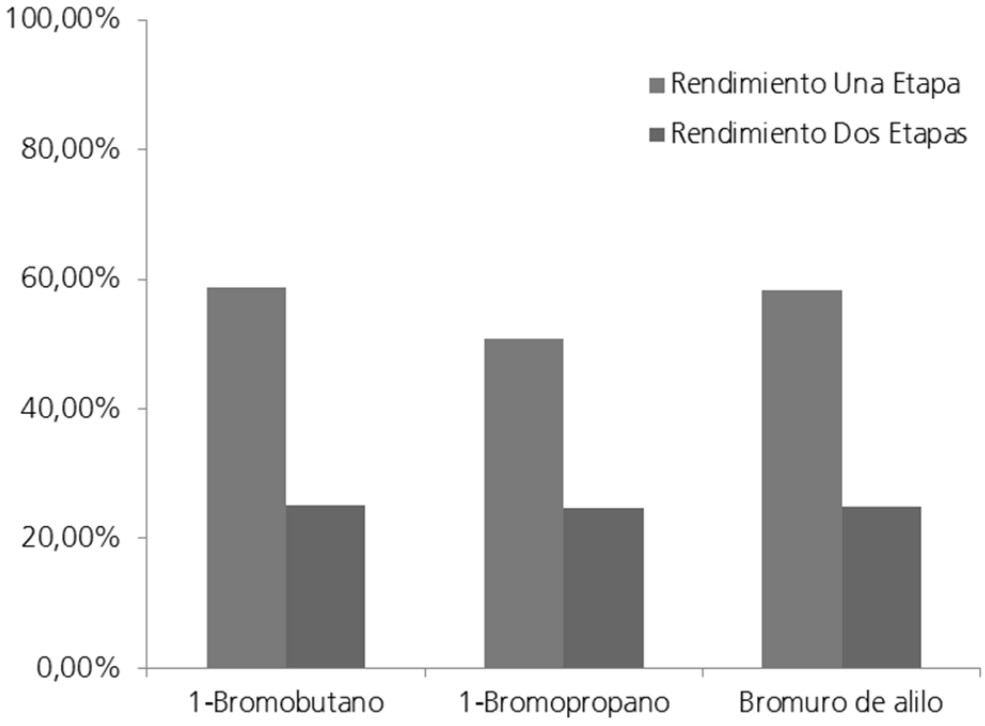

Torta
Reactivo
NaOH 4%
Solubilización
Separación Sólido/Líquido
Liq
HCl 4%
Precipitación Lignina
Separación Sólido/Líquido
Sol
Secado
Lignina final

FIG. 2


100,00%
80,00%
60,00%
40,00%
20,00%
0,00%
Rendimiento Una Etapa
Rendimiento Dos Etapas
1-Bromobutano
1-Bromopropano
Bromuro de alilo

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201730026

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 12.01.2017

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. CI. :** ***C08H7/00*** (2011.01)
C07G1/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHEN, C et al. Epoxidation and etherification of alkaline lignin to prepare water-soluble derivatives and its performance in improvement of enzymatic hydrolysis efficiency. Biotechnology for biofuels, 2016, Vol. 9, Nº 87, Páginas 1-15. Preparation of LPEGs, figura 1.	1-12
A	MALUTAN T et al. Lignin modification by epoxidation. BioResources, 31/10/2008, Vol. 3, Nº 4, Páginas 1371 - 1376, ISSN 1930-2126. Experimental, figura 1, tabla 1.	1-12
A	El MANSOURI N-E, et al. Synthesis and characterization of Kraft lignin-based epoxy resins. BioResources, 01/05/2011, Vol. 6, Nº 3, Páginas 2492 - 2503. Experimental, figura 3.	1-12
A	KOIKE T. Progress in development of epoxy resin systems based on wood biomass in Japan. Polymer Engineering and Science, 31/03/2012, Vol. 52, Nº 4, Páginas 701 - 717, ISSN 0032-3888, <DOI: doi:10.1002/pen.23119>. Wood-based epoxy resin systems, Tabla 2, Figura 13.	1-12
A	SINGH, A. et al. Sal (*Shorea Robusta*) leaves lignin epoxidation and its use in epoxy based coatings. American Journal of Polymer Science, 2012, Vol. 2, Nº 1, Páginas 14-18. Experimental.	1-12
A	COTANA, F, et al. Lignin as co-product of second generation bioethanol production from ligno-cellulosic biomass. Energy Procedia, 2014, Vol. 45, Páginas 52-60. 1 Introduction, 3. Results and discussion.	1-12

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	Examinador	Página
28.06.2018	M. González Rodríguez	1/5

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

C08H, 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, NPL, COMPENDEX, EMBASE, BIOSIS, MEDLINE, GOOGLE PATENTS, GOOGLE SCHOLAR.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.06.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-12	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-12	**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	CHEN, C et al. Epoxidation and etherification of alkaline lignin to prepare water-soluble derivatives and its performance in improvement of enzymatic hydrolysis efficiency.	2016
D02	MALUTAN T et al. Lignin modification by epoxidation.	31.10.2008
D03	El MANSOURI N-E, et al. Synthesis and characterization of Kraft lignin-based epoxy resins.	01.05.2011
D04	KOIKE T. Progress in development of epoxy resin systems based on wood biomass in Japan.	31.03.2012
D05	SINGH, A. et al. Sal (*Shorea Robusta*) leaves lignin epoxidation and its use in epoxy based coatings.	2012
D06	COTANA, F, et al. Lignin as co-product of second generation bioethanol production from ligno-cellulosic biomass.	2014

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 documento D01 describe un procedimiento para el tratamiento de biomasa residual y obtención de lignina modificada que consta de las siguientes etapas: - Tratamiento hidrotérmico de la biomasa a 170ºC para degradar las hemicelulosas y obtener xylo-olisacáridos, - extracción de la lignina del residuo de la etapa anterior con una solución alcalina al 4% y a 60ºC, - precipitación ácida del líquido obtenido para obtener lignina alcalina, - epoxidación de la lignina alcalina con epiclorhidrina, -eterificación con polietilenglicol (PEG) para obtener derivados de lignina solubles en agua (LPEGs) (Ver Preparation of LPEGs, figura 1). En el procedimiento divulgado en D01, primero se extrae lignina y a continuación se lleva a cabo la reacción de modificación química de la misma, por lo que extracción y modificación no se realizan en un único paso como en el procedimiento objeto de la solicitud.

El documento D02 describe un procedimiento de modificación química de lignina mediante epoxidación con epiclorhidrina. En el procedimiento descrito se utiliza lignina alcalina obtenida a partir de paja de trigo y hierba Sarkanda como materia prima, se introduce en un reactor agitado con una disolución de hidróxido de sodio 20% w/w y se mezcla a continuación con epiclorhidrina (ratio lignina/epiclorhidrina 1:10), se desarrolla la reación de epoxidación a temperaturas de 50, 70 o 90ºC durante 3-7 horas, tras las cuales se somete el producto a una etapa de neutralización con bifosfato de sodio (NaH_2PO_4) y se separan las fases sólida y líquida (Ver Experimental, figura 1, tabla 1). A diferencia del procedimiento reivindicado en la solicitud, el documento D02 recoge un procedimiento para obtener lignina modificada en dos pasos, ya que en primer lugar se extrae la lignina de la biomasa y a continuación se somete a epoxidación.

El documento D03 recoge un procedimiento de epoxidación de lignina similar al anterior, pero utiliza como materia prima lignina tipo kraft en lugar de lignina alcalina (Ver Experimental, figura 3). Al igual que en el caso anterior, en primer lugar se extrae la lignina, en este caso mediante un proceso Kraft, y a continuación se modifica químicamente, a diferencia de la solicitud donde se realizan ambos procesos en un paso.

El documento D04 recoge diferentes procedimientos para la producción de resinas epoxi a partir de biomasa de madera, en concreto, en el método I, la madera es descompuesta con vapor a alta presión y se somete a una etapa de extracción de lignina con metanol, tras lo cual se trata la lignina obtenida con epiclorhidrina (Ver Wood-based epoxy resin systems, Tabla 2, Figura 13). En ninguno de los procedimientos propuestos en D04 se lleva a cabo la extracción de lignina y la modificación en un único paso.

El documento D05 recoge un procedimiento de extracción de lignina de hojas del árbol Sal (*Shorea Robusta*) mediante tratamiento con una solución alcalina y posterior epoxidación de la lignina extraída y purificada con un compuesto halogenado (epiclorhidrina) (Ver Experimental). Como en los casos anteriores el procedimiento no contempla la extracción de lignina y la epoxidación en un único paso.

El documento D06 recoge el aprovechamiento de residuos de biomasa procedentes de procedimientos de obtención de bioetanol para la obtención de lignina, indicando la necesidad de extraer y purificar la lignina del residuo de manera previa a su valorización (1. Introduction, 3. Results and discussion).

A la vista de los documentos D01-D06 se considera que, pese a existir en ellos características técnicas comunes con el procedimiento objeto de la reivindicación 1, no parece existir ninguna indicación en dichos documentos que hubiera podido conducir al experto en la materia a un procedimiento de obtención de lignina funcionalizada a partir de una torta de biomasa residual donde la extracción y la funcionalización de la lignina se realicen en un único paso.

En conclusión, se considera que la reivindicación independiente 1 y sus dependientes 2-12 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva de acuerdo a lo establecido en los art. 6 y 8 Ley de Patentes 11/86.