

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 070 803**

21 Número de solicitud: 202431062

51 Int. Cl.:

C07C 45/51 (2006.01)
C07G 1/00 (2011.01)
C07C 47/565 (2006.01)
C07C 47/575 (2006.01)
B01J 35/39 (2014.01)
B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

17.12.2024

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.06.2026

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100,00%)
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**GUIJARRO CARRATALÁ, Néstor;
MARSET GIMENO, Xavier y
MONTILLA VERDÚ, Salvador**

54 Título: **Método fotocatalítico de flujo para la fragmentación de lignina**

57 Resumen:

Método fotocatalítico de flujo para la fragmentación selectiva de lignina que comprende:

(i) inmovilizar un fotocatalizador sobre un soporte formando un lecho, e introducir el soporte con el fotocatalizador inmovilizado dentro de una columna transparente a la radiación,

(ii) y hacer circular de forma continua una disolución de lignina a través de la columna cargada con el lecho, bajo iluminación, para provocar la fragmentación de la lignina, obteniendo vainillina y siringaldehído,

y tal que el método se lleva a cabo en continuo.

ES 3 070 803 A1

DESCRIPCIÓN

Método fotocatalítico de flujo para la fragmentación de lignina

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra en el campo general de la fotoquímica, y en particular, se refiere a un dispositivo y un procedimiento para obtener compuestos petroquímicos de alto valor añadido (principalmente vainillina y siringaldehído) a partir
10 de la lignina presente en la biomasa vegetal.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Actualmente, alrededor del 95% de los compuestos orgánicos de uso industrial tienen su origen en el petróleo. Por lo tanto, descubrir fuentes alternativas y renovables de
15 estos compuestos petroquímicos es crucial para garantizar una economía sostenible. La biomasa lignocelulósica contenida en residuos agrícolas y forestales se ha consolidado como una fuente de petroquímicos potencial por dos razones principales: (i) su abundancia, ya que se considera que la mayor fuente de carbono que no compite con reservas de comida, y (ii) su composición química, compuesta por una fracción de
20 carbohidratos que está densamente empaquetada con un biopolímero, que constituye la fracción de lignina. Actualmente, las biorrefinerías son capaces de procesar los carbohidratos para obtener biocombustibles, mientras que la lignina se descarta y se emplea como lubricante o combustible de baja calidad. Sin embargo, la lignina, dada su
25 composición rica en unidades aromáticas, se podría convertir en una fuente de compuestos aromáticos de alto valor añadido, siempre y cuando se dispusiera de estrategias eficientes para su valorización. Por lo tanto, desarrollar nuevas tecnologías para extraer los compuestos aromáticos contenidos en la lignina es crucial para ampliar la familia de compuestos bio-petroquímicos y mejorar simultáneamente la competitividad en el mercado de las biorrefinerías al maximizar el aprovechamiento de
30 la biomasa vegetal.

La lignina es un material muy complejo, formado por subunidades aromáticas con grupos oxigenados que se enlazan entre sí formando cadenas. Pero existen una gran variedad de estos enlaces que unen las subunidades.

Cuando se emplean métodos de valorización de la lignina se busca romper el mayor número de estos enlaces que conectan las subunidades para liberar los monómeros. Sin embargo, ningún método es efectivo al 100%. Como resultado se producen monómeros, además de una distribución de oligómeros pequeños que contienen entre
5 2-4 unidades aromáticas enlazadas.

Al final del proceso, se pueden emplear metodologías para aislar los monómeros y oligómeros que se pueden destinar a diferentes aplicaciones.

Actualmente, la tecnología más extendida para llevar a cabo la despolimerización de la
10 lignina involucra metodologías de termocatálisis, aunque otros procedimientos basados en catálisis enzimática, o catálisis básica se han descrito. Brevemente, esta tecnología permite llevar a cabo las reacciones químicas necesarias para fragmentar la lignina. Su mayor inconveniente es que no son competitivos económicamente. La necesidad de trabajar en condiciones de elevada temperatura y presión, en presencia de catalizadores
15 basados en metales nobles y compuestos nocivos o peligrosos, eleva los costes de inversión y operación. Además, las condiciones de reacción tan extremas favorecen reacciones no deseadas, como la hidrogenación, hidrodesoxigenación, o procesos de acoplamiento carbono-carbono, entre otros.

Alternativamente, se ha demostrado que la despolimerización de la lignina se puede
20 llevar a cabo empleando energía solar por medio de fotocatalizadores (Nat. Catal. 2018, 1, 772–780; *Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions*; Xuejiao Wu, Xueting Fan, Shunji Xie, Jinchi Lin, Jun Cheng, Qinghong Zhang, Liangyi Chen, Ye Wang; Sci. Bull. 2019, 64, 1658-1666; *Redox-neutral photocatalytic strategy for selective C–C bond cleavage of lignin and
25 lignin models via PCET process*; Yinling Wang, Yue Liu, Jianghua He, Yuetao Zhang; Chem. Sci. 2015, 6, 7130-7142; *Selective photocatalytic C–C bond cleavage under ambient conditions with earth abundant vanadium complexes*; Sarifuddin Gazi, Wilson Kwok Hung Ng, Rakesh Ganguly, Adhitya Mangala Putra Moeljadi, Hajime Hirao and Han Sen Soo). Estas moléculas o nanopartículas fotocatalizadoras son capaces de
30 generar, sólo con irradiación lumínica, especies altamente reactivas que dirigen los procesos redox involucrados en la fragmentación selectiva de la lignina. Por lo tanto, esta tecnología permite llevar a cabo la valorización de la lignina en condiciones ambientales, lo que minimiza el coste y las reacciones no deseadas.

La vainillina y el siringaldehído destacan entre los productos más atractivos de la
35 fragmentación de la lignina por su campo de aplicación. Así, ambos compuestos son un componente esencial en la formulación de fármacos, cosméticos y fragancias. Sin

embargo, hasta la fecha, no se han reportado metodologías basadas en fotocatalizadores capaces de producir estos compuestos.

5 En el artículo ACS Catal. 2019, 9, 9, 8443–8451; *Ligand-Controlled Photocatalysis of CdS Quantum Dots for Lignin Valorization under Visible Light*; Xuejiao Wu, Shunji Xie, Chenxi Liu, Cheng Zhou, Jinchu Lin, Jincan Kang, Qinghong Zhang, Zhaohui Wang, Ye Wang; se describe la fragmentación de lignina solubilizada por medio de un fotocatalizador basado en nanopartículas semiconductoras de CdS que están dispersas en la propia disolución que contiene la lignina.

10

La solicitud de patente US20220127217A1 describe un procedimiento para fragmentar la lignina en sus constituyentes aromáticos por medio de una oxidación termocatalítica. Este procedimiento involucra el uso de metales nobles como catalizadores y trabaja en condiciones de temperatura por encima de los 150°C y presiones por encima de los 30

15 bares.

20

La solicitud de patente WO2016126207A1 describe un fotocatalizador basado en vanadio con aplicación en la fragmentación de enlaces C-C bajo iluminación. Se menciona la posibilidad de ser empleado en la fragmentación de lignina aunque no se muestran datos.

25

La patente CN113275038B describe el uso de una mezcla de óxidos que contienen titanio y hierro como fotocatalizador junto con peróxido de hidrógeno para la fragmentación de lignina una vez dispersada en un líquido. Sólo se incluyen resultados de fragmentación de moléculas simples que emplean como modelos de lignina.

30

La patente CN110002972 describe el procedimiento por el cual varios fotocatalizadores basados en metales nobles como iridio y rutenio pueden emplearse para fragmentar de forma selectiva la lignina bajo iluminación.

35

La patente CN116328843 describe el uso de una mezcla de catalizadores heterogéneos basados en BiVO₄ y MIL-53(Fe) para llevar a cabo la fragmentación selectiva de lignina, aunque no existe información detallada de los resultados de su aplicación.

Todos los trabajos mencionados tienen en común que el fotocatalizador está disuelto o dispersado en el líquido donde se encuentra la lignina. Como consecuencia, estos

sistemas funcionan en discontinuo, o por lotes (batch), es decir, que tras completar la reacción, se detiene el reactor para aislar y recuperar el fotocatalizador, y aislar y purificar los productos. Existe, por lo tanto, la necesidad de establecer una metodología que utilice (i) como fotocatalizadores materiales de bajo coste, abundantes y no tóxicos, y (ii) como reactores fotocatalíticos sistemas que trabajen en flujo para fragmentar la lignina de forma continua.

La presente invención permite la valorización fotocatalítica de la lignina de forma continua y eliminando las etapas adicionales dedicadas a la recuperación de catalizadores.

El método de la invención se puede poner en práctica en el *sector emergente de las biorefinerías* donde se busca valorizar la biomasa lignocelulósica. A día de hoy, aunque se disponen de estrategias para valorizar la fracción de carbohidratos contenida en la biomasa lignocelulósica, la fracción de lignina se descarta por carecer de una tecnología que permita despolimerizarla de manera controlada y de forma competitiva económicamente.

A día de hoy no existen ejemplos en la literatura de reactores fotocatalíticos de flujo para la valorización de lignina, y de hecho existen apenas unos pocos ejemplos de sistemas fotocatalíticos que han demostrado ser capaces de fragmentar la lignina (Wang, H.; Giardino, G. J.; Chen, R.; Yang, C.; Niu, J.; Wang, D..*Photocatalytic Depolymerization of Native Lignin toward Chemically Recyclable Polymer Networks*. ACS Cent. Sci. 2023, 9, 1, 48–55; Nat. Catal. 2018, 1, 772–780; *Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions*; Xuejiao Wu, Xueting Fan, Shunji Xie, Jinchi Lin, Jun Cheng, Qinghong Zhang, Liangyi Chen, Ye Wang). Al contrario que los estudios anteriores que emplean como fotocatalizadores sales inorgánicas o nanopartículas, en esta invención se emplean moléculas fotocatalizadoras que se pueden modificar fácilmente para incluir grupos funcionales específicos para favorecer su anclaje covalente a un soporte sin afectar a sus propiedades catalíticas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que proporciona un procedimiento de fragmentación de lignina de forma continua sin

necesidad de detener el sistema. El método se lleva a cabo en un reactor de flujo continuo en el que un fotocatalizador de bajo coste y no tóxico, está inmovilizado en su interior inmovilizado sobre un soporte.

- 5 La presente invención se refiere a un método para la fragmentación selectiva de lignina por medio de luz, que se realiza en continuo.

El método fotocatalítico de flujo para la fragmentación selectiva de lignina comprende:

- 10 (i) Inmovilizar un fotocatalizador sobre un soporte, e introducir el soporte con el fotocatalizador inmovilizado (lecho) dentro de una columna transparente a la radiación,
- (ii) y hacer circular de forma continua una disolución de lignina a través de la columna cargada con el lecho, bajo iluminación, para provocar la fragmentación de la lignina, obteniendo vainillina y siringaldehído,
- 15 y tal que el método se lleva a cabo en continuo.

El reactor puede ser un reactor de lecho fluidizado, o de lecho fijo, preferentemente es un reactor de lecho fluidizado.

- 20 El término "lecho" hace referencia al conjunto de soporte con el fotocatalizador inmovilizado. Además, por sus características y cómo se comporta este lecho cuando el sistema está en funcionamiento, se denomina "fluidizado".

La expresión "fotocatalizador molecular" se refiere al fotocatalizador antes de encontrarse inmovilizado sobre el soporte.

- 25 El fotocatalizador molecular es modificado o funcionalizado en una etapa previa a su inmovilización sobre el soporte.

La inmovilización del fotocatalizador se lleva a cabo funcionalizando previamente el fotocatalizador molecular con grupos funcionales que tienen afinidad por el soporte. Estos grupos pueden ser, pero no están limitados a, por ejemplo, silanos, halometilos, aminas, éster, amidas, anhídridos, alcoholes o ácidos carboxílicos. Otras funcionalizaciones de catalizadores y su inmovilización posterior sobre otros soportes se pueden realizar mediante métodos convencionales.

30

- El soporte puede estar compuesto por materiales, tales como óxidos metálicos en forma de nanopartículas, óxidos no metálicos en forma de nanopartículas, lana de vidrio o cuarzo, fibra de cuarzo o resinas poliméricas.
- 35

Ejemplos específicos de óxidos que se pueden usar como soporte incluyen, pero no están limitados a óxidos, como Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , o mezclas de los mismos.

5 Igualmente, el soporte puede estar formado por resinas poliméricas. Algunos ejemplos específicos de las resinas incluyen, pero no están limitados a, resinas seleccionadas entre polímeros o copolímeros de compuestos vinílicos (por ejemplo, estireno, acetato de vinilo, éster acrílico, éster metacrílico, resinas de éster de celulosa, resinas de Wang y resinas de aminometilpoliestireno.

10 En una realización preferente, la etapa (i) se lleva a cabo con nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) con tamaños de entre 40 y 60 micras, como soporte.

En el caso de las realizaciones particulares donde se emplean óxidos como soporte, los grupos funcionales a introducir en el fotocatalizador son grupos silano o derivados de ácidos carboxílicos, tales como amidas, ésteres o anhídridos.

15

En el caso de las realizaciones particulares donde se emplean resinas como soporte, el fotocatalizador se modifica añadiendo un grupo reactivo, ya sea mediante la introducción de un heteroátomo como oxígeno (alcohol) o nitrógeno (amina) que permita la reacción con una resina electrofílica (como la resina de Wang bromada), o bien mediante la
20 introducción de un grupo halometilo, el cual permita la reacción con una resina nucleofílica, como puede ser la resina de Wang.

Las especies fotocatalizadoras se anclan de manera irreversible mediante enlaces covalentes a las partículas del soporte alcanzando un grado de recubrimiento elevado.

25 El fotocatalizador puede ser un compuesto como una cetona aromática, un derivado de dicha cetona aromática, benzofenonadisulfonato de sodio, decatungstato de tetrabutilamonio, decatungstato de sodio, nitrato de uranilo hexahidratado o perclorato de uranilo.

La cetona aromática puede ser, por ejemplo, 5,7,12,14-pentacenetetróna, pentaceno-6,13-diona, 9-fluorenona, benzofenona, aminobenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona,
30 4,4'-diclorobenzofenona, acetofenona, dibenzosuberona, 3,6-dimetoxi-9H-tioxanten-9-ona; 9,10-fenantrenoquinona, xantona, tioxantona, eosina Y, antraquinona (AQ), 2-cloroantraquinona, 2-*terc*-butilantraquinona, ácido 2-antraquinonacarboxílico o sal sódica del ácido antraquinona-2-sulfónico.

Otros tipos de fotocatalizador pueden ser nanopartículas semiconductoras, tales como nanopartículas de sulfuro de cadmio, de sulfuro de indio y zinc o de bromuro de cesio y plomo.

- 5 Según una realización preferente, el fotocatalizador es antraquinona inmovilizada mediante un enlace covalente sobre un soporte de sílice. De este modo se evita que se disperse en la disolución que contiene lignina.

10 El disolvente para obtener la solución de lignina se puede seleccionar entre disolventes orgánicos, de base no acuosa. Por ejemplo, puede ser un disolvente orgánico polar como acetato de etilo, diclorometano, cloroformo, metanol, isopropanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, acetona, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida; *N*-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano, α -terpineol, bromoformo, yoduro de metilo, dicloroetano, tricloroetano, tricloroetileno, clorobenceno, *o*-diclorobenceno, fluorobenceno, yodobenceno, *o* cloronaftaleno, entre otros. El
15 disolvente puede ser un disolvente orgánico apolar como *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-octano, ciclohexano, metilciclohexano, ciclohexadieno, tolueno, *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno, etilbenceno o cumeno, entre otros.

20 Según realizaciones particulares, en la etapa (i), el soporte modificado con el fotocatalizador se introduce y empaqueta en una columna transparente a la radiación, que puede ser, por ejemplo, una columna recta o en espiral.

La **etapa (ii)** puede estar precedida de una etapa de extracción y solubilización de la lignina, que se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo, por el método
25 organosolv, Kraft, lignosulfato o cualquier otra metodología que permita solubilizar la lignina en disolventes orgánicos entre los mencionados anteriormente. Preferentemente el método de obtención de la lignina es el método organosolv.

El método de fragmentación selectiva de lignina puede tener lugar en un único paso de
30 la disolución del fluido que contiene la lignina solubilizada por el reactor, o con múltiples pasos (recirculación), lo que implicaría la conexión de los elementos reservorio de producto (4) y el reservorio de lignina (1) en la **Figura 1**.

El tiempo de residencia de la lignina en el reactor se ajusta para alcanzar una fragmentación óptima en un paso único, o en múltiples pasos, de la disolución de lignina
35 por el reactor. El tiempo de residencia de la lignina puede estar comprendido entre 1 y

75 horas, por ejemplo, entre 20 y 26 horas. Según una realización particular, el tiempo es entre 23-25 h.

La disolución de lignina fluye a través del lecho del reactor donde se encuentra el soporte con el fotocatalizador inmovilizado, y bajo iluminación, las cargas fotogeneradas en el fotocatalizador llevan a cabo la fragmentación selectiva de la misma.

El método de la invención da como resultado moléculas aromáticas oxigenadas de bajo peso molecular, esto es, monómeros (vainillina y siringaldehído, principalmente) y oligómeros de 2, 3 o 4 unidades aromáticas enlazadas y con grupos oxigenados.

En una realización preferente, la fragmentación selectiva de la lignina se consigue en un solo paso por columna – columna que forma parte del reactor - empleando disolventes de base no acuosa.

La invención tiene como objeto adicional un sistema que comprende un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado configurado para trabajar en continuo, en donde las unidades de fotocatalizador están inmovilizadas sobre un lecho a través del cual se hace fluir una disolución de lignina.

La inmovilización de las especies fotocatalíticas permite evitar los procesos de recuperación y reciclaje del fotocatalizador tras el proceso de valorización de lignina.

La fragmentación de lignina ocurre en la columna que forma parte del reactor, que contiene el lecho constituido por el soporte con el fotocatalizador inmovilizado, cuando la disolución de lignina circula a través del lecho y la columna se encuentra bajo iluminación.

El sistema fotocatalítico para la fragmentación selectiva de lignina según el método definido anteriormente comprende:

- un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado que comprende un soporte sobre el que se encuentra inmovilizado un fotocatalizador, conformando un lecho,
- una disolución de lignina,
- un sistema de flujo para controlar la velocidad de flujo de la disolución de lignina,
- un sistema de iluminación que permite una irradiación homogénea del reactor.

En una realización preferente, el sistema fotocatalítico para la fragmentación selectiva de lignina según el método definido anteriormente comprende:

- un reservorio que contienen la lignina solubilizada de partida;
- un sistema de flujo que comprende: un elemento de tipo hidráulico para impulsar la lignina y una conducción que traslada la disolución de lignina hasta, y desde, el reactor;
- 5 - un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado que comprende: una columna de material transparente a la iluminación que está rellena con el lecho, filtros tales como placas porosas, a la entrada y salida del reactor;
- un sistema de iluminación que permite una irradiación homogénea del reactor;
- un reservorio donde se recoge el producto de la reacción.

10

Las placas porosas son una alternativa para realizar la función de filtros, que previenen la pérdida por arrastre del lecho, pero permiten la entrada y salida de la lignina solubilizada.

15 El sistema fotocatalítico para la fragmentación selectiva de lignina según el método definido anteriormente comprende, según una realización particular mostrada en la figura 1:

- un reservorio (1) que contienen la lignina solubilizada de partida;
- un sistema de flujo (2) que comprende un elemento de tipo hidráulico para el desplazamiento de la disolución de lignina y una conducción que traslada la disolución de lignina hasta, y desde, el reactor;
- 20 - un reactor fotocatalítico (3) de lecho fluidizado que comprende: una columna (3.a) de material transparente a la iluminación de trabajo que está rellena con el lecho (3.b), placas porosas (3.c) a la entrada y salida del reactor,
- 25 - un sistema de iluminación (3.d) que permite una irradiación homogénea del reactor;
- un reservorio (4) donde se recoge el producto de la reacción.

El sistema de flujo (2 en Figura 1) comprende un elemento de tipo hidráulico que permite el desplazamiento de fluido a través del reactor. Según realizaciones particulares, el sistema de flujo consiste en una bomba peristáltica que permite controlar la velocidad de flujo de disolución de lignina y la recirculación de la misma. Otras opciones de elemento de tipo hidráulico son el empleo de bombas de jeringa o de diafragma para impulsar el fluido que contiene lignina.

La columna y el lecho (3.a y 3.b en el ejemplo de realización de la Figura 1) pueden tener longitud y diámetro variables. La longitud y diámetro de sección del reactor fotocatalítico se ajusta para maximizar la irradiación sobre el fotocatalizador.

El lecho fluidizado (3.b en Figura 1) puede:

- (1) estar formado únicamente por un soporte con un fotocatalizador inmovilizado o;
- (2) estar constituido por el soporte con el fotocatalizador inmovilizado y por esferas transparentes (vidrio o cuarzo) para minimizar el volumen interno sin afectar la transmisión de irradiación.

En el caso denominado (2) (párrafo anterior) las esferas transparentes tienen la función de crear un espacio (desprovisto de catalizador y soporte) en la columna para minimizar el gasto de material.

- 10 Las placas porosas (3.c en el ejemplo de la Figura 1) están constituidas por material cerámico o polimérico convencional para estos componentes, y tienen un tamaño de poro inferior al tamaño de las partículas que constituyen el soporte.

El sistema de iluminación (3.d en el ejemplo de realización según la Figura 1) puede comprender una fuente de iluminación monocromática o policromática. La iluminación se realiza de forma inclinada, preferentemente perpendicular, a las paredes de la columna transparente a la radiación y al flujo de disolución de lignina. El sistema de iluminación utiliza una longitud de onda que se escoge para maximizar la absorción por parte del fotocatalizador.

- 20 Según realizaciones particulares, la bomba peristáltica está dispuesta en serie con la columna transparente.

Según una realización particular, el sistema comprende:

- un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado que comprende un soporte sobre el que se encuentra inmovilizado un fotocatalizador, conformando un lecho,
- 25 - una disolución de lignina,
- un sistema de flujo para controlar la velocidad de flujo de la disolución de lignina,
- un sistema de iluminación que permite una irradiación homogénea del reactor.

Según una realización preferente, el sistema comprende:

- 30 - una disolución de lignina (1) en acetonitrilo,
- una bomba peristáltica (2) para desplazar la disolución de lignina a través del reactor y controlar la velocidad de flujo,
- un reactor fotocatalítico (3) del que forma parte una columna transparente a la radiación, que contiene un lecho constituido por partículas de óxido de silicio con el

fotocatalizador de antraquinona soportado, y tal que al hacer fluir la disolución de lignina a su través se fluidiza el lecho y

- un reservorio (4) de la disolución de lignina a la salida del reactor.

- 5 Los estudios de fragmentación realizados empleando modelos de lignina demostraron que el reactor de lecho fluidizado superaba en rendimiento de conversión y fragmentación a los reactores convencionales. Los estudios realizados sobre lignina natural revelaron vainillina y siringaldehído como los productos mayoritarios, en cantidades variables según la naturaleza de la lignina, alcanzando rendimientos de
10 extracción de vainillina cercanos al 8.0 %p/p.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 15 **Figura 1.-** (a) Esquema de una realización preferente del sistema fotocatalítico de lecho incluyendo los componentes del mismo: reservorio (1) donde se encuentra la disolución de lignina solubilizada, (2) la bomba peristáltica (que define el sistema de flujo), reactor fotocatalítico (3) que está compuesto por una columna (3.a) cuya pared es transparente a la radiación y que está rellena del lecho (3.b) formado por nanopartículas de SiO₂
20 sobre el que se ha inmovilizado el fotocatalizador de antraquinona, y consta de placas porosas (3.c), que pueden ser atravesadas por la disolución de lignina pero no por el lecho. El reactor también comprende fuentes de iluminación (3.d) (que constituyen el sistema de iluminación). Por último, la disolución a la salida del reactor se recolecta en el reservorio de productos (4). Las flechas dispuestas sobre la conducción que conecta
25 (1) y (4) indican el flujo del líquido que contiene lignina o derivados de su fragmentación fotocatalítica. Las flechas en zig-zag junto a la fuente de iluminación (3.d) indican la direccionalidad de la iluminación que proporciona el sistema de iluminación.

EJEMPLOS

30

- Materiales:** KOH (99%) se adquirió de Sigma-Aldrich. Acetato de etilo (>99.8%) se adquirió de VWR Chemicals. Nitrobencono (99.5+%) se adquirió de TCI. 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído (>98.0%) se adquirió de Sigma-Aldrich. N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (>99%) se adquirió de Sigma-Aldrich. Agua Millipore
35 MQ. Etanol absoluto (99.8+%) se adquirió de Fisher Chemicals. 1,4-dioxano (>99.5%)

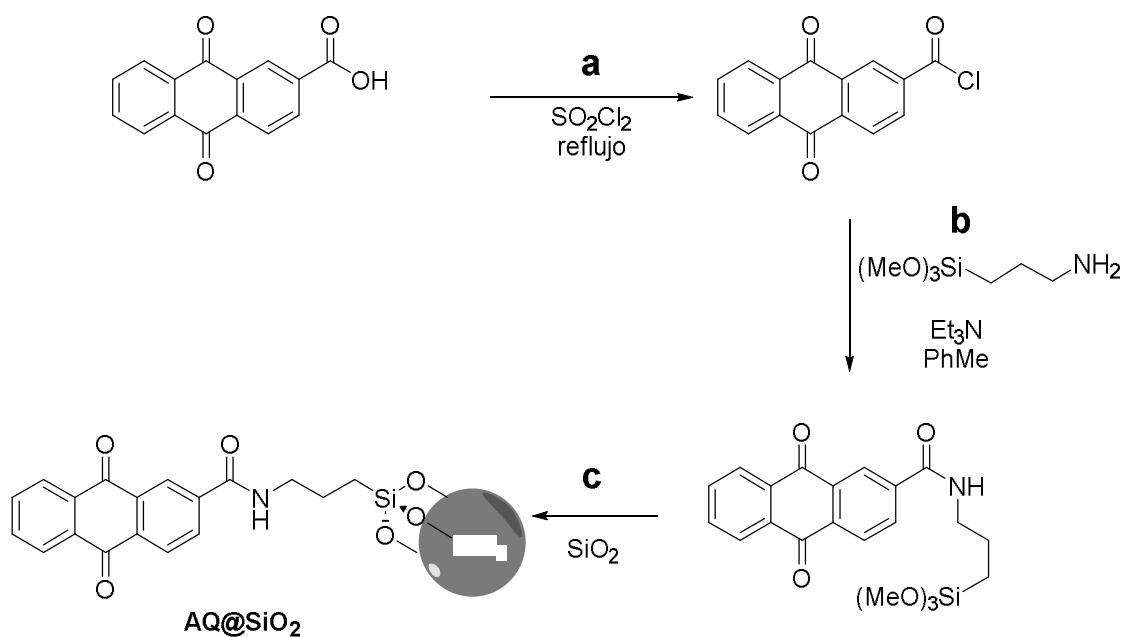
se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. Acetona (>99.5 %) adquirido de VWR Chemicals. HCl (37%, *extra pure*) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. H₂SO₄ (95 – 98%) se adquirió de Sigma. Resina de Wang bromada se adquirió de Iris Biotech. Bromuro de tetrabutilamonio (>98.0%) se adquirió de Sigma-Aldrich. 1- aminoantraquinona (97%) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. Tetrahidrofurano (>99.0%) se adquirió de Sigma-Aldrich. Poliestireno aminometilado (10-200 *mesh*) se adquirió de Sigma-Aldrich. 2-Metil-9,10-antraquinona (≥99.0%) suministrado por TCI EUROPE. N-Bromosuccinimida (99 %) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. Peróxido de benzoílo (con 25% de agua) se adquirió de Sigma-Aldrich. Benceno ((≥99.5%) se adquirió de VWR Chemicals. Sulfato de magnesio (97%) anhidro se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. (3-Aminopropil)trimetoxisilano (97%) se adquirió de Sigma-Aldrich. Ácido antraquinona-2-carboxílico (98 %) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. Diclorometano (99.8 %) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. N,N-dimetilformamida (99 %) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. Cloruro de oxalilo (98 %) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals. Trietilamina (99 %) se adquirió de Thermo Scientific Chemicals.

Métodos experimentales

20 1. Funcionalización e inmovilización de AQ

Un fotocatalizador preferido es la AQ. El **Esquema 1** muestra la molécula de AQ, así como las reacciones sucesivas (a-c) empleadas para la funcionalización de la antraquinona con los grupos silano que reaccionan con el soporte (SiO₂) para producir la inmovilización.

25



Tal y como se muestra en el **Esquema 1**, la inmovilización de la AQ sobre el soporte de SiO_2 se realiza a través de grupos silano introducidos en la molécula de AQ por medio de una secuencia de reacciones. En primer lugar, el ácido antraquinona-2-carboxílico se trata con cloruro de tionilo en condiciones de reflujo para producir el correspondiente cloruro de ácido (a). Seguidamente, se lleva a cabo una sustitución nucleofílica usando 3-(trimetoxisilil)propilamina en tolueno como disolvente y en presencia de trietilamina como base para generar el compuesto (b). Finalmente, los grupos silano incorporados en la antraquinona reaccionan con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la sílice dando lugar a la inmovilización del fotocatalizador sobre el soporte inorgánico (c).

Según un ejemplo concreto, partiendo de la 2-metilantraquinona, se trató con *N*-bromo succinimida en presencia de peróxido de benzoílo para realizar la bromación en el carbono bencílico. A continuación, se hizo reaccionar este compuesto con aminometil poliestireno en presencia de una base dando lugar al compuesto 2-metilantraquinona anclado sobre la resina.

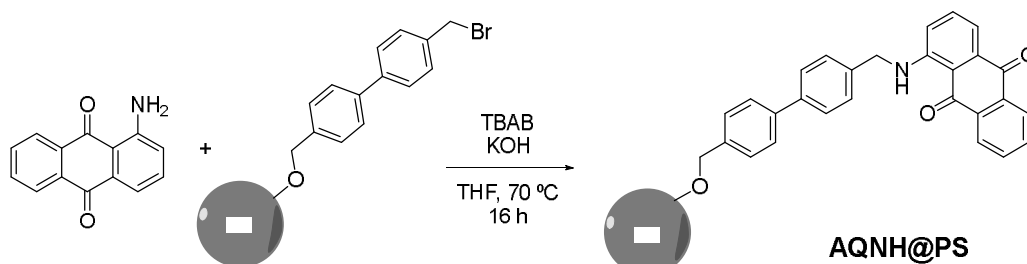
Según realizaciones adicionales, se puede hacer reaccionar 1-aminoantraquinona con resina de Wang bromada mediante métodos conocidos, permitiendo el anclaje a través de una posición distinta del anillo de antraquinona.

2. Inmovilización de antraquinona sobre resinas derivadas de poliestireno

Procedimiento adaptado a partir de la referencia [1]. Sobre una mezcla del polímero comercial (resina de Wang bromada, 100 mg), bromuro de tetrabutilamonio (11 mg),

KOH (8 mg) y 1-aminoantraquinona (100 mg), se añaden 5 mL de tetrahidrofurano para formar una dispersión bajo atmósfera de argón. La mezcla resultante se calienta a 70 °C durante 72 h. Tras enfriar a temperatura ambiente, el polvo resultante se lava mediante centrifugación a 4500 rpm en metanol, agua ultrapura y metanol de nuevo.

- 5 Finalmente, se seca el polvo a vacío. En el **Esquema 2** se muestra la inmovilización de 1-aminoantraquinona sobre resina de Wang bromada:

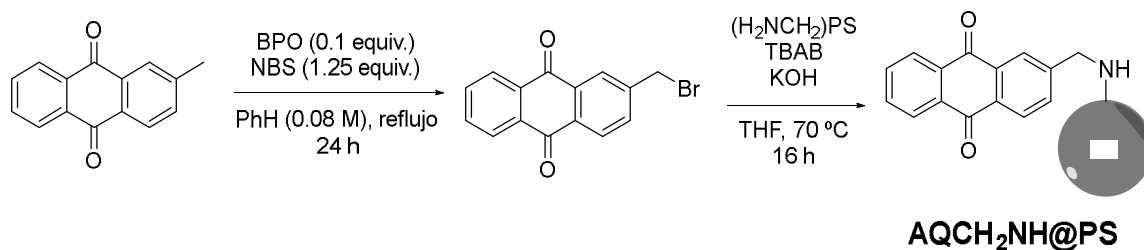


Esquema 2

- 10 THF: tetrahidrofurano
 TBAB: bromuro de tetrabutilamonio
 PS: poliestireno

15 **3. Procedimiento de inmovilización utilizando aminometilpoliestireno**

- Alternativamente, el procedimiento descrito en la sección anterior se puede realizar utilizando aminometilpoliestireno en lugar de la resina de Wang y 2-bromometilantraquinona en lugar de 1-aminoantraquinona, utilizando un procedimiento adaptado a partir de la referencia [2]. Para ello, se preparó previamente la molécula 2-bromometilantraquinona de acuerdo con el siguiente procedimiento: una mezcla de 2-metilantraquinona, N-bromosuccinimida (1.25 equivalente) y peróxido de benzoílo (0.1 equivalentes) se disolvieron en benceno y se calentaron a reflujo durante 16 h. Una vez la reacción terminó, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con agua dos veces. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró a vacío para obtener el compuesto deseado. En el **Esquema 3** se muestra la inmovilización de 2-bromometilantraquinona sobre aminometilpoliestireno:
- 20
 25



BPO: peróxido de benzóilo

NBS: N-bromosuccinimida

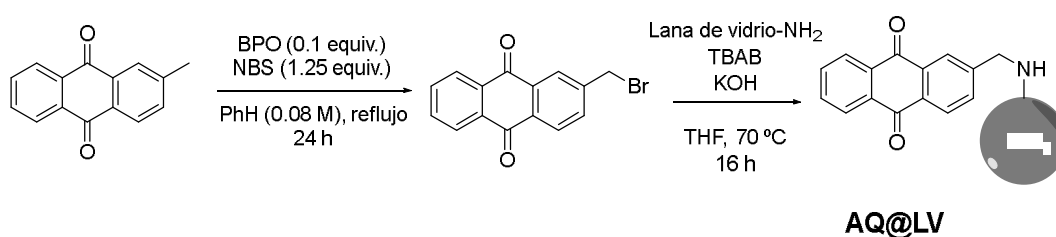
5

Esquema 3

4. Inmovilización de AQ sobre lana de vidrio:

Procedimiento adaptado a partir de la referencia [3]. Para llevar a cabo la inmovilización del catalizador sobre lana de vidrio, inicialmente se pre-activó esta última. Para ello, se sumergió la lana de vidrio en una disolución piraña (3 partes de ácido sulfúrico concentrado y una parte de peróxido de hidrógeno al 30%) durante 10 min. A continuación, se lavó el material con agua destilada durante 5 min y se secó a temperatura ambiente. Seguidamente se añadió una disolución al 3% de (3-aminopropil)trimetoxisilano en etanol sobre la lana de vidrio y se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El material resultante se lavó dos veces, sonicándolo durante 15 min en etanol y se calentó a 80 °C durante 1 h para secarlo. Una vez obtenida la lana de vidrio funcionalizada se procedió a anclar el derivado del fotocatalizador haciéndola reaccionar con 2-bromoetilantraquinona tal y como se ha descrito en la sección anterior

En el **Esquema 4** se muestra la inmovilización de 2-bromometilantraquinona sobre lana de vidrio:



Esquema 4

25

5. Inmovilización de AQ sobre nanopartículas de SiO₂

Otro material de soporte del catalizador fue el gel de sílice. Para ello se añadió a un Schlenk ácido 2-antraquinonacarboxílico (1 g, 3.97 mmol) junto con un agitador

magnético. El recipiente fue evacuado y relleno con argón tres veces. A continuación se añadió diclorometano (20 mL) y N,N-dimetilformamida (80 μ L). La suspensión resultante se enfrió a 0 °C y se añadió cloruro de oxalilo gota a gota (504 μ L, 5.95 mmol). Tras 10 min se dejó que la mezcla de reacción se calentara a temperatura ambiente y se dejó agitando durante 2 h. En ese momento se eliminaron todos los componentes volátiles de la mezcla, quedando el correspondiente cloruro del ácido 2-antraquinonacarboxílico como residuo. Este compuesto se redisolvió en 20 mL de diclorometano seco bajo atmósfera de argón y se le añadió (3-aminopropil)trimetoxisilano (1.12 mL, 4.77 mmol) gota a gota a 0 °C. Tras 10 minutos con agitación magnética, se añadió trietilamina (1.1 mL, 7.94 mmol) y se permitió a la mezcla calentarse a temperatura ambiente, manteniendo la agitación magnética durante 16 h. A continuación se añadió una disolución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (20 mL) y se extrajo dos veces con porciones de 20 mL de diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se concentraron a vacío, dando lugar al compuesto deseado sin más purificación.

Una vez obtenida la AQ funcionalizada se llevó a cabo su inmovilización sobre sílice utilizando un procedimiento adaptado a partir de la referencia [4]. Para ello se activó primero el gel de sílice suspendiendo 20 g de la misma en 100 mL de agua destilada y añadiendo cuidadosamente 20 mL de ácido clorhídrico concentrado. La suspensión resultante se calentó a 90 °C bajo agitación intensa durante 5 h. Tras enfriar la mezcla a temperatura ambiente, la sílice activada se recuperó mediante filtrado, lavándola con agua y acetona y secándola a vacío a 80 °C. Finalmente se ancló el fotocatalizador sobre la sílice de la siguiente manera: 10 g de la sílice activada se introdujeron en un matraz bajo argón, seguidos de la AQ funcionalizada (300 mg) y tolueno (30 mL). La suspensión resultante se calentó a 100 °C durante 72 h. Tras enfriarla a temperatura ambiente, el material resultante se filtró y se lavó con diclorometano, acetato de etilo, metanol y de nuevo diclorometano. El catalizador soportado se secó a vacío a 50 °C. El **Esquema 1** muestra la inmovilización del ácido 2-antraquinonacarboxílico sobre gel de sílice.

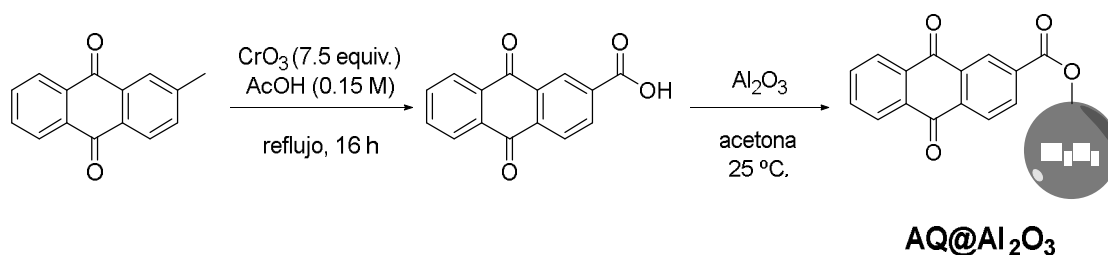
30

6. Inmovilización de AQ sobre nanopartículas de Al_2O_3 :

Procedimiento adaptado a partir de la referencia [5]. 80 mL de una disolución 0.25 M de ácido 2-antraquinonacarboxílico en acetona se agitó en presencia de 2 g de alúmina básica en la oscuridad durante 16 h. El catalizador soportado se recuperó por centrifugación a 4500 rpm y se lavó con acetona tres veces. Finalmente, el material

35

resultante se secó a vacío durante 16 h. El **Esquema 5** muestra la inmovilización del ácido 2-antraquinonacarboxílico sobre óxido de aluminio:



5

Esquema 5

7. Extracción de lignina de muestras de madera (dioxanosolv)

Se emplean dos tipos de madera, a saber, madera de haya y de pino. De manera general, 5 g de madera se añaden a 150 mL de una mezcla que contiene HCl y dioxano en agua (0.28 M en HCl y 2% v/v agua en dioxano) en un matraz de fondo redondo de 250 mL. La mezcla se agita magnéticamente y se mantiene a 80°C con un sistema de reflujo para facilitar la extracción sólido – líquido durante 6 h. Al finalizar, la mezcla se filtra con un filtro de nylon de 0.45 µm y se lava con dioxano. El sólido principalmente constituido por la fracción de carbohidratos se descarta, mientras que el líquido filtrado, rico en lignina, se concentra por evaporación a vacío hasta reducirlo a 10 mL, obteniéndose así el licor negro de lignina. Posteriormente, el licor se disuelve en 10 mL de acetona, y la lignina contenida en el licor negro se precipita añadiendo esta mezcla sobre 200 mL de agua fría. Finalmente, tras mantenerlo durante 1 h en agitación, el precipitado se filtra, lava y deja secar a vacío durante 24 h para obtener lignina dioxanosolv.

20

8. Rendimiento de monómeros por método de oxidación de nitrobenzeno

La cantidad total de monómeros presentes en la lignina se determina por el método de oxidación alcalina en nitrobenzeno según la divulgado en el artículo Chem, 2019, 5, 6, 1521-1536; *Breaking the Limit of Lignin Monomer Production via Cleavage of Interunit Carbon–Carbon Linkages*; L., L. Lin, X. Han, X. Si, X. Liu, Y. Guo, F. Lu, S. Rudić, S. F. Parker, S. Yang, Y. Wang DOI: 10.1016/j.chempr.2019.03.007. Para ello, el material a analizar, esto es, la lignina dioxanosolv descrita en la sección anterior (0.040 g), se mezcla con nitrobenzeno (0.4 mL) y 7 mL de una disolución acuosa de NaOH 2 M. La mezcla se calienta a 170 °C en un tubo de presión sellado durante 2 h. A continuación, se enfría la mezcla usando un baño de agua-hielo y se añade 1 mL de una disolución recién preparada de 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído (5 mM) en 0.1 M NaOH que actuará

30

como patrón interno. La mezcla se transfiere a un embudo de decantación y se lava tres veces con 15 mL de diclorometano. La fase acuosa resultante se acidifica con HCl 2 M hasta pH inferior a 3.0 y a continuación se extrae dos veces con 20 mL de diclorometano y una vez con 20 mL de éter dietílico. Las fases orgánicas combinadas se lavan con agua (20 mL), se secan sobre sulfato de magnesio y se filtran antes de concentrar la muestra bajo presión reducida. El residuo se recupera usando 3 fracciones de 0.2 mL de piridina y se transfiere a un vial de cromatografía de gases. Se añade entonces *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (0.15 mL), se sella el vial y se calienta a 50 °C durante 30 min para llevar el cabo el proceso de derivatización de los monómeros. Finalmente se analiza la muestra por GC-MS, utilizando un equipo previamente calibrado con el patrón interno y muestras auténticas de los monómeros a analizar.

9. Condiciones de operación de los reactores fotocatalíticos

Se emplearon tres tipos de configuraciones para los reactores fotocatalíticos. En la primera de ellas el fotocatalizador (antraquinona) está dispersa en la disolución de lignina, y se denomina **AQ(batch)**. En la segunda configuración son las partículas de soporte de sílice con el fotocatalizador inmovilizado las que se dispersan en la disolución de lignina, y se denomina **AQ@SiO₂(batch)**. En la tercera configuración, el soporte (sílice), con el fotocatalizador inmovilizado, se emplea como lecho en un reactor de flujo de lecho fluidizado, y se denomina **AQ@SiO₂(flujo)**. Alternativamente se puede inmovilizar el catalizador sobre alúmina, **AQ@Al₂O₃(flujo)**, sobre resina de aminometilpoliestireno **AQCH₂NH@PS(flujo)**, sobre resina de Wang **AQNH@PS(flujo)**, o sobre lana de vidrio **AQ@LV(flujo)**.

Experimento **AQ(batch)**: La muestra de lignina (50 mg) y el fotocatalizador (5.0 mg) se suspendieron en acetonitrilo en un vial de 10 mL de cuarzo transparente a la radiación y se iluminaron con lámparas LED Everbeam (50 W) con emisión a longitud de onda de 365 nm.

Experimento **AQ@SiO₂(batch)**: La muestra de lignina (50 mg) y el fotocatalizador soportado (100 mg) se suspendieron en acetonitrilo en un vial de 10 mL de cuarzo transparente a la radiación y se iluminaron con lámparas LED Everbeam (50 W) con emisión a longitud de onda de 365 nm.

Experimentos **AQ@SiO₂(flujo)**, **AQ@Al₂O₃(flujo)**, **AQCH₂NH@PS(flujo)**, **AQNH@PS(flujo)**, **AQ@LV(flujo)**: Para el diseño del reactor en flujo, se utilizó una bomba peristáltica *Büchi* para transportar la disolución de lignina (4 g L⁻¹) o de modelos de lignina (0.3 g L⁻¹) en acetonitrilo, desde el recipiente de alimentación hacia el reactor fotocatalítico y finalmente se recogió en el recipiente de salida como la lignina

despolimerizada o como fragmentos de los modelos de lignina. El flujo de la disolución de lignina o de modelos de lignina se mantuvo en 5 mL min^{-1} . La columna del reactor (3.a en Figura 1) está compuesto por una columna Diba Omnifit™ EZ SolventPlus™ de 10 mm de diámetro interno y 15 cm de altura. La columna estaba rellena por el lecho (3.b en Figura 1) que consistió en el soporte que contiene el fotocatalizador inmovilizado (1 g por cada 0.5 g de lignina a despolimerizar). El sistema de iluminación (3.d en la Figura 1) estuvo formado por lámparas LED Everbeam (50 W) con emisión a longitud de onda de 365 nm. Se emplean placas porosas porcelánicas con un tamaño de poro promedio de 2 micras (3.c en la Figura 1).

En todos los casos se empleó AQ como fotocatalizador, el tiempo de reacción fue de 24 h cuando se emplea lignina como sustrato, y la irradiación se llevó a cabo con lámparas LED de 365 nm (50 W). La cuantificación de los productos se realizó por medio de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), nótese que los productos fueron derivatizados (sililados) con *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida antes de la cuantificación para facilitar la identificación. En los casos en los que se emplearon modelos de lignina como sustrato la reacción tuvo lugar durante 16 h, empleando 200 mg de soporte con catalizador por cada 0.1 mmol de modelo de lignina.

10. Análisis de productos de reacción

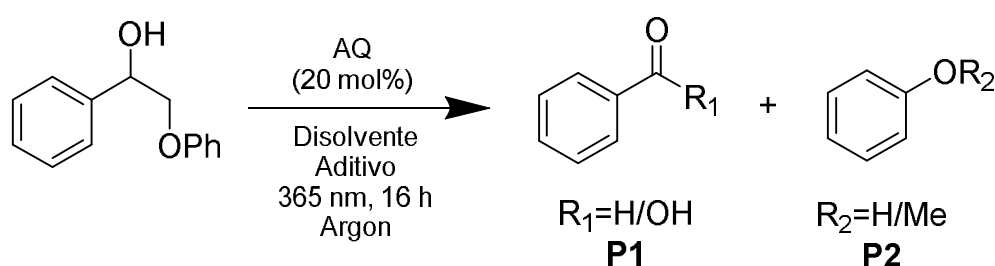
Una vez completado el proceso de fragmentación fotoquímica de la lignina en todos los experimentos realizados se alimentó la bomba peristáltica con acetonitrilo puro para hacer fluir fuera del lecho catalítico todo el material de partida y los productos, quedando dentro del reactor únicamente el catalizador soportado. La disolución resultante disuelta en acetonitrilo se concentró a vacío dando lugar al crudo de reacción. Esta mezcla se pesó y se tomaron muestras de 40 mg para analizar mediante resonancia magnética Coherencia heteronuclear cuántica simple (HSQC). Asimismo, se tomó otra muestra de 40 mg y se le añadió una cantidad conocida de etilvainillina como patrón interno. La muestra se disolvió en 1 mL de piridina y se añadió *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (0.15 mL). La mezcla se calentó a 50 °C durante 30 min y se analizó por cromatografía de gases-masas (columna capilar Agilent HP-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 mm, USA) y el detector selectivo de masas Agilent HP5975A (MSD, USA)) calculando el rendimiento de vainillina y siringaldehído utilizando una recta de calibración previamente preparada. Finalmente, otra muestra del crudo de reacción se disolvió en tetrahidrofurano y se analizó mediante cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 1**Fragmentación fotocatalítica de 2-fenoxi-1-feniletanol empleando AQ en condiciones tipo *batch***

Se llevaron a cabo experimentos de fragmentación fotocatalítica de 2-fenoxi-1-feniletanol como molécula modelo empleando AQ en condiciones tipo *batch*.

Se muestra una tabla donde se recogen los estudios de optimización de las condiciones de reacción para la fragmentación fotocatalítica de 2-fenoxi-1-feniletanol empleando AQ en condiciones tipo *batch*. La fragmentación de esta molécula se muestra en el **Esquema 6**:

10

**Esquema 6**

La conversión según se muestra en la **Tabla 1** representa el porcentaje de sustrato consumido, mientras que P1 y P2 representan el porcentaje de producto obtenido con respecto al máximo teórico.

15

Entrada	Disolvente	Aditivo	Conversion (%)	P1 (%)	P2 (%)
1	Acetona	-	41	32	29
2	Acetona	Ácido trifluoroacético	65	54	40
3	1,4-Dioxano	Ácido trifluoroacético	16	14	11
4	diclorometano	Ácido trifluoroacético	89	25	18
5	metanol	Ácido trifluoroacético	42	5	3
6	acetonitrilo	Ácido trifluoroacético	99	64	12
7	acetonitrilo	-	58	41	27
8 ^a	acetonitrilo	Ácido trifluoroacético	99	77	56
9 ^a	acetonitrilo	-	99	99	88
10 ^b	acetonitrilo	-	60	52	22
11 ^c	acetonitrilo	-	24	4	-

^a Reacción llevada a cabo en aire. ^b Reacción empleando 5,7,12,14-pentacenotetróna en lugar de antraquinona. ^c Reacción empleando 9-fluorenona en lugar de antraquinona.

Tabla 1

Las condiciones de reacción (disolvente, aditivos) óptimas para la fragmentación fotocatalítica, por medio de la AQ, de la lignina se definieron empleando 2-fenoxi-1-feniletanol como molécula modelo.

- 5 Las condiciones fueron: reacción tipo *batch*, sin fotocatalizador soportado, 16 h de reacción en acetonitrilo, 20 mol % de carga de fotocatalizador con respecto al sustrato e irradiación con lámpara emitiendo a 365 nm (50 W).

La **Tabla 1** demuestra que el uso del acetonitrilo como disolvente, en ausencia de aditivos como el ácido trifluoroacético, permitía alcanzar una conversión cercana al 99%
10 y especialmente, una selectividad hacia P1 y P2 muy superiores al resto de condiciones.

Ejemplo 2

Fragmentación de modelos de lignina con distintos tipos de reactores fotocatalíticos

- 15 Se realizaron experimentos de fragmentación de moléculas modelo de lignina y con distintos tipos de reactores fotocatalíticos.

La **Tabla 2** muestra los valores de conversión, así como el rendimiento en productos para modelos de lignina representativos empleando diferentes reactores fotocatalíticos: un reactor tipo *batch* con la AQ dispersada en el medio de reacción, un reactor tipo
20 *batch* con la antraquinona inmovilizada sobre las nanopartículas de soporte dispersadas en el medio de reacción, y un reactor de lecho fluidizado.

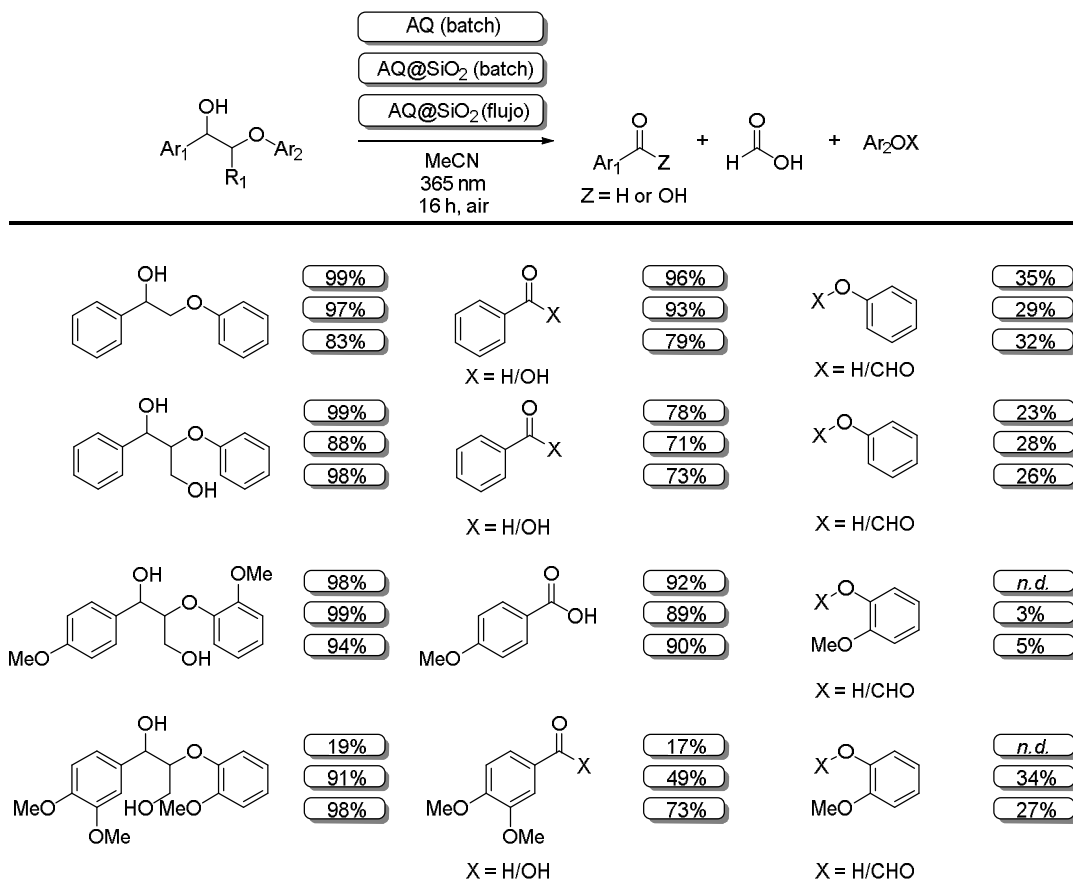


Tabla 2

Tal y como se muestra en la **Tabla 2**, la reactividad de la antraquinona, esto es, los valores de conversión de los sustratos (modelos de lignina) y los rendimientos en los productos de fragmentación correspondientes, dependen del tipo de reactor fotocatalítico empleado. Los resultados demuestran que el reactor de flujo ofrece una reactividad similar o superior a la obtenida con los sistemas tipo *batch*.

Las condiciones de reacción fueron: 16 h de reacción en acetonitrilo en atmósfera de aire, 20 mol % de carga de catalizador con respecto al sustrato correspondiente y la irradiación se llevó a cabo con una lámpara emitiendo a 365 nm (50 W). En el caso de reactores de flujo se emplearon 200 mg de soporte con catalizador por cada 0.1 mmol de modelo de lignina, una concentración de 0.3 g L⁻¹ de disolución de modelos de lignina en acetonitrilo y un flujo de 5 mL min⁻¹.

EJEMPLO 3**Fragmentación fotocatalítica de lignina**

Se realizaron ensayos de fragmentación de lignina procedente de madera de haya y
5 madera de pino con reactores tipo *batch* y de flujo con lecho fluidizado modificando la
naturaleza del lecho. Tal y como se muestra en la **Tabla 3**, la eficiencia de la
fragmentación fotocatalítica por medio del reactor fotocatalítico se estableció
determinando el porcentaje en peso (%p/p) de monómeros extraídos, esto es, el peso
de vainillina y de siringaldehído, con respecto al peso de la lignina inicial. El rendimiento
10 de extracción de monómeros está referenciado a los valores obtenidos por medio el
método de oxidación con nitrobenceno (Chem, 2019, 5, 1521-1536) el cual se considera
el método de oxidación de referencia ya que ofrece el máximo rendimiento de extracción
de monómeros. En el caso de la lignina de pino, el rendimiento de extracción de vainillina
alcanza valores cercanos al 93% (referidos al método de oxidación con nitrobenceno).
15 Cabe destacar que hasta la fecha no existen ejemplos de sistemas fotocatalíticos que
demuestren la producción de vainillina a partir de lignina natural. Los valores de
rendimiento de extracción de vanillina (> 90%) rivalizan con los rendimientos de
extracción obtenidos por metodologías convencionales como la oxidación alcalina (Int.
J. Mol. Sci. 2017, 18, 2421; Tarabanko, V.E.; Tarabanko, N. *Catalytic Oxidation of*
20 *Lignins into the Aromatic Aldehydes: General Process Trends and Development*
Prospects; doi.org/10.3390/ijms18112421), supera el de metodologías emergentes
como las electroquímicas (ACS Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 7300–7307) y
sobrepasa significativamente los rendimientos de fragmentación de otras rutas
fotocatalíticas (Wang, H.; Giardino, G. J.; Chen, R.; Yang, C.; Niu, J.; Wang,
25 D..*Photocatalytic Depolymerization of Native Lignin toward Chemically Recyclable*
Polymer Networks. ACS Cent. Sci. 2023, 9, 1, 48–55).

Entrada	Fuente natural	Rendimiento vainillina (%p/p) ^a	Rendimiento. siringaldehído (p/p%) ^a	Tipo de reactor	Rendimiento Vainillina (%p/p) ^b / (%) ^c	RendimientoSiringaldehído (%p/p) ^b / (%) ^c
1	Haya	2.7 ± 0.2	6.6 ± 0.2	AQ(batch)	1.8 ^b / 69 ^c	3.8 ^b / 57 ^c
				AQ@SiO ₂ (batch)	2.1 ^b / 78 ^c	4.3 ^b / 65 ^c
				AQ@SiO ₂ (flujo)	2.2 ^b / 80 ^c	4.6 ^b / 69 ^c
				(AQ@Al ₂ O ₃ (flujo)	0.4 ^b / 16 ^c	0.9 ^b / 13 ^c
				AQCH ₂ NH@PS (flujo)	0.2 ^b / 6 ^c	0.3 ^b / 5 ^c
				AQNH@PS(flujo)	1.1 ^b / 41 ^c	2.4 ^b / 36 ^c
				AQ@LV(flujo)	0.1 ^b / 3 ^c	0.2 ^b / 3 ^c
2	Pino	8.9 ± 0.2	trazas	AQ(batch)	5.6 ^b / 63 ^c	-
				AQ@SiO ₂ (batch)	7.8 ^b / 88 ^c	-
				AQ@SiO ₂ (flujo)	8.0 ^b / 90 ^c	-
				(AQ@Al ₂ O ₃ (flujo)	1.5 ^b / 17 ^c	-
				AQCH ₂ NH@PS(flujo)	0.4 ^b / 5 ^c	-
				AQNH@PS(flujo)	4.6 ^b / 52 ^c	-
				AQ@LV(flujo)	0.3 ^b / 4 ^c	-

Tabla 3

^a Contenido total de vainillina y siringaldehído de las muestras expresado en porcentaje en peso con respecto al peso inicial de lignina determinado por el método estándar de oxidación con nitrobenzeno.

^b Rendimiento de extracción de vainillina y siringaldehído expresado en porcentaje en peso, con respecto al peso inicial de lignina, y referenciado en función del reactor fotocatalítico empleado, a saber, (A) reactor tipo *batch* con antraquinona sin soportar (AQ(batch)), (B) reactor tipo *batch* con antraquinona soportada en sílice (AQ@SiO₂(batch)), (C) reactor de flujo con antraquinona soportada en sílice (AQ@SiO₂(flujo)), (D) reactor de flujo con antraquinona soportada en alúmina (AQ@Al₂O₃(flujo)), (E) reactor de flujo con antraquinona soportada en resina (AQCH₂NH@PS(flujo)) (F) reactor de flujo con antraquinona soportada en resina (AQNH@PS(flujo)). (G) reactor de flujo con antraquinona soportada sobre lana de vidrio (AQ@LV(flujo)).

^c Eficiencia de extracción de vainillina y siringaldehído expresado con respecto al contenido total y en función del reactor fotocatalítico empleado.

Las condiciones de reacción fueron: 24 h de reacción en acetonitrilo en atmosfera de aire e iluminación con una lámpara emitiendo a 365 nm (50 W). En el caso de experimentos tipo batch se emplean 50 mg de lignina con 5 mg de AQ (AQ (*batch*)) o 100mg de soporte modificado con AQ (AQ@SiO₂(*batch*)). En el caso de experimentos con reactor de flujo se emplea 1 g de soporte modificado con fotocatalizador por cada 0.5 g de lignina a despolimerizar. Se emplea una disolución de lignina con una concentración de 4 g L⁻¹ que se hace circular a 5 mL min⁻¹.

10

Referencias

- [1] R. Liu, S.-C. Cheng, Y. Xiao, K.-C. Chan, K.-M. Tong, C.-C. Ko, *Journal of Catalysis* **2022**, *407*, 206-212.
- 15 [2] Y. Hou, P. Wan, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, *7*, 588-596.
- [3] P. Q. T. Do, V. T. Huong, N. T. T. Phuong, T.-H. Nguyen, H. K. T. Ta, H. Ju, T. B. Phan, V.-D. Phung, K. T. L. Trinh, N. H. T. Tran, *RSC Advances* **2020**, *10*, 30858-30869.
- [4] G. A. Price, A. Hassan, N. Chandrasoma, A. R. Bogdan, S. W. Djuric, M. G. Organ, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 13347-13350.
- 20 [5] a) R. Kitakami, K. Inui, Y. Nakagawa, Y. Sawai, W. Katayama, T. Yokoyama, T. Okada, K. Kanamitsu, S. Nakagawa, N. Toyooka, M. Mizuguchi, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2021**, *44*, 116292; b) R. Lindroth, K. L. Materna, L. Hammarström, C.-J. Wallentin, *ACS Organic & Inorganic Au* **2022**, *2*, 427-432.
- 25

REIVINDICACIONES

1. Método fotocatalítico de flujo para la fragmentación selectiva de lignina que comprende:
- 5 (i) inmovilizar un fotocatalizador sobre un soporte formando un lecho, e introducir el soporte con el fotocatalizador inmovilizado dentro de una columna transparente a la radiación,
- (ii) y hacer circular de forma continua una disolución de lignina a través de la columna cargada con el lecho, bajo iluminación, para provocar la fragmentación de la lignina, obteniendo vainillina y siringaldehído,
- 10 y tal que el método se lleva a cabo en continuo.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el soporte está seleccionado entre óxidos metálicos en forma de nanopartículas, óxidos no metálicos en forma de nanopartículas, resinas poliméricas, lana de vidrio o cuarzo y fibra de cuarzo.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que el soporte es una resina seleccionada entre polímeros o copolímeros de compuestos vinílicos, resinas de éster de celulosa, resinas de Wang y resinas de aminometilpoliestireno.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que el fotocatalizador está anclado de manera irreversible al soporte mediante enlaces
- 20 covalentes.
5. Método según la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador está seleccionado entre una cetona aromática, un derivado de dicha cetona aromática, benzofenonadisulfonato de sodio, decatungstato de tetrabutil amonio, decatungstato de sodio, nitrato de uranilo hexahidratado y perclorato de uranilo.
- 25 6. Método según la reivindicación 5, en el que el fotocatalizador está seleccionado entre 5,7,12,14-pentacenetetróna, pentaceno-6,13-diona, 9-fluorenona, benzofenona, aminobenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, acetofenona, dibenzosuberona, 3,6-dimetoxi-9*H*-tioxanten-9-ona; 9,10-fenantrenoquinona, xantona, tioxantona, eosina Y, antraquinona (AQ), 2-cloroantraquinona, 2-*terc*-butilantraquinona,
- 30 ácido 2-antraquinonacarboxílico o sal sódica del ácido antraquinona-2-sulfónico.
7. Método según la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador son nanopartículas semiconductoras, preferentemente, nanopartículas de sulfuro de cadmio, de sulfuro de indio y zinc o de bromuro de cesio y plomo.

8. Método según la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador es antraquinona inmovilizada mediante un enlace covalente sobre un soporte de sílice.

9. Método según la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador es modificado en una etapa previa a su inmovilización sobre el soporte-

5 10. Método según la reivindicación 1, en el que la inmovilización del fotocatalizador se lleva a cabo funcionalizando previamente el fotocatalizador molecular con grupos seleccionados entre silano, halometilo, amina, éster, amida, anhídrido, alcohol o ácidos carboxílicos.

11. Método según la reivindicación 1, en el que la lignina está solubilizada en un disolvente orgánico, de base no acuosa, preferentemente seleccionado entre diclorometano, acetato
10 de etilo, metanol, isopropanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, acetona, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida, cloroformo, *N,N*-dimetilacetamida; *N*-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano, α -terpineol, bromoformo, yoduro de metilo, dicloroetano, tricloroetano, tricloroetileno, clorobenceno, *o*-diclorobenceno, fluorobenceno, yodobenceno, *o*-cloronaftaleno, *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-octano, ciclohexano, metilciclohexano,
15 ciclohexadieno, tolueno, *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno, etilbenceno y cumeno.

12. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa (i), el soporte modificado con el fotocatalizador se introduce y empaqueta en una columna transparente a la radiación.

13. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa (i) está precedida de una etapa de extracción y solubilización de la lignina.

20 14. Método según la reivindicación 1, en el que el tiempo de residencia de la lignina en el reactor está comprendido entre 1 y 75 horas, preferentemente entre 5 y 50 horas, y más preferentemente entre 20 y 26 horas.

15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se obtiene una mezcla de monómeros y oligómeros preferentemente, vainillina, y siringaldehído, y
25 oligómeros de 2, 3 o 4 unidades aromáticas enlazadas y con grupos oxigenados.

16. Un sistema fotocatalítico para llevar a cabo el método de una de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende:

- un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado que comprende un soporte sobre el que se encuentra inmovilizado un fotocatalizador, conformando un lecho,
- 30 - una disolución de lignina,
- un sistema de flujo para controlar la velocidad de flujo de la disolución de lignina,
- un sistema de iluminación que permite una irradiación homogénea del reactor.

17. Un sistema fotocatalítico según la reivindicación 16, en el que el lecho fluidizado está seleccionado entre:

- (1) un lecho simple formado por un soporte con un fotocatalizador inmovilizado o
- (2) un lecho con esferas transparentes (vidrio) para minimizar el volumen interno sin afectar la transmisión de irradiación.

5

18. Un sistema fotocatalítico según la reivindicación 17, en el que el sistema de iluminación comprende una fuente de iluminación monocromática o policromática.

19. Un sistema fotocatalítico según la reivindicación 16, que comprende

- un reservorio que contienen la lignina solubilizada de partida;
- un sistema de flujo que comprende: un elemento de tipo hidráulico para impulsar la lignina y una conducción que traslada la disolución de lignina hasta, y desde, el reactor;
- un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado que comprende: una columna de material transparente a la iluminación que está rellena con el lecho, filtros a la entrada y salida del reactor,
- un sistema de iluminación que permite una irradiación homogénea del reactor;
- un reservorio donde se recoge el producto de la reacción.

10

15

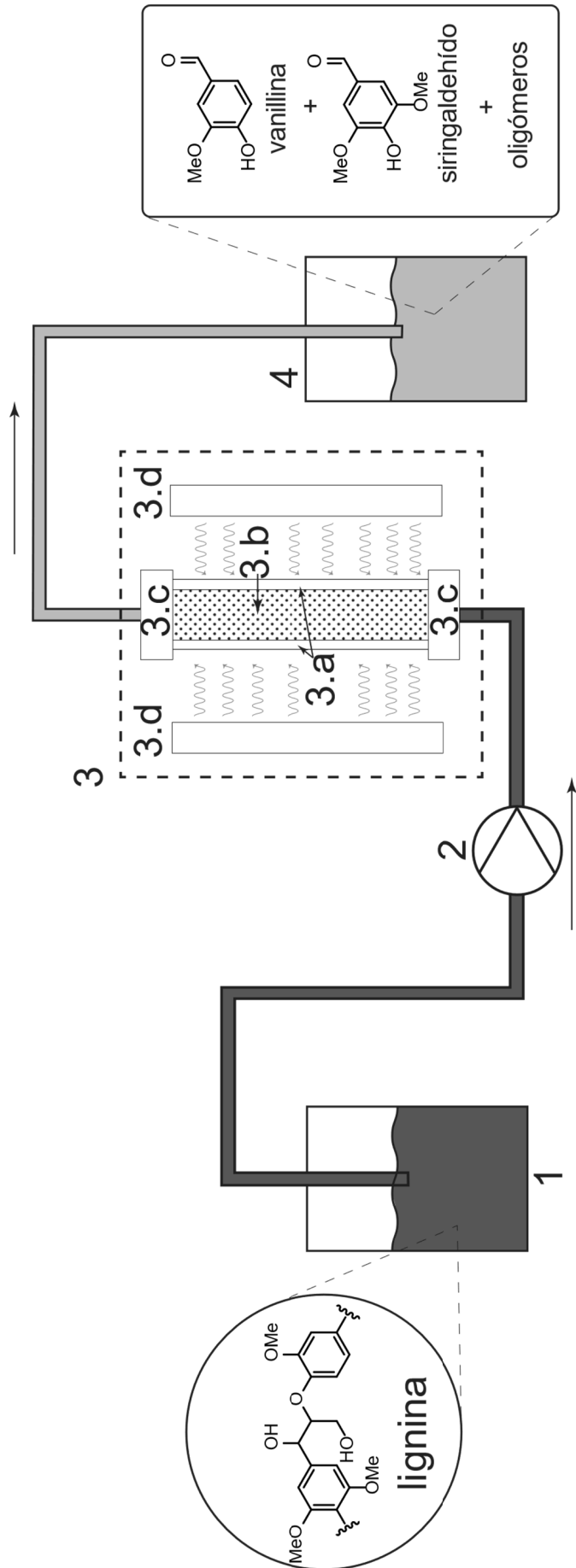


Figura 1



- ②① N.º solicitud: 202431062
②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.12.2024
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	CN 118063297 A (LANZHOU UNIVERSITY) 24/05/2024 Párrafos [0006 - 0008]; párrafos [0015 - 0028]; ejemplos 17-18.	1-19
Y	US 11857924 B2 (VAN BUSKIRK PETER C et al.) 02/01/2024 Columna 3, líneas 35 - 67; columna 4, líneas 63 - 67; columna 5, líneas 1 - 67; columna 6, líneas 1 - 67; figuras 1 - 2; tabla 1.	1-19
A	HUAN CHEN et al. Mechanism insight into photocatalytic conversion of lignin for valuable chemicals and fuels production: A state-of-the-art. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21/05/2021, Vol. 147, Nº 111217, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111217 >. Ver secciones 3 y 4.	1-19
A	RISHI RANJAN et al. Employing Cu(II) complexes of N,O-donor ligand for catalysis in visible light driven cleavage of lignin C-C bonds. . Molecular Catalysis, 23/01/2023, Vol. 537, Nº 112947, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.112947 >. Ver resumen; sección 2.	1-19
A	CN 1301241C C (GUANGZHOU INST OF CHEMISTRY) 21/02/2007 Ejemplos 1-7, figura 1.	1-19
A	KANSAL S K et al. Studies on TiO2/ZnO photocatalysed degradation of lignin. Journal of Hazardous Materials. , 21/03/2008, Vol. 153, Nº 1 - 2, Páginas 412-417, ISSN 0304-3894, <DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.091 >. Ver resumen; sección 2.	1-19
D, A	WU X et al. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions. Nature Catalysis. , 01/10/2018, Vol. 1, Nº 10, Páginas 772-780, ISSN 2520-1158 (electronic), <DOI: 10.1038/s41929-018-0148-8 >. Ver resumen; páginas 773 - 774.	1-15

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
D: documento citado en la solicitud

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
04.12.2025

Examinador
M. P. Taboada Rivas

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C45/51 (2006.01)

C07G1/00 (2011.01)

C07C47/565 (2006.01)

C07C47/575 (2006.01)

B01J35/39 (2024.01)

B01J8/18 (2006.01)

B01J8/20 (2006.01)

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

C07C, C07G, B01J

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

AbS colección patentes, AbS colección literatura no patente, INVENES/LATIPAT, CAPLUS, WPI