

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 961 134**

21 Número de solicitud: 202230732

51 Int. Cl.:

C07C 37/54 (2006.01)

C07G 1/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B01J 19/12 (2006.01)

B01J 27/20 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

08.08.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.03.2024

Fecha de concesión:

09.09.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

16.09.2024

73 Titular/es:

FUNDACIÓN ANDALTEC (80.0%)
Pol. Ind. Cañada de la Fuente, C. Vílches, 34
23600 Martos (Jaén) ES y
UNIVERSIDAD DE JAÉN (20.0%)

72 Inventor/es:

PEÑAS SANJUÁN, Antonio;
MELGUIZO GUIJARRO, Manuel;
FONTECHA CÁMARA, María Ángeles;
SORIANO CUADRADO, Belén;
ORRIACH FERNÁNDEZ, Francisco José;
DELGADO BLANCA, Irene y
CANO GALEY, Manuela

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MÉTODO DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA MEDIANTE MICROONDAS**

57 Resumen:

Método de despolimerización de lignina mediante microondas. La presente invención se refiere a un método de despolimerización de lignina mediante microondas en moléculas con alto interés tecnológico como vainillina, derivados fenólicos, entre otros, en una única etapa de poner en contacto lignina con un catalizador, que es un nanomaterial de naturaleza carbonosa en presencia de un disolvente, a una temperatura entre 80°C y 120°C y aplicando una potencia de microondas entre 50W y 100W, durante un tiempo de entre 1 y 15 minutos. El método de la presente invención reduce la temperatura y tiempo de reacción drásticamente comparado con los métodos ya conocidos, y evita el empleo de catalizadores metálicos o ácidos/bases fuertes.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 961 134 B2

DESCRIPCIÓN**MÉTODO DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA MEDIANTE MICROONDAS**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de despolimerización de lignina mediante el empleo de radiación microondas usando un nanomaterial de naturaleza carbonosa como catalizador.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La lignina se trata de uno de los biopolímeros más abundantes de la tierra, en concreto se trata de un polímero natural heterogéneo, de carácter aromático, constituyente de plantas, y usualmente, asociado a la celulosa y la hemicelulosa. En actualidad la lignina es considerada como una materia prima estratégica, debido a que se trata de una fuente de biocombustibles, moléculas activas, alimentos y precursores de síntesis. Sin embargo, su estructura de naturaleza polimérica compleja requiere de procesos de despolimerización y/o fragmentación que emplean altas temperaturas y presiones, de modo que se lleve a cabo la rotura de los enlaces éter que conectan las unidades monoméricas, y se discriminan y aíslan moléculas discretas definidas.

20

La despolimerización de la lignina es extremadamente difícil debido a su heterogeneidad inherente, así como complejidad y estabilidad estructural. En la actualidad existe una amplia variedad de tecnologías de despolimerización que se pueden agrupar en dos categorías principales, despolimerización biológica y despolimerización termoquímica.

25

La despolimerización biológica requiere del empleo de enzimas, y por lo general, tiene menores rendimientos que la despolimerización termoquímica. Por el contrario, los procesos termoquímicos son más eficientes en cuanto al proceso de fragmentación de la lignina, sin embargo, requieren de un elevado consumo energético.

30

Un ejemplo es el documento ES2819834A1, el cual describe un método de despolimerización a partir de biomasa lignocelulósica que comprende operar en un medio líquido que actúa como solvente, a una temperatura de proceso por debajo de los 200°C, y a presión atmosférica, en condiciones que permitan la destilación de compuestos volátiles del medio solvente y, preferentemente, aislamiento del furfural comprendido en el destilado

35

por condensación. Este método también comprende la separación del sólido (mayoritariamente celulosa) presente en el medio solvente enriquecido en derivados de la despolimerización de la lignina obtenido tras la reacción de despolimerización. Sin embargo, este procedimiento tiene como desventajas, que usa un catalizador altamente corrosivo como es el ácido para-toluensulfónico, disolventes orgánicos como éter de glicol, ácido levulínico o una combinación de ambos (inflamables y con elevado coste) y emplea altas temperaturas de despolimerización entre 150°C y 200°C.

Adicionalmente, otro problema asociado a los procesos de despolimerización de lignina es el uso de una amplia variedad de catalizadores basados en metales nobles como el rutenio (Ru), el rodio (Rh), el paladio (Pd) y el platino (Pt). El empleo de metales nobles no solo genera una preocupación económica, sino que también plantea amenazas para el medio ambiente asociadas con la extracción extensiva y la purificación de los metales. Además, se estima que menos del 1% de los catalizadores basados en metales nobles se reciclan, lo que da como resultado, una baja viabilidad económica de los procesos de despolimerización catalítica heterogénea de la lignina.

ES2206743T3 describe un procedimiento para la despolimerización química de lignina en el que una solución de cobre y peróxido actúa sobre la lignina y/o sustancias de tipo lignina a una temperatura menor que 100°C, caracterizado por que la solución es una solución acuosa que contiene cobre o un complejo de cobre en una concentración de 0,001-5%, un compuesto de coordinación que incluye compuestos o a) que contienen nitrógeno, eligiéndose los compuestos entre piridina, histidilglicina, ftalocianina, acetonitrilo, o b) que contienen un grupo hidroxilo, tal como catecol, o c) que contienen éter, tal como 18-corona-6, o d) que contienen azufre, tal como ácido mercaptosuccínico, o e) que contienen dobles enlaces olefínicos, tal como 1,3-ciclohexadieno, en una concentración entre 0,001% y más baja que 20% pero preferiblemente entre 0,001-5% y peróxido en una concentración de 0,01-20%, preferiblemente entre 0,1-10%, o un sistema que genera la misma cantidad de peróxido. Sin embargo, este procedimiento tiene como desventajas, que emplea como catalizador mezclas de peróxidos y cobre o complejos de cobre, los cuales son difíciles de recuperar, con el objetivo de poder volver a ser utilizados o minimizar los residuos generados. Además, el tiempo de despolimerización es alto, entre 3 horas y 72 horas.

ES2642143A1 describe un proceso para la despolimerización de lignina, en el que el proceso comprende al menos una etapa a) de contacto entre una corriente que contiene

lignina con un catalizador formado por un metal de transición y un soporte, donde el soporte se selecciona de la lista que consiste en nanopartículas de óxido metálico, una estructura unidimensional, nanopartículas de óxido metálico soportadas en una estructura de 10 dimensiones 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, gasóleo y una combinación de los mismos. Sin embargo, este procedimiento requiere una temperatura de despolimerización alta (200°C), utiliza una atmósfera de hidrógeno en ausencia de O₂ y N₂ y requiere un alto tiempo de reacción (4 horas).

Teniendo en cuenta la creciente necesidad de desarrollar procesos sostenibles y con bajo impacto medioambiental, en los últimos años ha surgido el interés por tecnologías como la radiación microondas (MW), la cual, podría mejorar la eficiencia del proceso de despolimerización, tanto desde un punto de vista de la fragmentación de la estructura polimérica como energético, principalmente debido a las reconocidas características de la radiación MW, como velocidad de calentamiento rápido, menor consumo de energía y alta eficiencia de calentamiento.

La radiación microondas se trata de un campo eléctrico de alta frecuencia que al entrar en contacto con cualquier material que posee cargas eléctricas, tales como las moléculas polares del agua, puede producir un proceso de calentamiento, así como favorecer reacciones entre moléculas reactivas.

Por ejemplo, CN107337585A describe un método para preparar compuestos de monofenol mediante la despolimerización de lignina asistida por microondas. El método comprende los siguientes pasos: mezclar lignina y carburo de silicio, colocar la mezcla obtenida en un entorno de reacción de despolimerización por microondas; introducir continuamente un gas portador y un gas de reacción mezclado en el entorno de reacción de despolimerización por microondas para iniciar una reacción; enfriar el gas de pirólisis generado para obtener un líquido de pirólisis; y llevar a cabo una destilación a presión reducida del líquido de pirólisis para obtener un componente no destilado que son los compuestos de monofenol. Sin embargo, este procedimiento tiene las siguientes desventajas: una temperatura de despolimerización alta (500°C – 650°C) y la reacción de despolimerización requiere de una proporción lignina : catalizador de 1:0,5 – 1:1, por lo que la cantidad de catalizador a utilizar es elevada.

- CN111099946A describe un método para preparar un compuesto de hidrocarburo aromático mediante la despolimerización de lignina asistida por microondas, que comprende los siguientes pasos: mezclar uniformemente lignina y disulfuro de molibdeno, e introducir la mezcla en un reactor tubular de microondas; introducir nitrógeno en el reactor para descargar el aire en el sistema de reacción, continuar introduciendo nitrógeno, e introducir metanol y cloruro de hidrógeno; y calentar el reactor a 750-850°C a la frecuencia de microondas de 2,45 GHz y a la potencia de microondas de 800-1200 W, llevando a cabo la preservación del calor durante 5-10min, y condensando el vapor despolimerizado generado, en el que el líquido obtenido por condensación es un compuesto de hidrocarburo aromático. Sin embargo, este procedimiento tiene las siguientes desventajas: alta temperatura de despolimerización (750°C – 850°C) y la reacción de despolimerización requiere de una proporción lignina : catalizador de 1:0,5 – 1:3, por lo que la cantidad de catalizador a utilizar es elevada.
- El uso de la tecnología microondas para procesos de calentamiento, síntesis o despolimerización, presenta ciertas limitaciones dependiendo de la naturaleza de los compuestos involucrados, hecho que afecta directamente a la eficiencia de transferencia o transformación de la radiación MW en calor.
- En resumen, los métodos descritos de despolimerización de lignina conocidos emplean procesos pirolíticos con altas temperaturas y presiones, además del uso de catalizadores metálicos o el uso de procesos enzimáticos, por lo que los métodos suelen resultar caros y tener un alto impacto medioambiental.
- Por lo tanto, existe la necesidad de métodos de despolimerización de lignina en los que se disminuya el tiempo y temperatura de reacción, además del uso de catalizadores que resulten costosos y poco respetuosos con el medioambiente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- La presente invención resuelve los problemas presentes en el estado de la técnica mediante la provisión de un método de despolimerización de lignina mediante el empleo de radiación microondas usando un nanomaterial de naturaleza carbonosa, como susceptible de radiación con alta eficiencia, que actúa como catalizador de despolimerización permitiendo reducir la temperatura y tiempo de reacción drásticamente.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método de despolimerización de lignina mediante microondas, en moléculas con alto interés tecnológico como vainillina, derivados fenólicos, entre otros, en una única etapa de poner en contacto lignina con un catalizador, que es un nanomaterial de naturaleza carbonosa en presencia de un disolvente, a una temperatura entre 80°C y 120°C y aplicando una potencia de microondas entre 50W y 100 W, durante un tiempo de entre 1 y 15 minutos.

Aunque pudieran existir casos o fenómenos de despolimerización de lignina en los que se emplea radiación microondas, en todos ellos se emplean mayores potencias de microondas, mayores temperaturas y tiempos de despolimerización, usan ácidos fuertes o metales nobles, y en ningún caso se emplean nanomateriales de naturaleza carbonosa.

En un modo de realización, la presión es de entre 340-1.725 kPa.

En otro modo de realización, la relación lignina : catalizador es de 1: 0,01.

En un modo de realización preferente, el disolvente se selecciona de agua, alcohol de cadena corta o mezclas de ellos.

Por otra parte, el catalizador que es un nanomaterial de naturaleza carbonosa se selecciona del grupo que comprende grafeno o derivados de grafeno.

En un modo de realización preferente, el catalizador es nanoplaquetas de grafeno. El empleo de nanoplaquetas de grafeno (graphene nanoplatelets, GNPs) como susceptores en el método de la presente invención, se debe a que se tratan de unos materiales con una densidad típica de alrededor de 8 nanómetros, disponibles en diferentes tamaños y formadas por pequeñas láminas de grafeno en forma de plaquetas, similares a las presentes en las paredes de los nanotubos de carbono, aunque en forma plana. Debido a su estructura es posible funcionalizarlos mediante enlaces covalentes o interacciones π - π *stacking*. Además, gracias a su estructura gráfica simple, los GNPs son excelentes conductores eléctricos y térmicos.

Gracias a las características químicas y estructurales, las nanoplaquetas de grafeno son unos susceptores de radiación microonda excelentes, capaces de mejorar sustancialmente la despolimerización de lignina, debido principalmente a dos fenómenos:

- alta capacidad de conversión de la radiación microonda en energía térmica; y
- elevada transferencia de energía entre los GNPs y la lignina debido a las fuertes interacciones π - π que se producen entre las láminas de grafeno y los grupos fenólicos de la lignina.

5

Además, es destacable que los GNPs son susceptores con elevada pureza, baja presencia de metales pesados, fácil fabricación, y económicos, en comparación con otros nanomateriales con propiedades susceptibles.

10 DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la presente invención, se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. El propósito de los ejemplos indicados a continuación sirve para ilustrar la invención, sin por ello limitar el alcance de esta.

15

Ejemplo 1. Despolimerización de lignina kraft mediante el método de la presente invención utilizando metanol como disolvente.

20

Se añadieron en un reactor de microondas: 25 ml de metanol, 1 g de lignina y 0,01 g de nanoplaquetas de grafeno (graphene nanoplatelets, pureza >99.9%, Nanografi). Seguidamente, la mezcla se homogeneizó mediante un baño de ultrasonidos y dicha mezcla se sometió durante 10 minutos a una radiación microondas de 100W.

25

Una vez llevada a cabo la despolimerización, se retiró el catalizador y el resto de sólido, mediante filtración a vacío, obteniéndose los compuestos de despolimerización de lignina en la fracción líquida.

30

Ejemplo 2. Despolimerización de lignina kraft mediante el método de la presente invención utilizando 2-propanol como disolvente.

35

Se añadieron en un reactor de microondas: 25 ml de 2-propanol, 1 g de lignina y 0,01 g de nanoplaquetas de grafeno (graphene nanoplatelets, pureza >99.9%, Nanografi). Seguidamente, la mezcla se homogeneizó mediante un baño de ultrasonidos y dicha mezcla se sometió durante 5 minutos a una radiación microondas de 50W.

Una vez llevada a cabo la despolimerización, se retiró el catalizador y el resto de sólido, mediante filtración a vacío, obteniéndose los compuestos de despolimerización de lignina en la fracción líquida.

5 Ejemplo 3. Despolimerización de lignina kraft mediante el método de la presente invención utilizando metanol/agua como disolvente.

Se añadieron en un reactor de microondas: 25 ml de metanol/agua (1:1), 1 g de lignina y 0,01 g de nanoplaquetas de grafeno (graphene nanoplatelets, pureza >99.9%, Nanografi).

10 Seguidamente, la mezcla se homogeneizó mediante un baño de ultrasonidos y dicha mezcla se sometió durante 5 minutos a una radiación microondas de 100W.

Una vez llevada a cabo la despolimerización, se retiró el catalizador y el resto de sólido, mediante filtración a vacío, obteniéndose los compuestos de despolimerización de lignina en la fracción líquida.

Mediante el método de la presente invención, la despolimerización de la lignina asistida por radiación microondas y empleando como catalizador un nanomaterial de naturaleza carbonosa, como por ejemplo las nanoplaquetas de grafeno, se consigue realizar la despolimerización en un tiempo comprendido entre 1-15 minutos, empleando menores potencias de microondas, temperaturas de despolimerización más bajas y se prescinde del uso de bases, ácidos fuertes o metales nobles.

A continuación, en la Tabla 1 se muestra una comparación de las condiciones de reacción del método de la presente invención y los métodos que se conocen del estado de la técnica.

Tabla 1. Comparación de las condiciones de reacción del método de la presente invención frente a los métodos del estado del arte.

Catalizador	Potencia MW (W)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Referencia
Nanoplaquetas de grafeno (GNPs)	50-100	80-120	1-15	Presente invención
Carbón/grafito/ carbón activado	480	500	14-18	Attada, 2018 (1)
Pd/C-Ni/C-Pt/C	1800	150-230	60-360	Liu, 2021 (2)
SiC/carbón activado/ Biochar	1000	500-700	20	Fan, 2019 (3)

Carbón activado	3000	162	9	Bartoli, 2020 (4)
Carbón activado	700	309-591	8	Wang, 2016 (5)
CH ₂ Cl ₂ vapor/SiC	1000	300-700	15	Wang, 2021 (6)
Carbón activado	700	350	8	Quan Bu, 2014 (7)
Ácido oxálico y fórmico/Cloruro colina	2450MGHz	110-150	15	Muley, 2019 (8)
Metanol/Acido fórmico	400	120-180	30	Shao, 2018 (9)
Carbón activado	700	350	12	Quan Bu, 2011 (10)

Las principales ventajas que presenta este método de la presente invención son:

- Se reduce la potencia de radiación microondas empleada hasta 50W - 100W;
- 5 • Se reduce el tiempo de reacción;
- Se elimina el uso de ácidos o bases fuertes;
- Se elimina el uso de catalizadores metálicos;
- Se elimina el uso de disolventes altamente nocivos para el medio ambiente;
- Se disminuye la temperatura de reacción entre 80-120°C;
- 10 • Se evitan los fenómenos de carbonización de la lignina como consecuencia de reducir la temperatura y tiempo del proceso;
- Reducción del consumo energético como consecuencia de la disminución de la potencia, tiempo y temperatura del proceso;
- Reducción del consumo energético, como consecuencia de que la radiación microondas es más eficiente que el empleo de medios convencionales de calefacción;
- 15 • Versatilidad del procedimiento ya que este se puede emplear para la despolimerización de otro tipo de moléculas con interés tecnológico;

20 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Attada, Y.; Dadi, V. S.; Upendra, N.; Vinu, R. Selective production of phenols from lignin via microwave pyrolysis using different carbonaceous susceptors, Bioresource Technology, 2018, 270, 519.
- 25 2. Xudong, L.; Florent, P.B.; Jiajun, F.; Vitaliy, L. B.; Changwei, H.; James, H. C. Microwave-assisted catalytic depolymerization of lignin from birch sawdust to produce phenolic

monomers utilizing a hydrogen-free strategy, *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402, 123490.

3. Liangliang, F.; Hanwu, S.; Qian, L.; Lijian, L.; Kun L.; Yuhuan, L.; Yunpu W.; Paul, C.;
5 Roger, R.; Wenguang, Z., Screening microwave susceptors for microwave-assisted
pyrolysis of lignin: Comparison of product yield and chemical profile, *Journal of Analytical
and Applied Pyrolysis*, 2019, 142, 104623.

4. Mattia, B.; Luca, R.; Piero, F.; Marco, F. Bio-oils from microwave assisted pyrolysis of
10 kraft lignin operating at reduced residual pressure, *Fuel*, 2020, 278, 118175.

5. Wang, Y.; Dai, L.; Fan, L.; Shan, S.; Liu, Y.; Ruan, R. Review of microwave-assisted
lignin conversion for renewable fuels and chemicals, *Journal of Analytical and Applied
Pyrolysis*, 2016, 119, 104.

6. Wenliang, W.; Xubiao, W.; Zhenhao, M.; Chao, D.; Shiwei, L.; Hailong, Y.; Xinping, L.;
Liping, C.; Sheldon, Q. S.; Yonghao, N. Breaking the lignin conversion bottleneck for
multiple products: Co-production of aryl monomers and carbon nanospheres using one-
step catalyst-free depolymerisation, *Fuel*, 2021, 285, 119211.

7. Quan, B., Hanwu, L.; Lu, W.; Yi, W.; Lei, Z.; Xuesong, Z.; Yupeng, L.; Gayatri, Y.; Juming,
T. Bio-based phenols and fuel production from catalytic microwave pyrolysis of lignin by
activated carbons, *Bioresource Technology*, 2014, 162, 142.

8. Pranjali, D. M., Mobley, J. K; Xinjie, T.; Brian, N.; Joseph, S.; Dorel, M.; Jian, S.; Dorin,
B. Rapid microwave-assisted biomass delignification and lignin depolymerization in deep
eutectic solvents, *Energy Conversion and Management*, 2019, 196, 1080.

9. Lupeng, S.; Qilin, Z.; Tingting, Y.; Xueming Z.; Feng, X. Microwave-assisted efficient
30 depolymerization of alkaline lignin in methanol/formic acid media, *Bioresource Technology*,
2018, 264, 238.

10. Quan, B.; Hanwu, L.; Shoujie, R.; Lu, W.; John, H.; Qin, Z.; Juming T.; Roger, R. Phenol
and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis, *Bioresource
35 Technology*, 2011, 102, 7004.

REIVINDICACIONES

1. Método de despolimerización de lignina mediante microondas caracterizado porque comprende una única etapa de poner en contacto lignina con un catalizador que es un nanomaterial de naturaleza carbonosa en presencia de un disolvente, a una temperatura entre 80°C y 120°C y aplicando una potencia de microondas de 50W-100 W durante un tiempo de entre 1 y 15 minutos.
2. Método de despolimerización de lignina según la reivindicación 1, donde la presión es entre 340-1.725 kPa.
3. Método de despolimerización de lignina según la reivindicación 1 o 2, donde la relación lignina: catalizador es de 1: 0,01.
4. Método de despolimerización de lignina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el catalizador que es un nanomaterial de naturaleza carbonosa se selecciona del grupo que comprende grafeno o derivados de grafeno.
5. Método de despolimerización de lignina según la reivindicación 4, donde el catalizador es nanoplaquetas de grafeno.
6. Método de despolimerización de lignina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el disolvente se selecciona de agua, alcohol de cadena corta o mezclas de ellos.