

"BIOINTERMEDIOS DERIVADOS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y COMBUSTIBLES RENOVABLES"

DECLARACIÓN DE INCORPORACIÓN POR REFERENCIA

[001] Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud provisional 63/367.874 presentada el 7 de julio de 2022, cuyo contenido íntegro se incorpora expresamente al presente documento por referencia.

ANTECEDENTES DE LA DESCRIPCIÓN

[002] La siguiente divulgación se relaciona generalmente con el procesamiento de biomasa y los productos derivados del mismo. Más específicamente, se divulga un biohidrocarburo hidrofóbico derivado de biomasa lignocelulósica.

[003] Existe una necesidad urgente de productos neutros en carbono o "cero neto" que permitan la descarbonización a gran escala, incluso en las cadenas de suministro globales que terminan en combustión. La presente divulgación se refiere generalmente a las composiciones y métodos de producción de un biohidrocarburo hidrofóbico ("biohidrocarburo hidrofóbico") alternativo al petróleo crudo derivado de combustibles fósiles para su uso en la producción de combustibles renovables, productos químicos y otros materiales neutros en carbono comúnmente derivados del crudo de petróleo, en el que el biohidrocarburo hidrofóbico se deriva de biomasa lignocelulósica históricamente infrautilizada y comprende, al menos en parte, de una mezcla de hidrocarburos hidrofóbicos de peso molecular mixto.

[004] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas son comparables al petróleo crudo derivado de combustibles fósiles, con alta densidad de energía y contenido de carbono, bajas concentraciones de oxígeno, agua y otras impurezas, y características físicas que son ventajosas en el procesamiento posterior, como por hidrodeshidrogenación, hidrogenación, hidrocrackeo u otros procesos similares, para producir combustibles renovables "drop-in"

("Hydrophobic Biohydrocarbon Fuels") y otros productos ("Hydrophobic Biohydrocarbon Fuels") y otros productos ("Hydrophobic Productos de Biohidrocarburos"). Además, se divulgan las composiciones y los métodos de producción de los combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos y los productos de biohidrocarburos hidrofóbicos, incluido el combustible diésel renovable, el combustible de aviación sostenible, la gasolina, el combustible marino, los biopolímeros, los bioplásticos, los biocompuestos, los bioquímicos y otras alternativas renovables a los derivados de los combustibles fósiles.

[005] Los métodos de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgados también producen un coproducto de biopolímero hidrofílico libre de biohidrocarburos sustancialmente hidrofóbicos que es insoluble en agua y comprende, al menos en parte, anhidroglucosa hidrolizable ("biopolímero celulósico"), en el que el biopolímero celulósico se separa del biohidrocarburo hidrofóbico y se hace susceptible de procesamiento posterior, incluso en azúcares fermentables para su uso en la producción de etanol celulósico y otros combustibles renovables ("Combustibles de Biopolímeros Celulósicos"), así como otros productos ("Productos de Biopolímeros Celulósicos").

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

[006] Un biohidrocarburo hidrofóbico incluye una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos derivados de la biomasa lignocelulósica. El biohidrocarburo hidrofóbico incluye además fenoles hidrofóbicos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrófobas y ésteres hidrófobos.

[007] En una realización, el biohidrocarburo hidrofóbico derivado de la biomasa lignocelulósica comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos e incluye además fenoles hidrófobos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrófobas y ésteres hidrófobos, en los que el biohidrocarburo hidrofóbico tiene un contenido de carbono de más del 50% en peso, un contenido de oxígeno de

menos del 40% en peso, un contenido de hidrógeno superior al 4%, Un contenido de energía de más de 11,000 BTU por libra, un contenido de agua menos del 10% y un contenido de compuestos solubles en agua e hidrófilos menos del 10% en peso.

[008] En una realización, un método de procesamiento de una biomasa lignocelulósica produce simultáneamente dos materias primas de combustible renovable a partir de la biomasa lignocelulósica. El primero es el biohidrocarburo hidrofóbico que comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos que comprenden además fenoles hidrófobos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrófobas y ésteres hidrófobos, y el segundo un biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua que está esencialmente libre de derivados de biomasa lignocelulósica solubles en agua y derivados de biomasa lignocelulósica hidrofóbica. La biomasa lignocelulósica preparada se combina con agua y al menos dos disolventes hidrófobos para formar una mezcla multifásica de biomasa. La mezcla multifásica de biomasa se calienta y presuriza en una zona de reacción durante un tiempo de reacción suficiente para hacer que al menos una parte de la mezcla multifásica de biomasa reaccione y se fraccione en:

1. una fracción sustancialmente acuosa soluble en agua,
2. una fracción de biopolímero celulósico hidrofílico sustancialmente insoluble en agua, y
3. una fracción de solución sustancialmente hidrofóbica.

[009] Se separa y elimina la fracción de biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua que está esencialmente libre de derivados de biomasa lignocelulósica solubles en agua y derivados de biomasa lignocelulósica hidrofóbica. La fracción acuosa soluble en agua de la fracción de solución hidrofóbica se separa y se elimina. Y una porción de bajo peso molecular de la fracción de la solución hidrofóbica se separa y se elimina para su reciclaje en la producción de una mezcla multifásica de biomasa adicional. Una porción restante de la fracción de la solución

hidrofóbica es un biohidrocarburo hidrofóbico que comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos derivados de biomasa lignocelulósica y que además comprende fenoles hidrofóbicos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrófobas y ésteres hidrófobos.

[010] En otra realización, se produce un biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua que está esencialmente libre de derivados y derivados de biomasa lignocelulósica solubles en agua e hidrófobos que inhiben la hidrólisis enzimática.

[011] En otra realización, un azúcar celulósico se produce sometiendo el biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua a hidrólisis enzimática, hidrólisis ácida o combinaciones de las mismas.

[012] En otra realización, se produce una materia prima renovable fermentando el azúcar celulósico descrito anteriormente para producir ácido acético, butanol, etanol, ácidos grasos, lípidos, triacilglicéridos o combinaciones de los mismos.

[013] En otra realización, un combustible renovable se produce refinando el etanol producido por la fermentación del azúcar celulósico, en el que el combustible renovable puede incluir gasolina renovable, combustible diesel renovable, combustible de aviación sostenible y combinaciones de los mismos.

[014] En otra realización, un combustible renovable se produce fermentando el azúcar celulósico descrito anteriormente y refinando los ácidos grasos, lípidos o los triacilglicéridos, o combinaciones de los mismos, en donde el combustible renovable puede ser gasolina renovable, biodiésel, combustible diésel renovable, combustible de aviación sostenible, combustible marino o combinaciones de los mismos.

[015] En una realización, el biohidrocarburo hidrofóbico se procesa posteriormente utilizando al menos hidrodeshidrogenación, hidrogenación, hidrocrackeo o destilación, o combinaciones de los mismos.

[016] En otra realización, se produce un biohidrocarburo hidrofóbico en fase líquida como arriba y menos del 80% de los hidrocarburos hidrófobos de bajo peso molecular se eliminan para proporcionar un biohidrocarburo hidrofóbico en fase líquida.

[017] En otra realización, se produce un biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida como se describió anteriormente y menos del 15% del solvente hidrofóbico de bajo peso molecular permanece en el biohidrocarburo hidrofóbico para proporcionar un biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida.

[018] En una realización, el biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida tiene una temperatura de fusión termoplástica superior a 65 °C e inferior a 380 °C.

[019] En otra realización, el biohidrocarburo hidrofóbico que comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos derivados de la biomasa lignocelulósica y que además comprende fenoles hidrofóbicos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrofóbicas y ésteres hidrófobos, tiene un contenido de carbono del 50% en peso, un contenido de oxígeno del 30% en peso, un contenido de hidrógeno del 4%, un contenido de energía de 11.000 btu por libra, un contenido de agua del 6%, y un contenido de compuestos solubles en agua e hidrófilos del 10% en peso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[020] Los dibujos adjuntos, que se incorporan y forman parte de esta especificación, ilustran una o más implementaciones descritas en este documento y, junto con la descripción, explican estas implementaciones. Los dibujos no están pensados para ser dibujados a escala, y ciertas características y ciertas vistas de las figuras pueden mostrarse exageradas, a escala o en esquema en aras de la claridad y la concisión. Es posible que no todos los componentes estén etiquetados en todos los dibujos. Los números de referencia similares en las figuras pueden representar y referirse al mismo elemento o función o a uno similar. En los dibujos:

[021] FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra el procesamiento de la biomasa de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

DEFINICIONES

[022] Si bien se cree que los siguientes términos son bien entendidos por alguien con habilidad ordinaria en la materia, las siguientes definiciones se establecen para facilitar la explicación del tema actualmente divulgado.

[023] De conformidad con el antiguo convenio sobre el derecho de patentes, los términos "a", "un" y "el" se refieren a "uno o más" cuando se utilizan en esta solicitud, incluidas las reivindicaciones. Así, por ejemplo, la referencia a "un biohidrocarburo hidrofóbico" incluye una pluralidad o mezcla de hidrocarburos hidrófobos producidos, al menos en parte, por la despolimerización u otra reacción de las fracciones de hemicelulosa, lignina o extractivas de la biomasa lignocelulósica.

[024] A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de tamaño, como longitud, ancho, diámetro, grosor, volumen, masa, fuerza, tensión, tiempo, temperatura u otras condiciones, etc., que se utilizan en la especificación y las reivindicaciones, deben entenderse modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en esta especificación y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener con el objeto actualmente divulgado.

[025] El uso del término "o" en las reivindicaciones se utiliza para significar "y/o", a menos que se indique explícitamente que se refiere únicamente a alternativas o que las alternativas son mutuamente excluyentes, aunque la divulgación apoya una definición que se refiere únicamente a las alternativas y "y/o". Tal como se usa en este documento, "otro" puede significar al menos un segundo o más.

[026] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "y/o", cuando

se utiliza en el contexto de una lista de entidades, se refiere a que las entidades están presentes individualmente o en combinación. Así, por ejemplo, la frase "A, B, C y/o D" incluye A, B, C y D individualmente, pero también incluye todas y cada una de las combinaciones y subcombinaciones de A, B, C y D.

[027] El término "comprendido", que es sinónimo de "incluyendo", "conteniendo" o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos adicionales no recitados o pasos del método. "Comprendido" es un término técnico utilizado en el lenguaje de la reivindicación que significa que los elementos nombrados son esenciales, pero se pueden agregar otros elementos y aún así formar una construcción dentro del alcance de la reivindicación.

[028] Tal como se utiliza en este documento, la frase "que consiste en" excluye cualquier elemento, paso o ingrediente no especificado en la reclamación. Cuando la frase "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reclamación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, limita únicamente el elemento enunciado en esa cláusula; Los demás elementos no se excluyen de la demanda en su conjunto.

[029] Tal como se utiliza en el presente documento, la frase "que consista esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los materiales o etapas especificados, además de aquellos que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la materia reivindicada.

[030] Con respecto a los términos "que comprende", "que consiste en" y "que consiste esencialmente en", donde se utiliza uno de estos tres términos en el presente documento, el objeto actualmente divulgado y reivindicado puede incluir el uso de cualquiera de los otros dos términos.

[031] "Anhidroglucosa" significa una o más unidades de anhidroglucosa compuestas por moléculas individuales de azúcar en un polímero.

[032] "Biohidrocarburo": un material compuesto por carbono e hidrógeno

derivados de una materia prima biológica, como la biomasa lignocelulósica.

[033] "Biopolímero" es un polímero natural a partir de una materia prima biológica que consiste, al menos en parte, en unidades monoméricas que se unen covalentemente para formar moléculas más grandes.

[034] La "celulosa" es un componente de la biomasa lignocelulósica que se compone sustancialmente de polímeros de anhidroglucosa lineal hidrolizables, hidrófilos e insolubles en agua.

[035] "Despolimerización" significa un proceso de conversión de un polímero en una mezcla de monómeros u oligómeros.

[036] Por "hidrólisis enzimática" se entiende la descomposición catalítica enzimática de sustancias hidrolizables por reacción con el agua.

[037] Por "productos extractivos" se entiende los componentes extraíbles no estructurales de la biomasa lignocelulósica, tales como la savia y las resinas que suelen ser muy hidrófobos y están compuestas por una mezcla compleja de taninos, terpenos, colofonias, resinas, polifenoles, lípidos, ceras, ésteres, ésteres de cera, aceites y diversos ácidos orgánicos, en los que diversos porcentajes dependen de las especies y otros factores.

[038] La "hemicelulosa" es un componente de la biomasa lignocelulósica que se compone sustancialmente de polímeros polisacáridos con cadenas ramificadas que utilizan enlaces covalentes para reticular polímeros celulósicos y no celulósicos, y que forman derivados solubles en agua, hidrófilos insolubles en agua e hidrofóbicos.

[039] "Hidrófilo" significa que tiende a mezclarse, disolverse, ser humedecido por el agua o ser atraído por ella.

[040] "Hidrofóbico" significa que tiende a repeler o no mezclarse con el agua.

[041] La "lignina" es un componente de la biomasa lignocelulósica que se

compone sustancialmente de una "resina estructural" polimérica tridimensional natural que une la celulosa, la hemicelulosa y otros componentes de la biomasa lignocelulósica, y que forma derivados solubles en agua, hidrófilos insolubles en agua o hidrofóbicos.

[042] La "biomasa lignocelulósica" (o "biomasa" o "biomasa leñosa") se refiere a la materia biológica compuesta por cuatro grupos de materiales primarios: celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos.

[043] El "aceite de pirólisis" (o "bioaceite") es un líquido producido por la descomposición térmica o química de la biomasa lignocelulósica sin fraccionamiento previo, lo que resulta en una mezcla amalgamada de derivados de biomasa lignocelulósica solubles en agua, hidrófilos insolubles en agua e hidrofóbicos, entre otros componentes.

[044] "Azúcar pirolítico" significa azúcar descompuesto térmicamente.

[045] La "separación de fase reactiva" se refiere, tal como se utiliza en el presente documento, a la separación de dos líquidos en una medida, velocidad o manera en la que uno o más componentes dentro de un líquido son inhibidos de reaccionar por uno o más componentes del otro líquido, de modo que uno o más componentes del primer líquido reaccionan al separar el segundo líquido del primer líquido.

[046] El "contenido de carbono" es lo probado, por ejemplo, por los métodos ASTM D5375 en porcentaje de peso.

[047] El "contenido de energía" se prueba, por ejemplo, mediante los métodos ASTM E711 en unidades térmicas británicas (Btu) por libra.

[048] El "contenido de hidrógeno" se prueba, por ejemplo, con los métodos ASTM D5373 en porcentaje de peso.

[049] El "punto de fusión" es probado, por ejemplo, por DSC - ASTM D3418 en grados Celsius.

[050] El "contenido de humedad" se prueba, por ejemplo, con los métodos ASTM E871 en porcentaje de peso.

[051] El "contenido de oxígeno" es lo probado, por ejemplo, por los métodos ASTM D3176 en porcentaje de peso.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES EJEMPLARES

[052] La electrificación y los avances continuos en el almacenamiento de energía son vitalmente necesarios para reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Sin embargo, la mayor parte de la electricidad necesaria para alimentar esa infraestructura se genera actualmente mediante la combustión de combustibles fósiles, a pesar del impacto de la mayor urgencia mundial, la innovación continua y el crecimiento acelerado de las energías renovables. Al mismo tiempo, alrededor del 9% de los 70 millones de vehículos nuevos vendidos en todo el mundo en 2021 fueron eléctricos. Si bien se prevé que las ventas de vehículos eléctricos ("EV") representen entre el 30% y el 50% de las ventas de vehículos nuevos para 2030, solo habrá alrededor de 145 millones de EV en las carreteras en 2030 en escenarios de crecimiento agresivos. En contraste, a finales de 2020 había más de 1.450 millones de turismos y vehículos comerciales en uso en todo el mundo, y más del 98% de ellos funcionaban con gasolina o diésel. Esos vehículos representaron el 63% de los 7.300 millones de toneladas métricas de dióxido de carbono emitidos por el sector del transporte en 2020, y se espera que esa cantidad aumente en más del 50% a medida que la flota de combustión continúe creciendo más allá de 2030. Se esperan aumentos similares para otras formas de movilidad. En consecuencia, se espera que la combustión siga siendo una fuente dominante de energía durante las próximas décadas, aunque sólo sea por el hecho de que la infraestructura de combustión ya está desplegada a escala planetaria. Por lo tanto, existe una extraordinaria y creciente demanda mundial de combustibles renovables a medida que la humanidad amplifica los esfuerzos para descarbonizar y reducir los efectos del cambio climático global.

[053] La mayoría de las formas actuales de combustible renovable se basan en el mismo conjunto de materias primas convencionales, incluido el maíz y varios aceites vegetales en los EE. UU., y todo el universo de esas materias primas solo representa una pequeña fracción del consumo mundial de combustible para movilidad y energía. Además, los beneficios del carbono durante el ciclo de vida del cultivo, la cosecha y el uso de materias primas de combustibles renovables convencionales son limitados en comparación con los combustibles fósiles. Por lo tanto, cualquier plan para acelerar la descarbonización global utilizando combustibles renovables debe involucrar abundantes materias primas que no se utilizan en la actualidad.

[054] La biomasa lignocelulósica tiene un vasto potencial sin explotar para satisfacer esa necesidad con beneficios de carbono durante el ciclo de vida que son dramáticamente superiores a las materias primas convencionales. De hecho, los hidrocarburos fósiles se forman cuando, en la parte pertinente, los organismos fotosintéticos convierten la energía del sol, el agua y el dióxido de carbono ("CO₂") en energía química almacenada que comprende lignocelulósica y otras formas de biomasa que están enterradas y secuestradas en la corteza y el manto de la Tierra, donde se convierten con calor, presión y tiempo en hidrocarburos fósiles, incluido el petróleo, gas natural y carbón. Los intentos históricos de eludir el secuestro y acelerar ese proceso mediante la conversión directa de la biomasa lignocelulósica en combustible no han logrado producir un proceso suficientemente rentable o comercialmente viable para incentivar la adopción generalizada en el mercado, principalmente debido a la recalcitrancia natural evolucionada de la biomasa lignocelulósica. Como resultado, hoy en día solo se utilizan pequeñas cantidades de biomasa lignocelulósica como materia prima de combustible renovable.

[055] La biomasa lignocelulósica está compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, entre otros componentes. La celulosa se compone además de polímeros de anhidroglucosa lineal que forman la estructura de las paredes celulares.

La hemicelulosa se caracteriza por polímeros polisacáridos con cadenas ramificadas que utilizan enlaces covalentes para reticular polímeros celulósicos y no celulósicos. La lignina es una "resina estructural" polimérica tridimensional natural que une la celulosa, la hemicelulosa y otros componentes, al tiempo que imparte la fuerza, la protección y otros atributos necesarios para que el organismo huésped sobreviva, crezca y compita en su ecosistema residente. Estos atributos incluyen hidrofobicidad, hidrofiliidad y otras propiedades naturales que facilitan el transporte intracelular y la resistencia a la degradación hidrolítica, oxidativa y otras. En conjunto, esas propiedades convergen para proporcionar a la biomasa lignocelulósica una recalcitrancia natural a las condiciones fisicoquímicas necesarias para la conversión en combustibles renovables y otras compensaciones de combustibles fósiles.

[056] Los intentos conocidos de producir combustibles renovables a partir de biomasa lignocelulósica que se centran en "superar" la recalcitrancia suelen adolecer de varios defectos, como el uso extensivo de productos químicos corrosivos, el alto consumo de energía, la intolerancia a las materias primas, la contaminación de los productos intermedios y finales, el rendimiento poco práctico de la conversión de combustibles renovables y la alta intensidad de carbono. Por el contrario, los métodos actualmente divulgados explotan los atributos naturales que dan lugar a la recalcitrancia, incluyendo, en algunas realizaciones, propiedades hidrofóbicas, hidrofílicas y otras propiedades constituyentes fraccionales, y mejoran los procesos naturales de producción de hidrocarburos de petróleo mediante la conversión directa de biomasa lignocelulósica en las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos y biopolímeros celulósicos actualmente divulgadas. Las composiciones resultantes de biohidrocarburos hidrofóbicos y biopolímeros celulósicos son, a su vez, susceptibles de ser procesadas en combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos y combustibles de biopolímeros celulósicos, respectivamente, con rendimientos y rendimiento suficientes para incentivar la adopción en el mercado amplio, incluido el combustible

diésel renovable, el combustible de aviación sostenible, la gasolina, el combustible marino, el etanol celulósico y el aceite celulósico.

[057] La materia prima de biomasa lignocelulósica (que también se denomina alternativamente en el presente documento "biomasa leñosa" o "biomasa") incluye cualquier material que contenga celulosa, incluidos, entre otros, astillas de madera, aserrín y otros residuos de aserraderos, tala y otros residuos forestales, podas de árboles procedentes de prácticas de control de incendios forestales, residuos agrícolas y otros desechos madereros, así como árboles de rotación corta, cultivos energéticos, y otros recursos vírgenes, como el álamo, el pino, el sauce, las hierbas, el cáñamo y el bambú.

[058] Se han divulgado varios intentos de convertir la biomasa en combustibles renovables, productos químicos u otros materiales. Por ejemplo, una serie de tratamientos de la biomasa vegetal que dan como resultado la producción de etanol, lignina y otros productos se divulga en EE. UU. Patente N° 5.735.916, que enseña un proceso en el que los azúcares se producen y fermentan hasta convertirse en etanol utilizando un sistema de fermentación de circuito cerrado que emplea bacterias termófilas. A continuación, el etanol resultante se mezcla con lignina no convertida de la biomasa de entrada para producir un combustible de alta energía. Estos enfoques son muy problemáticos porque la lignina y otros derivados hidrofóbicos de la biomasa de origen, como el furfural, los extractos de madera, las oleorresinas, los fenoles monoméricos y otras sustancias, inhiben la hidrólisis de la celulosa en azúcares fermentables. Se sabe que estos componentes se unen y desactivan las enzimas utilizadas para hidrolizar la celulosa en azúcares fermentables. Por lo tanto, la incapacidad de separar y eliminar los derivados hidrofóbicos ha limitado en gran medida la comercialización de los procesos biológicos que implican la conversión de la celulosa en etanol.

[059] Oficina La patente N° 5.478.366 describe la preparación de una

suspensión bombeable para recuperar el valor del combustible a partir de la lignina mediante la mezcla de lignina con agua, fueloil y un agente dispersante, definiéndose la suspensión como una suspensión vertible, tixotrópica o casi newtoniana que contiene entre el 35% y el 60% (en peso) de lignina. Esfuerzos similares proponen la conversión de la biomasa y el combustible derivado de residuos ("CDR") en gas de síntesis ("gas de síntesis") antes de la conversión en combustible líquido por medio de la refinación de gas a líquido ("GTL"). Oficina La patente n.º 5.504.259 describe un proceso a alta temperatura (450 °C a 550 °C) para la conversión de biomasa y CDR en éteres, alcoholes o una mezcla de los mismos, que comprende la pirólisis de alimentos secos en un reactor de vórtice, el craqueo catalítico de los vapores de pirólisis resultantes, la condensación de subproductos aromáticos, la alquilación del benceno, la oligomerización catalítica de etileno y propileno en olefinas superiores, isomerización de olefinas a olefinas ramificadas, y catálisis de olefinas ramificadas con alcohol para formar un éter t-alquilo adecuado para su uso como componente de mezcla en gasolina reformulada. Otros intentos de producir aceite de pirólisis a partir de biomasa o lignina someten una parte de la materia prima a altas temperaturas en un entorno de oxígeno reducido para crear un gas de síntesis que se condensa en un producto de petróleo residual, mientras que el equilibrio de la materia prima da como resultado un "biocarbón" o un residuo o coproducto de cenizas. También se ha utilizado gas de síntesis de biomasa, en el que la biomasa se calienta a alta temperatura en un entorno con poco o ningún oxígeno para crear un gas de síntesis de vapor, que luego se convierte en combustible líquido por medio de un catalizador en un proceso GTL típico de Fischer Tropsch. Tales enfoques requieren un amplio equipo de procesamiento para convertir las materias primas de biomasa lignocelulósica en fase sólida en intermedios de fase gaseosa y productos finales en fase líquida a expensas de la eficiencia, el rendimiento y los prohibitivos costos operativos y de capital, lo que limita la adopción comercial.

[060] La licuefacción hidrotermal ("HTL") también se ha utilizado para crear "bioaceite" a partir de diversa biomasa lignocelulósica y otras materias primas carbonosas. En tales procesos, el agua se mezcla con la materia prima y se somete a una forma de pirólisis a altas presiones y temperaturas (generalmente de 350 ° C a más de 400 ° C), a expensas de aportes de energía significativos. La viabilidad de estos procesos es limitada porque se saltan el fraccionamiento para despolimerizar completamente la celulosa, la hemicelulosa, la lignina y otros componentes de la materia prima de la biomasa leñosa, lo que contribuye a la contaminación y a la pérdida de rendimiento. Por ejemplo, los componentes celulósicos y hemicelulósicos se convierten en azúcares y otros derivados que se convierten pirolíticamente en materiales huminados o carbonizados que contaminan la producción de combustible aguas abajo y son costosos de eliminar. Los residuos pirolíticos también son generalmente hidrófilos con una afinidad natural con el agua y, por lo tanto, generalmente contribuyen a la contaminación prohibitiva del agua en los productos de bioaceite HTL. Además, muchos procesos de HTL se llevan a cabo en un entorno alcalino mediante la introducción de varios hidróxidos, sin embargo, la adición de hidróxido limita la producción de intermedios de valor agregado, como furfural y furanos orgánicos, y da como resultado varias sales y otras impurezas en el producto de bioaceite resultante. Estos factores han limitado la comercialización de los procesos HTL y la adopción en el mercado del bioaceite a partir de biomasa.

[061] Por el contrario, los métodos de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgados fraccionan los componentes hidrofóbicos e hidrofílicos de la biomasa de origen y, por lo tanto, dan como resultado composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos que son sustancialmente hidrofóbicos y sustancialmente libres de componentes hidrofílicos, con azúcar, agua y otras impurezas insignificantes que pueden crear problemas en la refinación de combustible aguas abajo y otros procesos. Además, al fraccionar los componentes hidrofóbicos e

hidrofílicos de la biomasa de origen, el método de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgado también produce composiciones de biopolímeros celulósicos que son sustancialmente hidrófilos y sustancialmente libres de componentes hidrofóbicos y otras impurezas que se sabe que contaminan los procesos de producción biológicos y otros combustibles renovables posteriores. Por ejemplo, el biopolímero celulósico contiene compuestos hidrofílicos y solubles en agua a una concentración inferior al 10% en peso, más preferiblemente inferior al 5% en peso y más preferiblemente inferior al 2% en peso. Por lo tanto, a diferencia de los métodos conocidos para convertir la biomasa que sólo producen un producto primario y subproductos con un valor insignificante o que crean problemas de eliminación a un costo mayor, los métodos actualmente divulgados y reivindicados producen dos productos primarios: (1) Biohidrocarburo hidrofóbico, una alternativa al petróleo crudo derivado de combustibles fósiles, para su uso en la producción de combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos; y (2), un biopolímero celulósico sustancialmente libre de biohidrocarburos hidrofóbicos, un biopolímero hidrofílico para su uso en la producción de combustibles de biopolímeros celulósicos o productos de biopolímeros celulósicos.

[062] Otros intentos de utilizar la biomasa leñosa en aplicaciones similares comienzan con lignina natural fraccionada, o un subproducto convencional de la lignina fraccionada, como la lignina kraft, el lignosulfonato o la llamada lignina "organosolv", todas ellas caracterizadas por altas concentraciones de diversas impurezas y componentes químicos problemáticos que limitan su capacidad de conversión en compensaciones para los derivados del petróleo. Además, la lignina natural, la lignina kraft, el lignosulfonato y la lignina organosolv no son completamente hidrofóbicas ni están sustancialmente libres de componentes hidrofílicos y, por lo tanto, se sabe que absorben agua de manera problemática en concentraciones superiores al 30% en peso.

[063] Por ejemplo, la fabricación de pasta kraft para producir papel a partir de biomasa es una práctica bien conocida y común, en la que se producen residuos de lignina ("lignina kraft") y otros subproductos y, por lo general, se queman por poco o ningún valor. Además, la lignina kraft, el lignosulfonato y otros subproductos de dichos procesos, junto con las sales residuales, crean limitaciones adicionales para el procesamiento posterior, como en el caso de la patente estadounidense n.º 5.959.167, que enseña la conversión de la lignina kraft en gasolina por reacción con un alcohol y varios hidróxidos en condiciones supercríticas. Dentro de ese arte, la lignina no está modificada y contaminada por hidróxidos y otras impurezas que complican el procesamiento posterior. La lignina resultante con impurezas también tiene una gama muy amplia de pesos moleculares y una química compleja que disminuye aún más el rendimiento y crea subproductos no deseados en el procesamiento posterior. En consecuencia, estos enfoques requieren costosos pasos de proceso adicionales y altos insumos de energía que frustran la comercialización. Además, si bien existen métodos para pretratar, beneficiar y utilizar las fuentes convencionales de lignina, dichos métodos están limitados en última instancia por la disponibilidad de materias primas convencionales, y su rendimiento máximo está limitado en la medida en que no se incorporan estrategias para la conversión de celulosa, hemicelulosa y productos extractivos.

[064] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas no son lignina. Más bien, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas se derivan de la lignina, y las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas se distinguen de las variaciones de subproductos de lignina conocidas, como la lignina kraft, el lignosulfonato y la lignina organosolv. La fracción de lignina de la biomasa de entrada se compone además de componentes solubles en agua, hidrófilos insolubles en agua e hidrófobos, en los que los componentes hidrofílicos solubles e insolubles en agua

impiden la conversión de los componentes hidrofóbicos en productos de valor agregado, como las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas y sus derivados. En consecuencia, la fracción de lignina de la biomasa de entrada se somete a despolimerización, separación y otras reacciones durante los métodos de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgados, incluyendo, en algunas realizaciones, el coprocesamiento con uno o más biosolventes hidrofóbicos ("HBS"), tales como acetato de butilo, éster de butilo, oleorresinas, furanos orgánicos, ácidos grasos, colofonias, terpenos, extractos de madera, derivados de hemicelulosa, como furfural y 5-hidroximetilfurfural ("HMF"), y uno o más derivados de uno o más de los anteriores, para crear la mezcla de biopolímeros hidrofóbicos de peso molecular mixto que comprenden las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas, entre otros derivados. Ventajosamente, y en contraste con los procesos conocidos, mientras que uno o más componentes de HBS pueden obtenerse de materias primas vírgenes, uno o más componentes de HBS pueden coproducirse in situ durante la producción de biohidrocarburos hidrofóbicos a partir de fracciones de la biomasa de entrada que no se convierten en biohidrocarburos hidrofóbicos, y luego separarse del biohidrocarburo hidrofóbico y reservarse para su reintroducción y uso en la producción posterior de biohidrocarburos hidrofóbicos.

[065] Se requiere una forma de catálisis para producir diésel, gasolina y otros combustibles a partir de materias primas carbonosas, como el craqueo catalítico fluido o el hidro craqueo, y dichos procesos requieren materias primas en fase líquida. Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas se pueden producir como productos de fase sólida o líquida dependiendo del nivel de separación de HBS del biohidrocarburo hidrofóbico, según lo justifiquen las especificaciones del producto, el mercado predominante y otras consideraciones. Sin embargo, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos en fase sólida

sustancialmente libre de HBS pasan a la fase líquida a temperaturas elevadas, con implicaciones de manejo y procesamiento posteriores altamente favorables en aplicaciones de combustibles renovables, así como nuevas características termoplásticas de flujo fundido en aplicaciones de bioplásticos y otros biopolímeros. Los procesos biológicos conocidos, GTL, HTL y otros procesos de conversión de biomasa producen productos en fase líquida, sin embargo, dichos productos sufren de las fallas inherentes descritas anteriormente y los productos resultantes contienen impurezas significativas. Del mismo modo, la lignina convencional y otras fuentes de biomasa suelen degradarse a temperaturas elevadas, mucho antes de alcanzar cualquier punto de fusión o punto de transición vítrea, y por lo tanto no se convierten en una fase líquida para su conversión en combustibles renovables a menos que la lignina convencional y otras fuentes de biomasa se disuelvan con un alcohol u otro disolvente, e, incluso entonces, Muchos componentes no son completamente solubles.

[066] La biomasa lignocelulósica es ubicua y se puede reponer rápidamente y, sin embargo, la biomasa lignocelulósica no se utiliza convencionalmente como materia prima de combustible renovable, en gran parte debido a las consideraciones anteriores. Sin embargo, los beneficios del ciclo de vida del cultivo, la cosecha y el uso de materias primas de combustibles renovables convencionales son limitados en comparación con los combustibles fósiles, y los beneficios de descarbonización del uso de combustibles renovables derivados de la biomasa lignocelulósica tienen un potencial mucho mayor. La biomasa lignocelulósica terrestre se repone naturalmente a partir del carbono extraído de la atmósfera de la Tierra, y una parte de ese carbono se secuestra en el suelo con sistemas de raíces que no se eliminan en la cosecha. En un ejemplo simple del impacto asociado, la cosecha sostenible de alrededor de 3.400 millones de toneladas métricas por año de biomasa lignocelulósica sería suficiente para absorber 4.000 millones de toneladas métricas de CO₂ por año y producir más

de 1.5 mil millones de toneladas métricas por año de combustibles renovables con las composiciones y métodos inventivos. Ese combustible, a su vez, desplazaría el 10% de la quema global de combustible a fuentes de "ciclo corto" (que contienen carbono que recientemente se fotosintetizó en biomasa con un impacto neto cero en el flujo de carbono sobre la superficie de la Tierra) y, por lo tanto, reduciría la adición neta de CO₂ fósil de "ciclo largo" previamente secuestrado en la atmósfera y los océanos de la Tierra en aproximadamente 4.000 millones de toneladas métricas. reduciendo las emisiones mundiales de carbono de 40 mil millones a 36 mil millones de toneladas métricas por año. El consumo total de combustible en todo el mundo se mantendría en alrededor de 15 mil millones de toneladas métricas por año, y las emisiones totales de CO₂ equivalente se mantendrían en alrededor de 40 mil millones de toneladas métricas por año, pero el 10% de la quema global sería circular con un impacto neto cero o neto negativo en las concentraciones de CO₂ atmosférico. Dichos beneficios mejorarían aún más si se utilizaran de manera eficiente los desechos y otros residuos de procesamiento de biomasa lignocelulósica convencional y forestal subutilizados. No habría necesidad de extraer y utilizar fuentes de carbono fósil para la porción correspondiente del consumo mundial de combustible con prácticas forestales sostenibles, de uso de la tierra y de gestión de residuos que produzcan, cosechen, utilicen y repongan la biomasa necesaria para satisfacer la demanda.

[067] De esa manera, las composiciones y métodos actualmente divulgados permiten que volúmenes masivos de suministros de biomasa lignocelulósica históricamente sin explotar, ampliamente disponibles, distribuidos geográficamente y rápidamente reabastecibles se conviertan en una nueva materia prima comercialmente viable para producir volúmenes drásticamente mayores de combustibles renovables y otras alternativas bajas en carbono para los derivados de combustibles fósiles y, por lo tanto, proporcionar un medio oportuno e importante para permitir la descarbonización sistémica y contribuir a una Planeta con cero emisiones

netas de carbono aprovechando el ciclo natural del carbono de la Tierra y la infraestructura de combustión a escala planetaria preexistente.

[068] La presente divulgación se refiere generalmente a las composiciones y métodos de producción de un biohidrocarburo hidrofóbico alternativo al petróleo crudo derivado de combustibles fósiles para su uso en la producción de combustibles renovables, productos químicos y otros materiales comúnmente derivados del petróleo crudo, en el que el biohidrocarburo hidrofóbico se deriva de biomasa lignocelulósica históricamente infrautilizada y comprendía, al menos en parte, de una mezcla de hidrocarburos hidrofóbicos de peso molecular mixto.

[069] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas son comparables al petróleo crudo derivado de combustibles fósiles, con alta densidad de energía y contenido de carbono, bajas concentraciones de oxígeno, agua y otras impurezas, y características físicas que son ventajosas en el procesamiento posterior, como por hidrodeshidrogenación, hidrogenación, hidrocrackeo u otros procesos similares, para producir combustibles renovables "drop-in" ("Hydrophobic Biohydrocarbon Fuels") y otros productos ("Hydrophobic Biohydrocarbon Fuels") y otros productos ("Hydrophobic Productos de Biohidrocarburos"). Además, se divulgan las composiciones y los métodos de producción de los combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos y los productos de biohidrocarburos hidrofóbicos, incluido el combustible diésel renovable, el combustible de aviación sostenible, la gasolina, el combustible marino, los biopolímeros, los bioplásticos, los biocompuestos, los bioquímicos y otras alternativas renovables a los derivados de los combustibles fósiles.

[070] Los métodos de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgados también producen un coproducto de biopolímero hidrofílico libre de biohidrocarburos sustancialmente hidrofóbicos que es insoluble en agua y comprende, al menos en parte, anhidroglucosa hidrolizable ("biopolímero celulósico"),

en el que el biopolímero celulósico se separa del biohidrocarburo hidrofóbico y se hace susceptible de procesamiento posterior, incluso en azúcares fermentables para su uso en la producción de etanol celulósico y otros combustibles renovables ("Combustibles de Biopolímeros Celulósicos"), así como otros productos ("Productos de Biopolímeros Celulósicos").

[071] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas no son lignina. Más bien, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos se derivan de la lignina y se distinguen de las variaciones conocidas de los subproductos de la lignina, como la lignina kraft, el lignosulfonato y la lignina organosolv. La fracción de lignina de la biomasa de entrada se somete a despolimerización y otras reacciones durante los métodos de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgados, incluyendo, en algunas realizaciones, el coprocesamiento con uno o más biosolventes hidrofóbicos ("HBS"), tales como acetato de butilo, éster de butilo, oleorresinas, furanos orgánicos, ácidos grasos, colofonia, terpenos, extractos de madera, derivados de hemicelulosa y uno o más derivados de uno o más de los anteriores, para crear la mezcla de biopolímeros hidrofóbicos de peso molecular mixto derivados de la lignina que comprenden las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas, entre otros derivados. Ventajosamente, y en contraste con los procesos conocidos, mientras que uno o más componentes de HBS pueden obtenerse de materias primas vírgenes, uno o más componentes de HBS pueden coproducirse in situ durante la producción de biohidrocarburos hidrofóbicos a partir de fracciones de la biomasa de entrada que no se convierten en biohidrocarburos hidrofóbicos, y luego separarse del biohidrocarburo hidrofóbico y reservarse para su reintroducción y uso en la producción posterior de biohidrocarburos hidrofóbicos.

[072] Los métodos actualmente divulgados y reivindicados fraccionan y producen múltiples productos a partir de una sola biomasa lignocelulósica, incluidas,

entre otras, las composiciones de biohidrocarburo hidrofóbico, HBS y biopolímero celulósico divulgadas en este documento. En diversas realizaciones, el biohidrocarburo hidrofóbico puede permanecer en una fase líquida si están presentes concentraciones suficientes de disolventes hidrófobos, incluyendo pero no limitado a, HBS. Aunque el biohidrocarburo hidrofóbico puede ser sólido a temperatura ambiente en otras realizaciones, también puede estar en una forma termoplástica fluida de fusión o fluida líquida a temperaturas elevadas sin HBS u otros solventes, lo que proporciona un procesamiento posterior en diversos combustibles o materiales poliméricos análogos a las aplicaciones de crudo de petróleo.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA COMPOSICIÓN DE LA BIOMASA

[073] Se puede utilizar una amplia gama de insumos de biomasa, incluidos, entre otros, árboles, aserrín, astillas de madera, harina de madera, residuos de madera, corteza de árbol, tallos de sauce, hierbas, cáscaras de semillas, cáscaras de soja, cáscaras de nueces, fibras agrícolas, rastrojo de maíz, madera, granos secos de destilería, solubles de destilería, lodos de procesamiento de aceite de soja, lignina, lignina kraft, hierbas, fibra de cáñamo, bambú y otras fuentes de biomasa o materiales de base biológica. Algunas realizaciones utilizan residuos de madera o desechos de diversos aserraderos de madera o madera, restos de poda de árboles o cultivos de biomasa leñosa de crecimiento rápido como sauces arbustivos o árboles populares híbridos.

[074] La biomasa se compone de cuatro grupos de materiales primarios: celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos. La celulosa se compone además de polímeros de anhidroglucosa lineal que forman la estructura de las paredes celulares. La hemicelulosa se caracteriza por polímeros polisacáridos con cadenas ramificadas que utilizan enlaces covalentes para reticular polímeros celulósicos y no celulósicos. La lignina es una "resina estructural" polimérica tridimensional natural que une la celulosa, la hemicelulosa y otros componentes, al tiempo que imparte la fuerza, la

protección y otros atributos necesarios para que el organismo huésped sobreviva, crezca y compita en su ecosistema residente. Estos atributos incluyen hidrofobicidad, hidrofiliidad y otras propiedades naturales que facilitan el transporte intracelular y la resistencia a la degradación hidrolítica, oxidativa y otras. Los productos extractivos, como las ceras, la suberina, la cutina, los glucósidos y los alcaloides, también protegen a las plantas contra las influencias bióticas y abióticas desfavorables. En conjunto, esas propiedades convergen para proporcionar a la biomasa lignocelulósica una recalcitrancia natural a las condiciones fisicoquímicas necesarias para la conversión en combustibles renovables y otras compensaciones de combustibles fósiles.

[075] La celulosa se compone de polímeros de anhidroglucosa lineales que, al separarse de la hemicelulosa, la lignina y los extractivos, contribuyen a la formación de composiciones inventivas de biopolímeros celulósicos que son insolubles en agua e hidrolizables en azúcares fermentables, como la glucosa.

[076] La hemicelulosa es hidrolizable en hexosa (manosa, glucosa y galactosa) y pentosa (arabinosa y xilosa), y puede transformarse en productos químicos de valor agregado, como etanol, xilitol, ácido levulínico y, en algunas realizaciones que involucran la formación de HBS a partir de derivados de hemicelulosa, furfural y 5-hidroximetilfurfural ("HMF").

[077] La lignina está compuesta, en la parte pertinente, por tres monolignoles principales, el alcohol p-cumario (H), el alcohol coniferílico (G) y el alcohol sinápilo (S), incluso en proporciones que varían según la fuente vegetal. Las maderas blandas son generalmente ricas en unidades de coniferilo. Las maderas duras y los pastos suelen ser ricos en unidades de coniferilo y sinapil. Sobre la base del flujo másico, la lignina contribuye principalmente a las composiciones inventivas de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgadas en este documento, sin embargo, las extractivas también hacen una contribución importante.

[078] Los extractivos incluyen savia y resinas que suelen ser altamente hidrofóbicas y están compuestas por una mezcla compleja de taninos, terpenos, resinas, resinas, polifenoles, lípidos, ceras, ésteres, ésteres de cera, aceites y varios ácidos orgánicos, en los que varios porcentajes dependen de la especie de árbol y la ubicación en el árbol. Por ejemplo, en el caso de las especies de pino de madera blanda, los extractivos pueden oscilar entre el 5% en la madera del tallo y el 16% en las ramas, el 25% en la corteza y el 40% en las agujas. Las resinas (que también se denominan alternativamente en este documento "resinas de árboles" u "oleorresinas") son una mezcla de varias sustancias, de las cuales predominan los ácidos resinosos, los hidrocarburos de tipo terpénico, los alcoholes terpenoides y las ceras. Los terpenos son en gran parte monoterpenos que generalmente comprenden alrededor del 25% del peso total de la resina. El resto de la fracción líquida son principalmente sesquiterpenos (hasta un 20%). Por lo tanto, la suma de todos los terpenos en la resina está en el rango del 25% al 45% en peso. En general, se acepta que los terpenos se forman por polimerización del isopreno (C_5H_8) desde hemiterpenos a través de monoterpenos hasta politerpenos (incluidos el caucho y la guta). Los monoterpenos ($C_{10}H_{16}$) y sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$), como la trementina y el difosfato de farnesilo ("FPP"), son generalmente volátiles, lo que da fluidez y olor característico a la resina. La trementina constituye el grupo más grande de productos secundarios y se deriva del pirofosfato de isopentenilo ("IPP"). Los ácidos diterpénicos no volátiles ($C_{20}H_{32}$) son particularmente importantes en la resina, y son los compuestos de resina diterpenoides más frecuentes y abundantes que se encuentran en la colofonia, derivados del abietano, el pimarano y el isopimarano. La duplicación (dimerización) de FPP ($C_{15}H_{24}$) conduce a compuestos triterpénicos ($C_{30}H_{52}$), que incluyen una amplia variedad de sustancias estructuralmente diversas. Estas fracciones de terpenos constituyen una valiosa fuente natural de materiales para las industrias químicas en innumerables aplicaciones. Los anteriores son ejemplos de diversos

derivados extractivos que contribuyen a las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos.

DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN

[079] Refiriéndonos de nuevo a la Fig. 1, en algunas realizaciones, el proceso de producción divulgado 10 proporciona una primera etapa que convierte al menos una parte de la fracción de hemicelulosa en diversos bioquímicos, como furanos orgánicos, y despolimeriza al menos una parte de la fracción de lignina en varios biopolímeros hidrofóbicos, como monómeros fenólicos y oligómeros. Al hacerlo, la primera etapa 12 del proceso descrito 10 puede cortar al menos una parte (y en algunas realizaciones sustancialmente todas) de los enlaces entre la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, formando así una mezcla de fracciones sustancialmente hidrofóbicas y sustancialmente hidrofílicas. Significativamente, el aspecto de separación anterior del proceso divulgado tiene el efecto de "desinhibir" o acondicionar y fraccionar las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina para su posterior separación, eliminación y conversión en sus respectivos derivados de biohidrocarburo hidrofóbico, HBS y biopolímero celulósico.

[080] Una segunda etapa 14 del proceso divulgado 10 implica la separación y eliminación eficiente de componentes hidrofílicos insolubles en agua de componentes hidrofílicos solubles en agua y varios precursores de biohidrocarburos hidrofóbicos y HBS, en la que los componentes hidrofílicos insolubles en agua eliminados están sustancialmente compuestos de anhidroglucosa hidrolizable y están sustancialmente libres de componentes hidrofóbicos inhibidores y otras impurezas que se sabe que contaminan los biológicos aguas abajo y otras energías renovables procesos de producción de combustible, formando así las composiciones inventivas de biopolímeros celulósicos para su uso en el procesamiento posterior en combustibles de biopolímeros celulósicos o productos de biopolímeros celulósicos.

[081] Una tercera etapa 16 del proceso divulgado 10 hace reaccionar

derivados de hemicelulosa (como furanos orgánicos), lignina (como monómeros fenólicos y oligómeros) y extractivos (como varios ácidos y oleorresinas) en un líquido multifásico compuesto por agua y una mezcla de solventes hidrofóbicos, incluidos, entre otros, HBS. Las interacciones resultantes culminan en dos corrientes líquidas que luego se separan correspondientes a cada fase: (1) una fase acuosa con componentes solubles en agua y sustancialmente hidrófilos (como furanos orgánicos, azúcares residuales, ácido acético, ácido fórmico, sales residuales y otras sustancias que de otro modo contaminarían las composiciones inventivas de biohidrocarburos hidrofóbicos), y (2) una fase orgánica líquida con componentes sustancialmente hidrófobos (es decir, fracción de solución sustancialmente hidrofóbica). La fase acuosa anterior con componentes solubles en agua y sustancialmente hidrófilos puede llevarse a cabo para el tratamiento y producir una solución de trabajo sustancialmente libre de impurezas, que puede enviarse de regreso a la cabeza del proceso de producción divulgado para su reutilización, y la parte restante se puede llevar a cabo para descarga industrial u otra aplicación.

[082] Una cuarta etapa 18 del proceso 20 divulgado conduce la fracción de solución sustancialmente hidrofóbica de la tercera etapa anterior para la eliminación (como por evaporación) de al menos una parte de los solventes hidrofóbicos, incluidos, entre otros, HBS, en los que se puede establecer la velocidad y el alcance de la eliminación de solventes para contribuir y completar la formación de composiciones específicas de biohidrocarburos hidrófobos en fase líquida o sólida para su uso en el procesamiento posterior en el deseado Combustibles hidrofóbicos de biohidrocarburos o productos hidrofóbicos de biohidrocarburos.

[083] En varias realizaciones, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgadas se modifican para optimizar las composiciones para una o más aplicaciones específicas mediante uno o más de los siguientes métodos adicionales: (1) introducir uno o más aditivos durante una o más de las etapas primera,

tercera o cuarta del proceso de producción inventiva; (2) cambios en las condiciones del proceso fisicoquímico durante una o más de las etapas primera, tercera o cuarta del proceso de producción inventiva; o (3), introduciendo etapas de procesamiento adicionales antes, durante o después de una o más de las etapas primera, tercera o cuarta del proceso de producción inventiva.

[084] Por ejemplo, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgadas reaccionan fácilmente (durante o después de una o más de las etapas primera, tercera y cuarta del proceso de producción inventiva) con varios donantes de recursos, como ácidos orgánicos, aceites, lípidos, ácidos grasos libres, triacilglicéridos, hidrocarburos, biomasa, negro de humo, biocarbón, varios ésteres, varios acetatos u otras fuentes de carbono o hidrógeno. para proporcionar mezclas enriquecidas para la conversión. El proceso de producción divulgado también facilita reacciones in situ favorables, como la despolimerización, la esterificación o la acetilación, para producir mezclas de biohidrocarburos hidrofóbicos con oxígeno orgánico reducido, mayor contenido de hidrógeno o energía, o mayor acoplamiento carbono-carbono o pesos moleculares.

DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE CONVERSIÓN

[085] El producto de biohidrocarburo hidrofóbico producido en la cuarta etapa de los procesos de producción divulgados anteriormente se lleva a cabo en varias realizaciones para craqueo fluido, hidro craqueo u otros procesos para crear combustibles renovables de carbono reducido, neutros en carbono y carbono negativo y otras alternativas a los derivados de combustibles fósiles, como combustible diesel renovable, combustible de aviación sostenible, gasolina, combustible marino, biopolímeros, bioplásticos, biocompuestos y bioquímicos.

[086] El biopolímero celulósico "desinhibido" y sustancialmente libre de impurezas producido en la segunda etapa de los procesos de producción descritos anteriormente se lleva a cabo en varias realizaciones para la hidrólisis enzimática u

otra en azúcares fermentables, como la glucosa, y un coproducto de fase sólida ("sólidos de hidrólisis"). En diversas realizaciones, los sólidos de hidrólisis pueden venderse para su uso por terceros, utilizarse directamente como materia prima para la producción de calor y energía o devolverse a la cabeza del proceso de producción inventivo para su conversión en diversos productos bioquímicos, biopolímeros hidrófilos o biopolímeros hidrofóbicos. Del mismo modo, los azúcares fermentables pueden venderse para la fermentación u otros usos por parte de terceros, o conducirse directamente a la fermentación inmediatamente después de la producción, para producir aún más combustibles renovables y otros productos con emisiones de carbono reducidas, neutras y negativas en carbono, como ácido acético, butanol, etanol, ácidos grasos, lípidos, triacilglicéridos u otros derivados de la fermentación. En realizaciones que involucran el etanol derivado de biomasa lignocelulósica resultante ("etanol celulósico"), se pueden aplicar uno o más pasos catalíticos adicionales u otros para convertir el etanol celulósico en combustible de aviación sostenible. Del mismo modo, en realizaciones que involucran los ácidos grasos, lípidos o triacilglicéridos derivados de la biomasa lignocelulósica resultantes ("aceite celulósico"), se pueden aplicar uno o más pasos catalíticos adicionales u otros pasos para convertir el aceite celulósico en biodiésel o diésel renovable.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN

PREPARACIÓN DE BIOMASA 20

[087] Se pueden utilizar varios tipos y formas de biomasa leñosa. La biomasa puede ser, entre otros, cualquier material lignocelulósico, incluidos, entre otros, madera (como madera dura o blanda), harina de madera, astillas de madera, tala u otros residuos forestales, tala o recortes de árboles de desecho (como los de las prácticas de control de incendios forestales), aserrín u otros residuos de aserraderos, desechos de producción de papel o derivados, desechos de producción de madera o derivados, residuos agrícolas u otros residuos o derivados

lignocelulósicos, árboles de rotación corta u otros cultivos, energía u otros cultivos, o biomasa sostenible rápidamente renovable, como álamos, pinos, sauces, hierbas, cáñamo y bambú. La biomasa lignocelulósica compuesta de madera blanda (como el pino o varias coníferas) puede utilizarse en diversas realizaciones para producir composiciones de biohidrocarburos hidrófobos con un mayor contenido de energía.

[088] La biomasa se puede dimensionar a varios tamaños y geometrías que van desde harina de madera fina hasta partículas más grandes o astillas de madera con un tamaño similar al que se usa comúnmente en los procesos de pulpa de papel para madera. La biomasa no necesita secarse completamente y puede procesarse con su contenido de humedad natural, compensando así los requisitos de agua virgen para los procesos de producción divulgados.

B. PRIMERA ETAPA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN: ACONDICIONAMIENTO Y FRACCIONAMIENTO

[089] La primera etapa 12 del proceso de producción descrito se lleva a cabo en uno o más recipientes, en configuración discontinua o continua, a temperaturas que oscilan entre 100 °C y 400 °C, y presiones que van de subcríticas a supercríticas.

[090] Diferentes solventes tienen diferentes propiedades de solvatación para diferentes solvatos derivados de biomasa. Por lo tanto, una mezcla de solventes hidrofóbicos primarios y agua se mezclan para formar una solución de solvente multifásica al inicio ("MSS"). Los disolventes hidrófobos secundarios o las mezclas de disolventes hidrófobos también pueden incluirse en el MSS para garantizar el cumplimiento de los objetivos de la primera etapa establecidos. Los solventes hidrofóbicos adecuados incluyen, entre otros, derivados de biomasa lignocelulósica hidrofóbica, etanol, butanol, hexanol, hexano, heptano, metanol, pentanol, tolueno, trementina, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, éter etílico, ciclometona, dimeticona, aceites vegetales u otros, terpenos, butilo u otros acetatos,

butilo u otros ésteres, furanos orgánicos, ácidos grasos, oleorresinas, colofonias, terpenos, gasolina, combustible diesel, naftaleno, uno o más derivados de uno o más de los anteriores, o combinaciones de los mismos.

[091] Algunas realizaciones facilitan la eliminación de derivados de biomasa hidrofóbica que inhiben la conversión de componentes aguas abajo. Por ejemplo, en una realización, dos o más disolventes hidrofóbicos se mezclan con agua polar, incluyendo disolventes hidrófobos no polares que tienen un punto de ebullición o vaporización más bajo que los múltiples productos químicos dentro del biohidrocarburo hidrofóbico, donde al menos un disolvente hidrofóbico no polar forma una emulsión o se vuelve miscible con agua polar a temperatura o presión elevadas, pero luego se vuelve inmiscible en el agua bajo condiciones atmosféricas. A continuación, la biomasa se mezcla con el MSS, normalmente en proporciones que oscilan entre 1:1 y 1:20 (biomasa a MSS), dependiendo del tipo y tamaño de la entrada de biomasa, para formar una mezcla denominada en el presente documento mezcla multifásica de biomasa ("BMM"). Si se utiliza un reactor de tubería continua, entonces el tamaño de partícula de biomasa puede ser más pequeño para permitir la alta presión y otro bombeo del BMM. A continuación, el BMM se coloca en el reactor con suficiente calor y presión para convertir al menos una parte de la fracción de hemicelulosa en diversos productos bioquímicos (como furanos orgánicos) y despolimerizar al menos una parte de la fracción de lignina en varios biopolímeros hidrofóbicos (como monómeros fenólicos y oligómeros) que se procesarán y separarán aguas abajo dentro del proceso. Del mismo modo, la hemicelulosa, la lignina y los componentes extractivos de la biomasa de origen se descomponen en tres grupos distintos: soluble en agua, hidrófilo insoluble en agua e hidrofóbico. La fracción de lignina de la materia prima se fracciona aún más en fracciones solubles en agua, hidrófilas insolubles en agua e hidrofóbicas durante esta etapa. El grupo hidrofóbico incluye derivados de la hemicelulosa, como el furfural, el HMF y otros

furanos orgánicos, derivados de la lignina, como los resultantes de la despolimerización a varios monómeros y oligómeros fenólicos, y derivados extractivos. La fracción de celulosa de la biomasa de origen es insoluble en agua e hidrófila, y no se disuelve en las fracciones de agua o solvente hidrofóbico del BMM.

[092] Esta primera etapa 12 del proceso continúa hasta que al menos una parte (y en algunas realizaciones sustancialmente todas) de los enlaces entre la celulosa, la hemicelulosa y la lignina se cortan y fraccionan en fracciones sustancialmente solubles en agua, sustancialmente insolubles en agua hidrofílicas y sustancialmente hidrofóbicas, y la fracción sustancialmente hidrofóbica ha sufrido suficiente despolimerización u otras reacciones para facilitar la formación de precursores de la invención hidrofóbica Composiciones de biohidrocarburos y HBS.

[093] Significativamente, el aspecto de separación anterior del proceso divulgado tiene el efecto de "desinhibir" o acondicionar y fraccionar la celulosa, la hemicelulosa, la lignina y las fracciones extractivas para la reacción, separación, eliminación y posterior conversión posteriores de y en sus respectivos derivados de biohidrocarburos hidrofóbicos, HBS y biopolímeros celulósicos. La despolimerización y solubilización selectiva de varios derivados de biomasa solubles en agua, hidrófilos insolubles en agua e hidrofóbicos en el BMM bajo las condiciones de temperatura y presión anteriores también se dirige a facilitar la separación y eliminación aguas abajo de (1) compuestos hidrofílicos solubles e insolubles en agua y otras impurezas que inhiben la reacción, separación, eliminación y conversión aguas abajo del biohidrocarburo hidrofóbico y HBS; y (2), compuestos hidrofóbicos y otras impurezas que inhiben la conversión posterior (como por hidrólisis enzimática) del biopolímero celulósico, como la vainillina, el siringaldehído, el ácido 4-hidroxibenzoico, el ácido transcinámico, el ácido p-cumárico, el ácido ferúlico y otros derivados hidrofóbicos de hemicelulosa, lignina y extractivos.

[094] Una vez salida de la primera etapa del proceso de producción

divulgado, el flujo de BMM "desinhibido" (acondicionado y fraccionado) se conduce a la segunda etapa del proceso de producción para la eliminación y producción de las composiciones inventivas de biopolímeros celulósicos mediante filtración, procesamiento centrífugo o decantadores. A partir de ahí, el flujo de BMM se conduce directamente a la tercera etapa del proceso, o de vuelta a la cabeza de esta primera etapa para su posterior procesamiento con nueva materia prima, o para su uso como única materia prima en un proceso sustancialmente idéntico a esta primera etapa para el acondicionamiento adicional de hemicelulosa, lignina o derivados extractivos, como por despolimerización, modificación u otras reacciones, con o sin uno o más aditivos, para optimizar las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos o HBS para aplicaciones específicas.

[095] Existen varios procesos que permiten el fraccionamiento de la celulosa y la lignina. Oficina la Patente de EE. UU. Núms. 9,365,525 y 9,382,283, que se incorporan por referencia aquí en su totalidad, enseñan la separación de la lignina de la celulosa para crear un "producto de lignina" que se utiliza como relleno plástico para impartir color a los plásticos. En la Solicitud Provisional de los EE. UU. titulada Proceso, sistema y método de organosolv sin catalizador para el fraccionamiento de materiales lignocelulósicos y bioproductos, que se incorpora por referencia en su totalidad al presente documento, se utiliza un proceso de organosolv butanol en un sistema "sin catalizador" para la biorrefinación que proporciona un material a base de lignina fundible. En contraste con las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas, cada uno de estos procesos enseña una lignina fundible con un punto de fusión muy bajo, sin resistencia a la fusión y altos niveles de impurezas que son problemáticas en las aplicaciones posteriores de biopolímeros. Del mismo modo, Solicitud Provisional de los EE.UU. N° de Serie 16/119.030 titulada Método de Separación y Recuperación de Lignina y Polímeros de Biolignina Fluidos Fundidos, presentada por los Sres. Winsness y Riebel (coinventores de la presente solicitud de

patente), que se incorpora por referencia en este documento en su totalidad, enseñan sobre el procesamiento para crear una lignina biopolimérica fluida por fusión con puntos de fusión más altos, mayor pureza y viscosidad mejorada suficiente para la extrusión de fibras, en parte basada en procesos de desvolatilización.

[096] Cada uno de estos procesos deja altos niveles de impurezas solubles en agua, hidrofílicas, hidrofóbicas y de otro tipo en la fracción derivada de la lignina, como azúcares pirolíticos, inhibidores poliméricos y otras impurezas que frustran el comercio, como la creación de limitaciones durante los procesos de conversión posteriores para crear combustibles renovables y otros productos. Estos procesos también se limitan al uso de butanol como disolvente de partida principal y carecen de la ventaja de utilizar diferentes disolventes con diferentes propiedades de solvatación para diferentes solvatos derivados de la biomasa, como la capacidad de las composiciones y métodos actualmente divulgados para producir simultáneamente composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos sustancialmente hidrófobos y libres de impurezas y composiciones de biopolímeros celulósicos insolubles en agua sustancialmente hidrófobos y libres de impurezas de biomasa, incluida, entre otras, la biomasa que contiene altas concentraciones de extractos de madera, como el pino o diversas maderas blandas. Significativamente, las cuatro patentes y solicitudes anteriores están dirigidas a la producción de pulpa, azúcar y etanol a partir de biomasa, dejando la lignina y otros derivados de la materia prima como subproductos y, por lo tanto, carecen de los pasos de procesamiento adicionales específicos de la composición y otras divulgaciones que logran las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos y HBS actualmente divulgadas, como las diversas etapas resumidas anteriormente, o un único proceso integrado para la producción y conversión de la inventiva hidrofóbica Composiciones de biohidrocarburos y biopolímeros celulósicos en combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos, productos de biohidrocarburos hidrofóbicos, combustibles de biopolímeros celulósicos y productos de biopolímeros

celulósicos, lo que permite una amplia adopción en el mercado.

[097] En contraste adicional con las cuatro patentes y aplicaciones anteriores, los métodos actualmente descritos y reivindicados proporcionan el uso de diferentes mezclas de varios solventes hidrofóbicos no polares y mezclas de solventes con agua bajo calor y presión para formar una mezcla más miscible o de emulsión para cortar más eficazmente al menos una parte (y en algunas realizaciones sustancialmente todas) de los enlaces entre la celulosa, hemicelulosa y lignina, para la eliminación de celulosa y otros componentes hidrofílicos insolubles en agua, la conversión de hemicelulosa en derivados hidrofóbicos (como furfural, HMF, otros furanos orgánicos), la despolimerización de la lignina, incluidos, entre otros, los monómeros y oligómeros fenólicos, y la separación y eliminación posteriores de fracciones sustancialmente hidrofóbicas y sustancialmente hidrofílicas. Significativamente, el aspecto anterior del proceso actualmente divulgado facilita la "desinhibición" o condicionamiento y fraccionamiento de las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina para su posterior separación, eliminación y conversión en sus respectivos derivados de biohidrocarburo hidrofóbico, HBS y biopolímero celulósico. El procesamiento posterior durante la primera etapa de producción puede despolimerizar completamente y convertir al menos parte (y en algunas realizaciones sustancialmente toda) de la lignina en varios monómeros, oligómeros y polímeros en los que, en algunos casos, no se detectan enlaces naturales de lignina de ningún tipo. Además, los derivados de la lignina despolimerizada reaccionan in situ con otros productos químicos hidrofóbicos derivados de la biomasa para crear composiciones específicas de biohidrocarburos hidrofóbicos.

[098] Los extractivos también reaccionan dentro de la primera etapa del proceso. Los extractos de madera suelen comprender varias colofonias, ácidos de resina, ácidos de colofonia, terpenos, ácidos grasos y más productos químicos dentro de los extractos de madera de la biomasa. Estos también pueden sufrir reacciones

con derivados de hemicelulosa o lignina para crear varios ésteres y otros productos bioquímicos. Los ácidos también se pueden crear y reaccionar durante la primera etapa, incluidos, entre otros, el ácido acético, el ácido fórmico y otros ácidos derivados originalmente de la lignina, extractos y otras partes de la biomasa.

[099] En una realización de la primera etapa, se utiliza un sistema continuo de calor y presión subcrítico o supercrítico para aumentar la velocidad de ciertas reacciones, como la despolimerización. En algunos casos, como se explica a continuación en los ejemplos, la reacción puede tardar horas, pero bajo ciertas condiciones este tiempo de reacción puede reducirse a minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción puede estar entre uno y ocho minutos mientras se conserva una alta calidad de composiciones de biohidrocarburo hidrofóbico y biopolímero celulósico. También se pueden utilizar otros equipos estándar, como los reactores discontinuos, si se desean partículas de biomasa más grandes o chips como fuente de biomasa. Este tipo de equipo es conocido por las personas expertas en la materia.

[0100] Varios otros medios o métodos pueden fraccionar o descomponer inicialmente la biomasa en una mezcla líquida. Por ejemplo, la biomasa se puede colocar en un reactor con agua y se puede aplicar suficiente calor y presión en el procesamiento subcrítico o el procesamiento supercrítico para convertir parcial o totalmente la biomasa sólida en una mezcla de compuestos en forma líquida. En otras realizaciones, la etapa inicial puede ser un proceso por lotes o continuo en el que el BMM puede procesarse posteriormente para incluir opcionalmente uno o más catalizadores, que van desde varios ácidos hasta varios catalizadores metálicos o minerales tradicionales (como Ni/SiO_2) para proporcionar un mayor grado de despolimerización dentro de este primer paso. El procesamiento de CO_2 subcrítico y supercrítico también se puede incluir dentro de varias realizaciones, en las que también se pueden integrar ácidos adicionales para acondicionar la biomasa o uno o

más de sus derivados para optimizar la producción de las composiciones inventivas de biohidrocarburo hidrofóbico y HBS.

[0101] Independientemente de las condiciones específicas del proceso, los pasos o los aditivos, la primera etapa de los métodos de producción inventivos puede implicar el acondicionamiento y fraccionamiento de la biomasa de la materia prima en (1) composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos que sustancialmente no son hidrófilos, (2) composiciones de HBS que sustancialmente no son hidrófilas y (3) composiciones de biopolímeros celulósicos sustancialmente insolubles en agua y sustancialmente hidrófilas que no son sustancialmente hidrofóbicas.

C. SEGUNDA ETAPA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN: SEPARACIÓN Y ELIMINACIÓN DE BIOPOLÍMEROS CELULÓSICOS

[0102] La segunda etapa 14 del proceso de producción actualmente divulgado implica la separación y eliminación eficiente de los componentes del biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua del BMM, en el que los componentes del biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua eliminados están compuestos sustancialmente de anhidroglucosa hidrolizable y están sustancialmente libres de componentes hidrofóbicos inhibidores y otras impurezas que se sabe que contaminan la producción posterior de combustibles biológicos y otros combustibles renovables procesos, formando así las composiciones de biopolímeros celulósicos actualmente divulgadas para su uso en el procesamiento posterior en combustibles de biopolímeros celulósicos o productos de biopolímeros celulósicos. Los sólidos que componen los componentes del biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua se separan del líquido BMM mediante filtración, sedimentación, centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación u otros procesos para la separación de componentes de fase líquida y sólida. Los sólidos del biopolímero celulósico separados y eliminados se pueden lavar aún más, como con agua, vapor, alcohol, HBS, mezclas de los mismos u otras sustancias, para eliminar cualquiera de los

líquidos BMM y compuestos inhibidores que puedan permanecer en el biopolímero celulósico resultante. El flujo de BMM resultante, que se compone de una mezcla compleja de varios componentes despolimerizados y reaccionados de la materia prima de biomasa de origen, se dirige a la tercera etapa del proceso de producción actualmente divulgado, y el biopolímero celulósico "desinhibido" y sustancialmente libre de impurezas ahora está listo para su conversión en combustibles de biopolímeros celulósicos o productos de biopolímeros celulósicos en los procesos de conversión de biopolímeros celulósicos actualmente divulgados. En diversas realizaciones alternativas, el flujo de BMM puede conducirse desde la segunda etapa directamente a la tercera etapa en el proceso, o de regreso a la cabeza de la primera etapa para su posterior procesamiento con nueva materia prima, o para su uso como materia prima única en un proceso sustancialmente idéntico a la primera etapa para el acondicionamiento adicional de la hemicelulosa, lignina, o derivados extractivos, como por despolimerización, modificación u otras reacciones, con o sin uno o más aditivos, para optimizar las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos o HBS para aplicaciones específicas.

D. TERCERA ETAPA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN: SEPARACIÓN DE FASES REACTIVAS DE COMPONENTES HIDROFÓBICOS

[0103] La tercera etapa 16 del proceso de producción actualmente divulgado 10 hace reaccionar derivados de hemicelulosa (como furanos orgánicos), lignina (como monómeros fenólicos y oligómeros) y extractivos (como varios ácidos y oleorresinas) en la corriente BMM proporcionada desde la segunda etapa del proceso de producción actualmente divulgado. Las interacciones resultantes facilitan la separación y eliminación de los derivados de la biomasa hidrofílica e hidrofóbica, y mejoran la separación y eliminación de los compuestos inhibidores y otras impurezas de los precursores de las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos y HBS actualmente reveladas, que culminan en dos corrientes líquidas que luego se separan

correspondientes a cada fase (como por medio de filtración, sedimentación, centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación u otros procesos para la separación de componentes líquidos multifásicos): (1) una fase acuosa con componentes solubles en agua y sustancialmente hidrófilos (como furanos orgánicos, azúcares residuales, ácido acético, ácido fórmico, sales residuales y otras sustancias que de otro modo contaminarían las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas), y (2) una fase orgánica líquida con componentes sustancialmente hidrofóbicos. Por ejemplo, en realizaciones que involucran separación gravimétrica, el BMM conducido desde la segunda etapa se bombea a un recipiente de sedimentación y se deja reposar durante un período de tiempo, en el que el BMM resultante se estratifica en dos capas, con la capa orgánica líquida formándose típicamente encima de la capa acuosa. En otro ejemplo, la temperatura del BMM se incrementa o se mantiene a 80 ° C durante un período de tiempo antes de la separación para facilitar la solubilización en agua u otra separación de derivados de biomasa que inhiben la polimerización u otras reacciones entre varios derivados hidrofóbicos en la capa orgánica líquida. En diversas realizaciones, la separación y eliminación de la fase acuosa de la fase orgánica líquida (como por medio de filtración, sedimentación, centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación u otros procesos para la separación de componentes líquidos multifásicos) facilita la polimerización, la reticulación u otras reacciones adicionales de "separación de fases" entre los diversos componentes de la fase orgánica líquida, incluso entre los derivados hidrofóbicos de la hemicelulosa, lignina, y extractivos producidos en la primera etapa que previamente fueron inhibidos por la presencia de agua u otras impurezas en la corriente de BMM.

[0104] Después de la separación y la eliminación, la fase acuosa puede llevarse a cabo para el tratamiento a fin de producir una solución de trabajo sustancialmente libre de impurezas, que puede enviarse de vuelta a la cabeza del

proceso de producción actualmente divulgado para su reutilización, y la parte restante se puede llevar a cabo para la descarga industrial u otra aplicación. Después de completar la tercera etapa del proceso de producción actualmente divulgado, la fase orgánica líquida con componentes sustancialmente hidrofóbicos contiene sustancialmente todos los componentes precursores de las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos y HBS actualmente divulgadas, que luego se completan, separan y producen en la siguiente cuarta etapa del proceso de producción actualmente divulgado. En diversas realizaciones alternativas, la fase orgánica líquida con componentes sustancialmente hidrofóbicos puede conducirse desde la tercera etapa directamente a la cuarta etapa en el proceso, o de vuelta a la cabeza de la primera etapa para su posterior procesamiento con nueva materia prima, o para su uso como materia prima única en un proceso sustancialmente idéntico a la primera etapa para el acondicionamiento adicional de los componentes precursores a las composiciones de biohidrocarburo hidrofóbico y HBS actualmente reveladas, por ejemplo, mediante despolimerización, modificación u otras reacciones, con o sin uno o más aditivos, para optimizar las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos o HBS para aplicaciones específicas.

[0105] La tercera etapa 16 del proceso de producción actualmente divulgado puede incluir la facilitación de la separación y eliminación de derivados de biomasa hidrofílica e hidrofóbica, así como otras impurezas que inhiben la conversión de componentes aguas abajo, cuando (1) al menos una parte (y en algunas realizaciones sustancialmente todas) de los enlaces entre celulosa, hemicelulosa y lignina en la biomasa se cortaron y fraccionaron durante la primera etapa de producción en sustancialmente hidrófobos y sustancialmente fracciones hidrofílicas; (2) la fracción sustancialmente hidrofóbica ha sufrido suficiente despolimerización u otras reacciones durante la primera etapa de producción para facilitar la formación de precursores de las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos y HBS actualmente divulgadas; y

(3), el BMM realizado desde la segunda etapa está compuesto por derivados de biomasa condicionada y fraccionada en una combinación líquida inmiscible.

E. CUARTA ETAPA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN: SEPARACIÓN DE FASES REACTIVAS POR PESO MOLECULAR

[0106] La cuarta etapa 18 del proceso actualmente divulgado lleva a cabo la fase orgánica líquida producida en la tercera etapa anterior para la eliminación de al menos una parte de los solventes hidrofóbicos o hidrocarburos de la fase líquida de bajo peso molecular, incluidos, entre otros, los HBS (como por centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación, destilación u otros procesos). En algunas realizaciones, se puede establecer la velocidad y el alcance de la eliminación de componentes en fase líquida de bajo peso molecular para contribuir y completar la formación de composiciones de biohidrocarburos hidrófobos en fase líquida o sólida de peso molecular comparativamente más alto, como para la venta directa como compensación para petróleo crudo fósil o para su uso en el procesamiento posterior y la conversión en combustibles de biohidrocarburos hidrófobos deseados o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos. En diversas realizaciones, la eliminación de al menos algunos disolventes hidrofóbicos de bajo peso molecular o hidrocarburos (tales como por centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación, destilación u otros procesos) con propiedades de solvatación específicas para solvatos específicos facilita la polimerización, la reticulación u otras reacciones de "separación de fases" entre varios componentes precursores de las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos y HBS actualmente reveladas que se disolvieron previamente en el líquido fase orgánica o de otro modo "inhibido" por la presencia de componentes de bajo peso molecular que comienza inmediatamente después de la separación, despolimerización u otra producción a partir de la biomasa de origen. En realizaciones adicionales, la velocidad, la extensión y el número de etapas de eliminación de solventes (tales como por centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación u

otros procesos) pueden establecerse para facilitar la polimerización, la reticulación u otras reacciones de "separación de fases", o contribuir de otra manera a la formación completa de composiciones específicas de biohidrocarburos hidrofóbicos o HBS, tales como para composiciones específicas de HBS para venta directa o reutilización en el proceso de producción actualmente divulgado, o composiciones específicas de biohidrocarburos hidrofóbicos para la venta directa como compensación del petróleo crudo fósil o la conversión en combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos específicos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos.

[0107] En realizaciones de la cuarta etapa 18 que implican la separación de fases reactivas por evaporación, se eliminan disolventes hidrofóbicos o hidrocarburos de fase líquida de bajo peso molecular dejando compuestos hidrofóbicos de peso molecular relativamente más alto utilizando equipos estándar de evaporación continua, sistemas de desvolatilización con extrusora de doble tornillo, destilación fraccionada, tanques de evaporación u otros métodos estándar de evaporación o combinaciones de los mismos, en los que la fase gaseosa es la fase líquida de bajo peso molecular. A continuación, los disolventes hidrofóbicos (como el HBS) o los hidrocarburos se condensan y recuperan para reciclarlos al comienzo del proceso de producción que se describe actualmente. La eliminación de solventes hidrofóbicos de fase líquida de bajo peso molecular (como HBS) o hidrocarburos mediante la separación de fase reactiva por evaporación también puede tener un efecto en el que varios monómeros, oligómeros, polímeros y otros derivados de biomasa dentro de la capa orgánica líquida hidrofóbica contribuyen a la formación de hidrocarburos de cadena más larga y mayor peso molecular, contribuyendo así a las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente reveladas.

[0108] Antes del proceso de separación de fase reactiva anterior, varias realizaciones también pueden incluir la introducción de varios aditivos a la capa orgánica líquida hidrofóbica para modificar el producto final de biohidrocarburo

hidrofóbico. Varios aditivos incluyen, pero no se limitan a: ácidos orgánicos, aceites, lípidos, ácidos grasos libres, triacilglicéridos, hidrocarburos, biomasa, negro de humo, biocarbón, varios ésteres, varios acetatos, otras fuentes de carbono o hidrógeno, otros líquidos funcionales, plastificantes, reticulantes, viscosidad u otros modificadores, agentes nucleantes, materiales de relleno u otros aditivos. Además, varios aditivos agregados a la fase orgánica líquida conducidos desde la tercera etapa antes de la cuarta etapa también pueden influir en los pesos moleculares y las estructuras moleculares dentro del material precursor de biohidrocarburo hidrofóbico para impartir propiedades específicas que facilitan los procesos posteriores o contribuyen de otra manera a las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas. Varias realizaciones añaden dichos materiales adicionales antes de la cuarta etapa del proceso de producción actualmente divulgado; Sin embargo, algunas realizaciones pueden incluir la introducción de aditivos antes, durante o después de la primera, tercera o cuarta etapa del proceso.

[0109] La cuarta etapa también puede dejar una parte de los solventes hidrofóbicos primarios o secundarios (como HBS) dentro del material de biohidrocarburo hidrofóbico. La composición final del biohidrocarburo hidrofóbico será en una fase líquida o sólida en función de la cantidad de solvente restante o si se inyectaron aditivos líquidos adicionales para mezclar o reaccionar dentro de la fase orgánica líquida producida en la tercera etapa. La forma sólida del biohidrocarburo hidrofóbico se puede procesar a través de varias unidades o procesos de procesamiento termoplástico para desvolatilizar aún más el material o mezclar fundido con otros termoplásticos, polímeros, resinas, rellenos o materiales para crear una gran variedad de productos. La reología y la viscosidad del biohidrocarburo hidrofóbico de la fase sólida final en función de las temperaturas de procesamiento. En rangos de procesamiento térmico como la de los termoplásticos comunes, la reología del biohidrocarburo hidrofóbico puede ser similar. Si se calienta a más de 190 ° C (por

debajo del punto de vapor), el material de biohidrocarburo hidrofóbico es líquido y fluye fácilmente, lo que lo hace apropiado para el procesamiento posterior adicional, como el hidrocrqueo líquido a líquido o los procesos de craqueo fluido, para crear diferentes combustibles renovables o bioquímicos.

[0110] En otra realización, se lleva a cabo un proceso de purificación utilizando la forma sólida de biohidrocarburo hidrofóbico en el que se elimina sustancialmente todo el solvente hidrofóbico para producir una composición de biohidrocarburo hidrofóbico que es una fase sólida a temperatura ambiente, pero que tiene un punto de fusión alrededor de 90 ° C. En este método, el biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida se muele hasta convertirlo en polvo y se mezcla con agua a una temperatura entre 35 ° C y aproximadamente 80 ° C para eliminar las impurezas y los compuestos inhibidores que crean problemas en el hidrocrqueo posterior en combustible, y que de otro modo evitan la polimerización de los derivados de la biomasa hidrofóbica. El polvo de biohidrocarburo hidrofóbico libre de inhibidores resultante se aglomera para formar un sólido fluido de fusión de biohidrocarburo hidrofóbico homogéneo tras la separación y eliminación del agua calentada, incluidas, en varias realizaciones, composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos que contienen biohidrocarburos hidrofóbicos con pesos moleculares medios más altos que los que estaban presentes en las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos antes del proceso de purificación anterior.

[0111] Varias otras realizaciones pueden implicar un paso de purificación inicial, subsiguiente o diferente después de la finalización de la cuarta etapa de producción para ahorrar en costos generales de energía y procesamiento, o para lograr composiciones específicas de biohidrocarburos hidrofóbicos para aplicaciones específicas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el biohidrocarburo hidrofóbico puede acondicionarse después de la cuarta etapa de producción para optimizar la capacidad de hidrocrqueo u otra conversión específica de combustible renovable

mediante uno o más métodos de purificación o lavado para eliminar uno o más constituyentes de biohidrocarburo hidrofóbico de menor peso molecular para evitar la formación de carbón aguas abajo. Los métodos de purificación o lavado anteriores pueden incluir la adición de uno o más agentes de lavado, incluidos, entre otros, cualquier flujo intermedio u otra fase líquida del proceso de producción anterior, como MSS, BMM o HBS, o alcoholes vírgenes (como etanol, metanol, butanol, pentanol, hexanol o mezclas de los mismos), agua o mezclas de los mismos, donde se agregan y mezclan composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos en fase líquida o sólida para lograr la eliminación deseada de componentes de biohidrocarburos hidrofóbicos de menor peso molecular. Una vez finalizada la purificación o el lavado, la purificación en fase líquida o la solución de lavado pueden eliminarse (por ejemplo, mediante filtración, sedimentación, centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación u otros procesos para la separación de componentes de la fase líquida y sólida) y conducirse a la primera, tercera o cuarta etapa de producción anteriores, o para el tratamiento con una o más corrientes acuosas producidas por el proceso de producción actualmente descrito. En realizaciones aún adicionales, los métodos de purificación o lavado pueden incluir una o más etapas previas, simultáneas, subsecuentes o alternativas de destilación subcrítica o supercrítica u otro procesamiento para condicionar, modificar o fraccionar composiciones específicas de biohidrocarburos hidrófobos para aplicaciones específicas. El producto de biohidrocarburo hidrofóbico de peso molecular relativamente más alto restante se puede procesar posteriormente mediante hidrocrackeo o se puede usar en varios otros procesos para contribuir o crear resinas, combustibles, plásticos, compuestos u otras aplicaciones de hidrocarburos poliméricos para proporcionar una solución de carbono negativo para aplicaciones de petróleo. Además, en algunas realizaciones de los pasos de purificación o lavado anteriores, las interacciones con la solución de purificación o lavado en fase líquida y la posterior eliminación de la misma, o la

aplicación previa, simultánea, subsiguiente o alternativa de calor y presión en el procesamiento subcrítico o supercrítico, pueden dar lugar a una modificación química adicional u otra modificación estructural del biohidrocarburo hidrofóbico, como la polimerización adicional, reticulación u otras reacciones de "separación de fases" entre al menos algunos constituyentes hidrofóbicos del biohidrocarburo.

[0112] Por lo tanto, en diversas realizaciones, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas pueden modificarse para optimizar las composiciones para una o más aplicaciones específicas, tales como por uno o más de los siguientes métodos adicionales: (1) introducir uno o más aditivos durante una o más de las etapas primera, tercera y cuarta; (2) cambiar condiciones del proceso fisicoquímico durante una o más de las etapas primera, tercera y cuarta; o (3), introducir pasos de procesamiento adicionales antes, durante o después de una o más de las etapas primera, tercera y cuarta.

[0113] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos hidrofóbicos resultantes de la cuarta etapa del proceso de producción se componen de una mezcla compleja de varios componentes despolimerizados o reaccionados a partir de la materia prima de biomasa de origen, que incluye, al menos en parte, una mezcla de hidrocarburos hidrofóbicos de peso molecular mixto "desinhibidos" (sustancialmente libres de componentes hidrofílicos y otras impurezas) de peso molecular, como los biopolímeros derivados de la biomasa (como los monoméricos, oligoméricos y fenoles poliméricos), furanos, extractos, ésteres, acetatos, ácidos residuales y otros componentes, que colectivamente forman una alternativa al petróleo crudo derivado de combustibles fósiles para su uso en la producción de combustibles renovables, productos químicos y otros materiales comúnmente derivados del petróleo crudo.

F. IMPORTANCIA DE LA ELIMINACIÓN DE INHIBIDORES

[0114] Es deseable crear la mayor utilización y conversión de biomasa en múltiples combustibles líquidos. La eliminación de los inhibidores de cada fracción

divulgada en este documento es importante para la utilización completa y eficiente de la biomasa, y confiere a cada una de las composiciones actualmente divulgadas beneficios únicos. Por ejemplo, el biohidrocarburo hidrofóbico único no podría existir ni convertirse en combustibles renovables a menos que los azúcares pirolíticos y otros componentes hidrofílicos se eliminen en el proceso de producción actualmente divulgado. Del mismo modo, el biopolímero celulósico es único, al menos en parte, porque todos los inhibidores enzimáticos clave (principalmente derivados de la biomasa hidrofóbica) han sido eliminados sustancialmente por el BMM durante el acondicionamiento y fraccionamiento en la primera etapa.

[0115] En otro ejemplo, se sabe que la lignina se despolimeriza y solubiliza para liberar compuestos fenólicos que inhibirían la conversión enzimática del biopolímero celulósico, como la vainillina, el siringaldehído, el ácido 4-hidroxibenzoico, el ácido trans-cinámico, el ácido p-cumárico y el ácido ferúlico. Se ha demostrado que los fenoles son fuertes inhibidores de la hidrólisis enzimática, como en los casos documentados de contaminación por vainillina a 10 mg/mL que disminuyen la conversión de celulosa en un 50% en comparación con el control sin vainillina. Se sabe que las uniones no productivas de la celulasa y la hemicelulasa a los derivados hidrofóbicos de la lignina disminuyen las actividades enzimáticas. También se ha descubierto que el ácido p-coumárico y el ácido ferúlico reducen la conversión de celulosa en glucosa en alrededor de un 30% y un 16%, respectivamente. Del mismo modo, el furfural y el HMF (productos de degradación derivados del furano de las pentosas y hexosas derivadas de la hemicelulosa), entre otros derivados de la hemicelulosa, pueden afectar negativamente a la fermentación microbiana al inhibir el crecimiento celular y la absorción de azúcar, disminuyendo posteriormente la producción de combustibles renovables. También se sabe que los derivados lignocelulósicos contienen ácidos alifáticos, como el ácido acético, el ácido fórmico y el ácido levulínico. El ácido acético se forma principalmente por hidrólisis de los grupos

acetilo de la hemicelulosa, mientras que el ácido fórmico y el ácido levulínico surgen como productos de degradación termoquímica catalizados por ácido a partir de polisacáridos. El ácido fórmico es un producto de degradación de furfural y HMF, mientras que el ácido levulínico se forma por degradación de HMF. También se han identificado ácidos débiles menores como el ácido gálico, el ácido caproico, el ácido furoico, el ácido benzoico y el ácido vanílico en los hidrolizados de biomasa. Los compuestos orgánicos de bajo peso molecular pueden ser más tóxicos para los microorganismos que los compuestos de alto peso molecular e inhibir la fermentación. Se ha demostrado que los compuestos orgánicos de bajo peso molecular o sus sales penetran en las membranas celulares e interrumpen la actividad del transporte de azúcar e iones, lo que resulta en la inhibición del crecimiento y el rendimiento. Los extractivos también son altamente hidrofóbicos e incluyen varias enzimas poderosas conocidas y otros inhibidores. El extracto de madera es una mezcla compleja de varios productos químicos que incluyen, entre otros, colofonia, terpenos, ácidos resinosos, ácidos grasos, esteroides, triglicéridos y otros productos químicos. En particular, se ha observado una inhibición sinérgica entre derivados de la biomasa que disminuyen más el rendimiento y la productividad que la inhibición aditiva de compuestos singulares. Dado que los compuestos derivados de la lignina se encuentran entre los fuertes inhibidores de la reacción enzimática y la fermentación microbiana, el proceso de deslignificación es necesario para mejorar la conversión de celulosa. El proceso de producción actualmente divulgado logra ese fin de forma nativa mediante el acondicionamiento, fraccionamiento, separación y eliminación de impurezas para formar cada una de las composiciones de biohidrocarburo hidrofóbico, HBS y biopolímero celulósico.

[0116] En algunas realizaciones, la eliminación de compuestos inhibidores es un aspecto importante del proceso de producción anterior para permitir la conversión posterior y la amplia adopción en el mercado de combustibles renovables

y otras alternativas a los derivados de combustibles fósiles de la biomasa lignocelulósica, en las que (1) los derivados de la biomasa hidrofóbica de peso molecular relativamente más alto sustancialmente hidrófobos se liberan sustancialmente de componentes hidrófilos y otras impurezas para producir el biohidrocarburo hidrofóbico actualmente divulgado composiciones, (2) los derivados de biomasa de peso molecular relativamente más bajo sustancialmente hidrófobos se liberan sustancialmente de componentes hidrofílicos y otras impurezas para producir las composiciones de HBS actualmente divulgadas, y (3) los derivados de biomasa insolubles en agua sustancialmente hidrófobos se liberan sustancialmente de componentes hidrofóbicos y otras impurezas para producir las composiciones de biopolímeros celulósicos actualmente divulgadas.

G. MODIFICACIÓN

[0117] En realizaciones que impliquen modificación para optimizar las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas para una o más aplicaciones específicas, se pueden utilizar uno o más de los siguientes métodos adicionales: (1) introducir uno o más aditivos antes, durante o después de una o más de las primeras, terceras o cuartas etapas del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgado; (2) cambiar las condiciones del proceso fisicoquímico durante una o más de las primeras, terceras o cuartas etapas del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgado; o (3), introducir pasos de procesamiento adicionales antes, durante o después de una o más de las primeras, terceras o cuartas etapas del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgado.

[0118] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgadas reaccionan fácilmente (durante o después de una o más de las etapas primera, tercera y cuarta del proceso de producción inventiva) con varios donantes de recursos, como ácidos orgánicos, aceites, lípidos, ácidos grasos libres, triacilglicéridos, hidrocarburos,

biomasa, negro de humo, biocarbón, varios ésteres, varios acetatos u otras fuentes de carbono o hidrógeno, para proporcionar mezclas enriquecidas para la conversión. Por ejemplo, los lípidos, los ácidos grasos libres o los triacilglicéridos se mezclan antes, durante o después de una o más de las etapas primera, tercera y cuarta del proceso de producción inventiva para facilitar reacciones in situ favorables, como la despolimerización, la esterificación o la acetilación, para producir mezclas de biohidrocarburos hidrofóbicos con oxígeno orgánico reducido, mayor contenido de hidrógeno o energía, o mayor acoplamiento carbono-carbono o pesos moleculares.

[0119] En realizaciones que impliquen modificación mediante la introducción de uno o más aditivos para optimizar las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas para una o más aplicaciones específicas, incluidas, entre otras, los combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos y los productos de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgados en este documento, otros precursores o productos de combustibles en fase líquida y sólida, plásticos, polímeros, elastómeros, recubrimientos, compuestos, resinas, fibra de carbono, grafito, otras compensaciones petroquímicas u otras aplicaciones, uno o más aditivos pueden incluir varios aditivos, como ácidos orgánicos, aceites, lípidos, ácidos grasos libres, triacilglicéridos, hidrocarburos, biomasa, negro de humo, biocarbón, varios ésteres, varios acetatos, otras fuentes de carbono o hidrógeno, otros líquidos funcionales, plastificantes, reticulantes, viscosidad u otros modificadores, agentes nucleantes, materiales de relleno u otros aditivos.

[0120] En realizaciones que involucren la producción de composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos para su conversión en combustibles renovables específicos, uno o más donantes de hidrógeno pueden introducirse antes, durante o después del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos descrito en este documento, en el que uno o más donantes de hidrógeno pueden incluir, sin limitación, hidrógeno, peróxido de hidrógeno, amoníaco, ácido (como fórmico, oxálico, cítrico,

varios ácidos orgánicos u otros, o combinaciones de los mismos), alcohol, HBS u otros hidrocarburos, o combinaciones de los mismos, con el fin de disminuir el oxígeno orgánico, aumentar el contenido de hidrógeno o energía, o aumentar el acoplamiento carbono-carbono o los pesos moleculares de la composición de biohidrocarburos hidrofóbicos resultante; que, en diversas realizaciones, puede compensar la necesidad de uso de hidrógeno puro durante la conversión aguas abajo en combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos, o de otro modo optimizar la composición de biohidrocarburos hidrofóbicos resultante para la conversión.

[0121] Se pueden agregar varios alcoholes antes, durante o después de la formación de biohidrocarburos hidrofóbicos para ayudar en la conversión posterior, incluidos, entre otros, isopropilo, etanol, metanol, butanol, glicoles, glicerina o combinaciones de los mismos, en los que se puede establecer el alcance y la tasa de adición para producir composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos con especificaciones favorables para la conversión en combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos específicos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos. Del mismo modo, en otras realizaciones, se pueden agregar varias otras sustancias antes, durante o después de una o más etapas del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgado para facilitar la polimerización, reticulación u otras reacciones adicionales entre uno o más precursores, constituyentes o derivados de biohidrocarburos hidrofóbicos o HBS, como ácidos orgánicos, aceites, lípidos, ácidos grasos libres, triacilglicéridos, hidrocarburos, biomasa, negro de humo, biocarbón, diversos ésteres, diversos acetatos, otras fuentes de carbono o hidrógeno, otros líquidos funcionales, plastificantes, reticulantes, viscosidad u otros modificadores, agentes nucleantes, materiales de relleno u otros aditivos, o combinaciones de los mismos.

[0122] El uso de uno o más de los aditivos anteriores u otros aditivos también

puede influir en los pesos moleculares y las estructuras moleculares dentro del biohidrocarburo hidrofóbico, ya que se forma para impartir propiedades específicas que facilitan la producción o contribuyen de otro modo a las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas. El uso de aditivos en tales y otras realizaciones también puede modificar el biohidrocarburo hidrofóbico a medida que se forma para optimizar sus características para un proceso de conversión posterior específico, como los métodos de conversión de combustible HP descritos en este documento, extrusión, pirólisis, carbonización, grafitización u otros métodos de conversión.

[0123] El negro de humo y otras formas de materiales con alto contenido de carbono se pueden agregar a la fase líquida orgánica antes, durante o después de la primera, tercera o cuarta etapa del proceso de producción divulgado, en el que el negro de humo es un reactivo en esterificación, polimerización, reticulación u otras reacciones antes, durante o después de la eliminación de solventes, lo que da como resultado un material biohidrofóbico homogéneo. Por ejemplo, el negro de humo se agregó antes de completar la cuarta etapa del proceso de producción actualmente divulgado para facilitar la esterificación, la polimerización, la reticulación u otras reacciones adicionales entre uno o más precursores, constituyentes o derivados de biohidrocarburo hidrofóbico hidrofóbico o HBS, lo que produce una nueva composición de biohidrocarburo hidrofóbico homogénea única caracterizada por una mezcla de hidrocarburos hidrofóbicos de mayor peso molecular. un punto de ebullición sustancialmente aumentado, un mayor contenido total de energía y otras especificaciones favorables para la conversión en combustibles hidrofóbicos de biohidrocarburos. En otro ejemplo, los inventores han demostrado el uso de varios de los aditivos anteriores en la formación de varios productos de biohidrocarburos hidrofóbicos compuestos por nuevas formas únicas de materiales de carbono cristalino derivados de biohidrocarburos lignocelulósicos y fluidos fundidos, incluidos,

entre otros, los productos de biohidrocarburos hidrófobos susceptibles de convertirse en grafito derivado de la biomasa.

[0124] En otro ejemplo, el biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida se produjo a partir de la cuarta etapa del proceso de producción actualmente divulgado, se molió hasta convertirlo en polvo y se mezcló con agua a 80 ° C. El polvo de biohidrocarburo hidrofóbico se reformó en una composición de fase líquida homogénea antes de la separación y el enfriamiento, momento en el que se reformó en una composición de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida fluida por fusión caracterizada por una mezcla de hidrocarburos hidrofóbicos de mayor peso molecular y un mayor punto de ebullición. Una variación del ejemplo anterior consistió en la sustitución del agua por metanol a una temperatura ligeramente inferior al punto de ebullición del metanol, que disolvió una parte del polvo mientras que el polvo restante se añadió y formó una composición homogénea de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida al retirarla de la solución y enfriarla, en la que la composición de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida se caracterizó por una mezcla de hidrocarburos hidrófobos de mayor peso molecular y un Aumento del punto de ebullición. En otra variación del ejemplo anterior, se añadió negro de humo y se mezcló con la solución de agua a 80 ° C, produciendo una única composición de biohidrocarburo hidrófobo sólido homogéneo tras la eliminación y el enfriamiento, en la que la composición de biohidrocarburo hidrófobo en fase sólida se caracterizó por una mezcla de hidrocarburos hidrófobos de mayor peso molecular y un mayor punto de ebullición.

CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONALES DEL BIOHIDROHIDROCARBURO HIDROFÓBICO

[0125] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgadas en este documento derivan de biomasa lignocelulósica y tienen características únicas. En algunas realizaciones, el biohidrocarburo hidrofóbico se compone de una mezcla

de hidrocarburos hidrofóbicos de peso molecular mixto que están sustancialmente libres de componentes hidrofílicos e impurezas, y son susceptibles de uso como alternativa renovable al petróleo crudo derivado de combustibles fósiles. En varias realizaciones adicionales, el biohidrocarburo hidrofóbico puede incluir composiciones de hidrocarburos hidrofóbicos en fase sólida fluida fundida que se pueden convertir tras la termalización en líquido con una reología única caracterizada por una viscosidad no lineal, facilitando así la conversión en varios combustibles renovables y otras alternativas para los derivados de combustibles fósiles, incluidos, entre otros, los combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos y el producto de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgados en este documento. En tales y otras realizaciones, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos en fase sólida exhiben propiedades estructurales únicas, tales como la formación de fracturas concoidales y otras propiedades que no se muestran típicamente por los derivados de biomasa lignocelulósica conocidos. En varias otras realizaciones, las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas se caracterizan por una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrofóbicos de peso molecular mixto que están sustancialmente libres de componentes hidrofílicos e impurezas, en los que los hidrocarburos sustancialmente hidrofóbicos de peso molecular mixto incluyen hidrocarburos monoméricos, oligoméricos o poliméricos, incluidos, entre otros, hidrocarburos aromáticos o alifáticos que son colectivamente más caracterizado por la cantidad y proporción de carbono (al menos el 50% en peso), hidrógeno (al menos el 4% en peso) y oxígeno (menos del 40% en peso), con un contenido colectivo de azufre de menos del 4% en peso, y un contenido de energía colectiva de no menos de 11.000 BTU por libra (correspondiente a aproximadamente el 60% del contenido energético del petróleo crudo de petróleo). Como se revela en los ejemplos a continuación, el biohidrocarburo hidrofóbico puede tener un contenido de carbono de entre el 50% en peso y el 90% en peso, un contenido de hidrógeno de entre el 4% en

peso y el 20% en peso, un contenido de oxígeno de 0% en peso a 40% en peso), con un contenido colectivo de azufre de 0% en peso a 4% en peso, y un contenido energético colectivo de 11.000 BTU por libra a 20.000 BTU por libra. En varias realizaciones que involucran la composición anterior, el biohidrocarburo hidrofóbico contiene adicionalmente uno o más "marcadores" de hidrocarburos hidrofóbicos derivados de la biomasa lignocelulósica, como acetato de butilo, éster de butilo, uno o más acetatos o ésteres o ésteres, o hidrocarburos aromáticos o alifáticos fluidos que se funden sustancialmente.

[0126] Además, las materias primas de base biológica o biogénicas se pueden identificar de manera confiable a través de la datación por radiocarbono y los métodos que comparan las cantidades de mezcla de carbono fósil con carbono renovable en una muestra, como se describe en ASTM D6866. La biomasa lignocelulósica contiene una cantidad conocida de carbono-14 ("C14") que se transfiere a sus diversos derivados, incluido el biohidrocarburo hidrofóbico. Por el contrario, los combustibles fósiles no contienen C14 y, dado que se conoce la cantidad de C14 en la biomasa, se puede calcular fácilmente un porcentaje de carbono procedente de fuentes renovables y, por lo tanto, proporcionar un medio de confirmación para la aplicación de subsidios, créditos y otros atributos de bajo contenido de carbono.

CARACTERÍSTICAS COMPOSITIVAS DE HBS

[0127] El HBS es una mezcla compleja de compuestos de varios pesos moleculares, como cetonas, ésteres, ácidos, aldehídos, alcohol, éter y furanos orgánicos. Las proporciones de estos componentes pueden variar según el tipo de materia prima de biomasa leñosa, el pH y otras condiciones del proceso, como el calor y la temperatura. En diversas realizaciones, el HBS se compone de biosolventes hidrofóbicos de biomasa lignocelulósica, como acetato de butilo, éster de butilo, oleorresinas, furanos orgánicos, ácidos grasos, colofonias, terpenos, extractos de

madera, derivados de hemicelulosa, como furfural, metilfurfural, hidroxmetilfurfural y etoximetilfurfural, y uno o más derivados de uno o más de los anteriores, para su uso en el suministro de los biohidrocarburos hidrofóbicos y celulósicos de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgados Biopolímero biopolímeros hidrófilos. El furfural se disuelve fácilmente en la mayoría de los disolventes polares, pero es sólo ligeramente soluble en agua, y participa en los mismos tipos de reacciones que otros aldehídos y otros compuestos aromáticos. Exhibe menos carácter aromático que el benceno, como se puede ver por el hecho de que el furfural se hidrogena fácilmente a alcohol tetrahidrofurfurílico. Cuando se calienta en presencia de ácidos, el furfural polimeriza irreversiblemente, actuando como un polímero termoendurecible. La combinación de furfural, ácidos y compuestos fenólicos derivados de la biomasa ayuda en la creación de las nuevas características del material de biohidrocarburo hidrofóbico. En realizaciones adicionales, el HBS se compone de varios ésteres, furanos orgánicos, ácidos, éteres, alcoholes, cetonas u otros componentes en proporciones que pueden determinarse seleccionando el tipo y la cantidad de biomasa utilizada como materia prima. En otras realizaciones, el HBS se compone principalmente de derivados de butanol, hemicelulosa o extractivos. Las materias primas que contienen concentraciones más altas de extractivos de madera en realizaciones adicionales pueden producir niveles más altos de varios ésteres que contribuyen a la composición de HBS, como acetato de butilo, formiato de butilo, lactato de butilo, levulinato de butilo, glicolato de butilo, propanoato de butilo, acrilato de butilo y butanoato de butilo, así como propionato de metilo, acetato de metilo y compuestos similares. La producción y presencia de dichos ésteres en HBS contribuye a la despolimerización, fraccionamiento y otros eficientes del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos en comparación con el uso de alcohol solo, como el butanol. Ventajosamente, y en contraste con los procesos conocidos, mientras que uno o más componentes de HBS pueden obtenerse de materias primas vírgenes, uno o más

componentes de HBS pueden coproducirse in situ durante la producción de biohidrocarburos hidrofóbicos a partir de fracciones de la biomasa de entrada que no se convierten en biohidrocarburo hidrofóbico, y que luego se separan del biohidrocarburo hidrofóbico y se reservan para su reintroducción y uso en la producción posterior de biohidrocarburos hidrofóbicos. Por lo tanto, por cada ciclo del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgado divulgado en este documento, se genera más HBS, lo que resulta en una ganancia de HBS "autogenerada" que puede exceder el 5% en peso de la entrada de solvente inicial en la primera etapa del proceso de producción actualmente divulgado.

CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONALES DEL BIOPOLÍMERO CELULÓSICO

[0128] El biopolímero celulósico es un biopolímero sustancialmente hidrofílico a partir de biomasa lignocelulósica que está sustancialmente libre de hidrocarburos hidrofóbicos y otras impurezas que se sabe que contaminan los procesos de producción de combustibles biológicos y otros combustibles renovables aguas abajo. En algunas realizaciones, el biopolímero celulósico es insoluble en agua y está compuesto, al menos en parte, por anhidroglucosa hidrolizable, para su uso en la producción de azúcares fermentables (como la glucosa) y productos de fermentación (como ácido acético, etanol, butanol, ácidos grasos, lípidos o triacilglicéridos) y otras alternativas renovables a los combustibles fósiles, derivados de combustibles fósiles y otros productos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS PROCESOS DE CONVERSIÓN DE BIOHIDROCARBUROS HIDROFÓBICOS

[0129] El producto de biohidrocarburo hidrofóbico producido en la cuarta etapa del proceso de producción actualmente divulgado anteriormente se lleva a cabo en varias realizaciones para craqueo de fluidos, hidro craqueo u otros procesos para crear combustibles renovables de carbono reducido, neutros en carbono y negativos

en carbono y otras alternativas a los derivados de combustibles fósiles, como combustible diesel renovable, combustible de aviación sostenible, gasolina, combustible marino, biopolímeros, bioplásticos, biocompuestos y bioquímicos.

[0130] En algunas realizaciones que involucran la conversión de biohidrocarburos hidrofóbicos en combustibles renovables, el biohidrocarburo hidrofóbico se somete a hidroprocesamiento catalítico en presencia de hidrógeno y uno o más catalizadores para producir un producto de hidroprocesamiento que comprende hidrocarburos que tienen una distribución de peso composicional o molecular análoga a los combustibles líquidos convencionales derivados del petróleo fósil. En realizaciones que involucran biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida, el biohidrocarburo hidrofóbico puede calentarse antes del hidroprocesamiento para alcanzar la viscosidad deseada para el hidrocrackeo.

[0131] La cantidad de gas hidrógeno necesaria para las diversas reacciones de hidroprocesamiento depende de la cantidad y el tipo de material de alimentación y de las condiciones del proceso. El hidroprocesamiento catalítico puede llevarse a cabo en una etapa, donde la hidrodeshidrogenación y el hidrodeshidratación se llevan a cabo en un sistema de reactor de hidroprocesamiento que comprende uno o más reactores. Alternativamente, el hidroprocesamiento catalítico puede realizarse en al menos dos etapas, como una primera etapa de hidrodeshidrogenación seguida de una segunda etapa de hidrodeshidratación o hidroisomerización en dos o más reactores. En el hidroprocesamiento catalítico, el catalizador de biohidrocarburo hidrofóbico puede ser cualquier catalizador conocido en la técnica, adecuado para la eliminación de heteroátomos de compuestos orgánicos (como oxígeno, azufre o nitrógeno). En una realización, el catalizador se selecciona de un grupo que consiste en níquel molibdeno (NiMo), cobalto molibdeno (CoMo) o una mezcla de cobalto, molibdeno y níquel. Catalizadores de NiMo conocidos por ser muy eficientes en este tipo de aplicaciones. Además, el catalizador puede ser un catalizador soportado compuesto por cualquier

óxido que se utilice normalmente en la técnica, como el óxido de aluminio (Al_2O_3), el dióxido de silicio (SiO_2), el dióxido de circonio (ZrO_2), el carbón activado o las zeolitas, como las zeolitas compuestas al menos en parte por aluminio o silicio, o mezclas de los mismos.

[0132] Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos proporcionadas para el craqueo fluido o el hidro craqueo en un combustible líquido o componente de combustible líquido pueden estar compuestas por biohidrocarburos hidrofóbicos, biohidrocarburos hidrófobos con HBS residuales o biohidrocarburos hidrofóbicos que han sido fraccionados, purificados o lavados después de la producción en la cuarta etapa del proceso de producción actualmente divulgado para eliminar los constituyentes de biohidrocarburos hidrófobos de peso molecular relativamente bajo u otras impurezas de conversión, y producir composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos de peso molecular relativamente más alto para la conversión.

[0133] En una realización, el material de biohidrocarburo hidrofóbico se somete a una reacción de hidroprocesamiento que incluye dos tratamientos de hidroprocesamiento secuenciales, que se pueden realizar como una sola operación en un reactor de flujo en serie, con o sin disolvente. En el primer tratamiento de hidroprocesamiento, la alimentación de biohidrocarburos hidrofóbicos se somete a hidrodeshidrogenación para producir productos hidrodeshidrogenados. En el segundo tratamiento de hidroprocesamiento inmediatamente siguiente, el producto hidrodeshidrogenado del tratamiento de hidrodeshidrogenación anterior se somete a hidrogenación de anillo parcial e hidro craqueo suave para producir el combustible de hidrocarburo reformulado final. En varias realizaciones, el proceso de hidro craqueo puede establecerse, modificarse u optimizarse para producir combustibles renovables específicos u otros hidrocarburos derivados de la biomasa lignocelulósica, como el combustible diésel renovable, el combustible de aviación sostenible, la nafta y la brea de carbono residual.

[0134] En una realización, el primer y segundo tratamiento de hidroprocesamiento se llevan a cabo en un rango de temperatura de aproximadamente 350 ° C a aproximadamente 390 ° C para producir un producto combustible que incluye una mezcla bien equilibrada de los siguientes tres tipos de hidrocarburos (1) ciclohexanos y ciclopentanos monoalquil, dialquilo, trialquilo y tetraalquilo sustituidos; (2) bencenos monoalquilo, dialquilo, trialquilo y tetraalquilo sustituidos; y (3), parafinas multiramificadas Cs-C. La etapa de hidrodeshidrogenación en el tratamiento de hidroprocesamiento de la segunda etapa del proceso de conversión anterior se realiza utilizando un catalizador de oxidación por hidruro, como un sistema de catalizador de sulfuro CoMo Al₂O₃, a un rango de temperatura de aproximadamente 350 ° C a aproximadamente 390 ° C y una presión de hidrógeno que oscila entre aproximadamente 1,400 psig y 2,200 psig.

[0135] En una realización, un catalizador CoMo Al₂O₃ incluye alrededor del 2% a aproximadamente el 6% en peso de cobalto y alrededor del 7% a aproximadamente el 10% en peso de molibdeno. Para un alimento obtenido en presencia de metanol como medio de reacción, el producto de aceite hidrodeshidrogenado ligero obtenido por la etapa de hidrodeshidrogenación puede incluir principalmente una mezcla de tolueno, etilbenceno, xileno, trimetilbenceno, etilmetilbenceno o C-alkilbencenos (C-alkilo que indica el número total de carbonos en 1 a 4 sustituyentes de alquilo). En la mezcla de productos de hidrodeshidrogenación destaca el benceno, que es un carcinógeno indeseable que puede estar típicamente presente en los hidrocarburos aromáticos.

[0136] Los tratamientos complementarios de hidrocraqueo suave e hidrogenación de anillo parcial del producto de hidrodeshidrogenación intermedio en el tratamiento de hidroprocesamiento se realizan en presencia de un catalizador, como el sistema de catalizador promovido por sulfuro metálico que involucra óxidos de aluminio o silicio con cromo, cobalto, cobre, iridio, hierro, molibdeno, níquel, paladio,

platino, tungsteno o renio, rodio, rutenio o combinaciones de los mismos. En los dos artículos siguientes se describen otros sistemas catalizadores adecuados, cuyas divulgaciones completas se incorporan aquí como referencia: Shabtai, Catalytic Functionalities of Supported Sulfides, IV C-O Hydrogenolysis Selectivity as a Function of Promoter Type, J. Catal. 104: 413–423 (1987); and Shabtai, J. et al., Catalytic Functionalities of Supported Sulfides, V C-N Hydrogenolysis Selectivity as a Function of Promoter Type, J. Catal. 113: 206-219 (1988). Los sistemas de catalizadores correspondientes soportados en óxidos de aluminio o titanio también son efectivos para el paso de tratamiento de hidrocrackeo. Las condiciones de procesamiento para la etapa de tratamiento de hidrocrackeo del producto de hidrodeshidrogenación intermedio incluyen una temperatura en el rango de aproximadamente 350 ° C a aproximadamente 390 ° C, y una presión de hidrógeno en el rango de aproximadamente 1,400 psig a 2,800 psig, o aproximadamente 2,200 psig a 2,800 psig.

[0137] En otra realización, se introduce un fluido adicional para modificar la viscosidad o ayudar de otro modo en el proceso de hidrocrackeo que facilita el contacto entre el biohidrocarburo hidrofóbico y uno o más catalizadores, de modo que el fluido humedece el catalizador y facilita el transporte del biohidrocarburo hidrofóbico hacia, hacia y a través de los poros del catalizador, al tiempo que es un portador de hidrógeno para la reacción de conversión. Después de precalentar con líquido o en una fase líquida, el biohidrocarburo hidrofóbico se trata hidrofóticamente para descarboxilar y eliminar el oxígeno para el craqueo parcial de componentes de mayor peso molecular en componentes de menor peso molecular, como componentes que comprenden un anillo aromático o naftaleno. La descarboxilación minimiza el consumo de hidrógeno al romper los enlaces que mantienen unidas las unidades aromáticas en varios componentes de biohidrocarburos hidrofóbicos, al tiempo que limita la cantidad de hidrogenación de los anillos aromáticos a los naftenos.

[0138] Otra realización incluye una función de craqueo, en la que se utiliza una zeolita, un catalizador amorfo de sílice-alúmina, uno o más catalizadores, o una combinación de dos o más de los anteriores e incluye uno o más metales depositados seleccionados de cromo, cobalto, cobre, iridio, hierro, molibdeno, níquel, paladio, platino, tungsteno o renio, rodio, rutenio, o combinaciones de los mismos. En una realización, el catalizador incluye una mezcla de molibdeno y níquel depositados, en la que el catalizador puede contener poros grandes que proporcionan un tamaño y un área de superficie suficientes para admitir moléculas derivadas de materias primas más grandes en los poros para agrietarse en componentes de menor peso molecular. Los metales depositados en el catalizador suelen oscilar entre el 0,1 % y el 20 % en peso, y los metales y los valores incluyen, entre otros, el níquel en un rango del 0,5 % al 10 % en peso, el tungsteno en un rango del 5 % al 20 % en peso y el molibdeno en un rango del 5 % al 20 % en peso. Los metales también pueden depositarse en combinaciones en el catalizador con combinaciones, en algunas realizaciones, siendo níquel con tungsteno o molibdeno. Las zeolitas utilizadas para catalizadores incluyen, entre otras, beta zeolita, Y-zeolita, zeolitas de tipo MFI, mordenita, sílicelita, SM3 y faujasita. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de hidro craqueo, catalizadores de hidrotratamiento y mezclas de catalizadores de hidro craqueo e hidrotratamiento.

[0139] En diversas realizaciones de hidro craqueo, hidrotratamiento y otras conversiones, es común transferir el producto resultante para su posterior refinamiento en procesos de destilación fraccionada, en los que las mezclas de varios compuestos químicos se separan calentándolas a una temperatura en la que una o más fracciones de la mezcla se vaporizarán. Los componentes de entrada a estos procesos suelen tener puntos de ebullición que difieren en menos de 25 °C entre sí bajo una presión de una atmósfera. Por ejemplo, la destilación fraccionada se utiliza en las refinerías de petróleo para separar el petróleo crudo en varias fracciones en función de sus

respectivos pesos moleculares y puntos de ebullición. Se utilizan procesos sustancialmente similares para fraccionar derivados de biohidrocarburos hidrofóbicos en algunas realizaciones que implican la producción de combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos a partir de las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgadas en este documento, en las que las fracciones de combustible de biohidrocarburo hidrofóbico o producto de biohidrocarburo hidrofóbico resultantes con puntos de ebullición más altos se caracterizan por más átomos de carbono, pesos moleculares más altos, menos alcanos de cadena ramificada, color más oscuro, mayor viscosidad y puntos de ignición más altos.

[0140] La destilación fraccionada también se puede aplicar a composiciones de biohidrocarburo HBS-hidrofóbico en fase líquida o biohidrocarburo hidrofóbico antes del hidrocrqueo, hidrotratamiento y otras realizaciones de conversión, para producir composiciones fraccionales específicas para la conversión en combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos. En diversas realizaciones que involucran la destilación fraccionada de composiciones de biohidrocarburo HBS-hidrofóbico en fase líquida o biohidrocarburo hidrofóbico, una o más fracciones de mayor peso molecular pueden encaminarse para hidrocrqueo, hidrotratamiento y otros métodos de conversión en uno o más combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos específicos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos, mientras que una o más fracciones de menor peso molecular pueden realizarse para la conversión dedicada en uno o más hidrofóbicos específicos Combustibles de biohidrocarburos o productos de biohidrocarburos hidrofóbicos, o para su uso como material de mezcla antes, durante o después de una o más de las primeras, terceras o cuartas etapas de los procesos de producción actualmente divulgados en este documento, o reciclados de nuevo a la entrada de los métodos de hidrocrqueo, hidrotratamiento y otros métodos de conversión. El producto de

combustible de biohidrocarburo hidrofóbico líquido resultante incluye hidrocarburos de grado combustible que cumplen con las especificaciones requeridas para los combustibles líquidos, como un punto de ebullición de entre 190 ° C y 380 ° C. Una persona experta en la materia podrá variar las condiciones de proceso anteriores para cambiar el punto de corte de temperatura según lo desee para obtener composiciones adecuadas de combustible de biohidrocarburo hidrofóbico o producto de biohidrocarburo hidrofóbico.

[0141] En diversas realizaciones, una fracción destilada puede estar compuesta por una fracción de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición en el rango de combustible diésel convencional, como de 160 °C a 380 °C, y que de otro modo cumple las especificaciones características del combustible diésel renovable. En estas y otras realizaciones, las fracciones de hidrocarburos que destilan a temperaturas comprendidas entre 40 °C y 210 °C pueden recuperarse para su uso como alternativas renovables a los combustibles convencionales de gasolina o nafta, o como componentes de mezcla con y para dichos combustibles. En tales realizaciones, se pueden obtener fracciones destiladas más ligeras que son adecuadas para su uso como disolventes renovables, combustible de aviación o queroseno.

[0142] Los procesos de conversión anteriores pueden comprender adicionalmente cualquier etapa convencional, como la separación de gases, el lavado, el lavado, el enfriamiento, el filtrado y la recuperación de productos intermedios y productos, la mezcla, el refinado o el fraccionamiento de efluentes. Estas realizaciones se pueden utilizar en combinación con otras realizaciones divulgadas. El proceso puede ser de tipo lote, semilote o continuo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS PROCESOS DE CONVERSIÓN DE BIOPOLÍMEROS CELULÓSICOS

[0143] El biopolímero celulósico "desinhibido" y sustancialmente libre de

impurezas producido en la segunda etapa del proceso de producción anteriormente divulgado se lleva a cabo en varias realizaciones para la hidrólisis enzimática u otra en azúcares fermentables, como la glucosa, y un coproducto de fase sólida ("sólidos de hidrólisis"). En diversas realizaciones, los sólidos de hidrólisis pueden venderse para su uso por terceros, utilizarse directamente como materia prima para la producción de calor y energía o dirigirse de vuelta a la cabeza del proceso de producción actualmente divulgado para su conversión en diversos bioquímicos, biopolímeros hidrófilos o biopolímeros hidrofóbicos. Del mismo modo, los azúcares fermentables pueden venderse para la fermentación u otros usos por parte de terceros, o conducirse directamente a la fermentación inmediatamente después de la producción para producir aún más combustibles renovables con emisiones de carbono reducidas, neutras y negativas en carbono y otros productos, como ácido acético, butanol, etanol, ácidos grasos, lípidos, triacilglicéridos u otros derivados de la fermentación; Por ejemplo, mediante el uso de *Saccharomyces cerevisiae* o *Wickerhamomyces anómalo*s para producir etanol, o mediante el uso de *Schwanniomyces occidentalis*, *Yarrowia lipolytica* u uno o más microbios oleaginosos para producir ácidos grasos, lípidos o triacilglicéridos. En realizaciones que involucran el etanol derivado de biomasa lignocelulósica resultante ("etanol celulósico") conforme, por ejemplo, a ASTM D7566 u otras normas aplicables, se pueden aplicar inmediatamente uno o más pasos catalíticos adicionales u otros pasos para convertir el etanol celulósico en combustible de aviación sostenible. Del mismo modo, en realizaciones que involucran los ácidos grasos, lípidos o triacilglicéridos derivados de la biomasa lignocelulósica resultantes ("aceite celulósico"), se pueden aplicar inmediatamente uno o más pasos catalíticos adicionales u otros pasos para convertir el aceite celulósico en biodiésel o diésel renovable conforme, por ejemplo, a ASTM D6866 u otras normas aplicables, incluyendo, sin limitación, separado de o junto con al menos una parte del biohidrocarburo hidrofóbico.

CARACTERÍSTICAS DE LA COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE DE BIOHIDROHIDROCARBURO HIDROFÓBICO Y DEL BIOHIDROCARBURO HIDROFÓBICO

[0144] El biohidrocarburo hidrofóbico actualmente revelado se puede convertir en varios combustibles "drop-in" y otros combustibles para el transporte, incluidos el diésel y la gasolina renovables. El diésel renovable tiene una composición química similar o sustancialmente similar al combustible diésel de origen fósil, excepto que se produce a partir de una o más materias primas derivadas de la biomasa u otras materias primas renovables. Los combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos diésel renovables producidos y convertidos utilizando los métodos actualmente divulgados en este documento se componen predominantemente de hidrocarburos (sustancialmente sin oxigenados) y cumplen con los requisitos para su uso en un motor diésel, como las especificaciones de combustible que cumplen con ASTM D6866 u otras normas aplicables.

[0145] Hoy en día, casi todo el diésel renovable se produce a partir de grasas animales, aceites vegetales y grasas ("FOG"), la gran mayoría de los cuales se coproducen durante la producción y el uso de productos agrícolas y otros productos alimenticios, que a su vez proporcionan el límite superior primario de disponibilidad de FOG para la producción de diésel renovable. Las correspondientes limitaciones en el suministro provocan una presión al alza sobre los costes de las materias primas para los productores de diésel renovable. Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgadas en este documento pueden usarse como sustituto de dichas materias primas convencionales. Sin embargo, el biohidrocarburo hidrofóbico se deriva de la biomasa lignocelulósica y, por lo tanto, es una materia prima renovable mucho más voluminosa que los FOG. Además, los procesos de conversión de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente divulgados en este documento proporcionan varios métodos para mejorar los rendimientos de conversión, incluidos,

entre otros, la emulsificación, la adición de solventes, la esterificación, varios otros métodos químicos, destilación, hidrocrqueo, hidrotratamiento, reformado con vapor o procesamiento supercrítico. En varias realizaciones, el biohidrocarburo hidrofóbico conducido para la conversión por desoxigenación o hidrocrqueo tiene un alto porcentaje de alcoholes, ésteres, éteres, furanos orgánicos con bajos niveles de cetonas y otros componentes que facilitan la conversión a combustibles de biohidrocarburos hidrofóbicos. Además, en contraste con varias materias primas renovables convencionales, el biohidrocarburo hidrofóbico está sustancialmente libre de impurezas y puede caracterizarse, en diversas realizaciones, por un contenido de oxígeno reducido en comparación con las materias primas de combustibles renovables convencionales. El oxígeno hidrofóbico del biohidrocarburo puede reducirse aún más durante los procesos de producción o conversión actualmente divulgados mediante la introducción de uno o más donantes de hidrógeno, como el gas hidrógeno o varios ácidos (incluidos, entre otros, el ácido fórmico, cítrico, oxálico o metanosulfónico). Por lo tanto, el biohidrocarburo hidrofóbico ofrece a los productores de diésel renovable nuevas y atractivas opciones de materias primas.

[0146] El material de biohidrocarburo hidrofóbico se puede utilizar en varios procesos para la conversión en productos poliméricos como una alternativa de carbono reducido, neutro en carbono o carbono negativo que, en diversas realizaciones, proporciona una economía mejorada en comparación con los productos derivados de combustibles fósiles. Las composiciones de biohidrocarburos hidrofóbicos divulgadas en este documento están sustancialmente libres de impurezas y se pueden producir en forma líquida o sólida con características termoplásticas. Para la mayoría de las aplicaciones de productos de biohidrocarburos hidrofóbicos de polímeros, plásticos o compuestos, a menudo es deseable que el material de biohidrocarburo hidrofóbico esté en forma sólida con características termoplásticas. En otras aplicaciones de productos de biohidrocarburos hidrofóbicos,

como recubrimientos, aglutinantes y diversas aplicaciones de aditivos, a menudo es deseable mantener el biohidrocarburo hidrofóbico en forma líquida.

[0147] El biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida tiene características termoplásticas, como un punto de transición vítrea, un punto de fusión y una reología que se pueden ajustar para cumplir con diversas aplicaciones de polímeros o plásticos. En una realización, la transición vítrea se puede ajustar a 74 ° C con una reología de 1000 Pa·s a 131 ° C que permiten la extrusión de formas o fibras para diversas aplicaciones. Estas características pueden modificarse aún más mediante varios pasos de procesamiento adicionales del biohidrocarburo hidrofóbico, como la purificación con agua o alcohol, el procesamiento térmico adicional o la adición de varios aditivos funcionales. Para varios productos, la forma sólida con características termoplásticas proporciona un material de materia prima de biohidrocarburo hidrofóbico que se puede modificar fácilmente para diversas aplicaciones mediante fusión, mezcla o composición similar a la de los plásticos de petróleo. Se puede producir una forma sólida de biohidrocarburo hidrofóbico a partir de la capa orgánica o del líquido de biohidrocarburo hidrofóbico condensado mediante una mayor evaporación o destilación fraccionada a temperaturas más altas para eliminar las fracciones de hidrocarburos de menor peso molecular, como los ésteres de fenol, los ésteres butílicos y los ésteres extractivos de madera. La modificación del biohidrocarburo hidrofóbico para producir varios productos de biohidrocarburos hidrofóbicos se puede lograr mediante la introducción de uno o más aditivos, incluidos, entre otros, varios polioles, ácidos, reticulantes, aditivos plásticos funcionales, solventes, alcoholes, plastificantes, catalizadores, termoplásticos, resinas y otros aditivos estándar.

[0148] Diversas aplicaciones incluyen, entre otras, fibras de carbono, biografito, plásticos, compuestos, bioplásticos, aleaciones termoplásticas, recubrimientos, adhesivos, aglutinantes, resinas de impregnación, espumas y otras

aplicaciones convencionales de plásticos petroquímicos.

CARACTERÍSTICAS DE LA COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE HP Y DEL PRODUCTO HP

[0149] En algunas realizaciones que involucran la hidrólisis del biopolímero celulósico para producir glucosa e hidrólisis sólidas, seguida de la fermentación de la glucosa en etanol celulósico, el etanol resultante se ajusta, por ejemplo, a la especificación estándar ASTM D4806 para etanol combustible desnaturalizado para mezclar con gasolina (fósil o el equivalente renovable). En realizaciones que involucran uno o más pasos catalíticos adicionales u otros pasos para convertir el etanol celulósico en combustible de aviación sostenible, el combustible HP resultante cumple, por ejemplo, con ASTM D7566 u otras normas aplicables. En realizaciones que involucran la conversión de glucosa derivada de biopolímeros celulósicos en aceite celulósico (como ácidos grasos, lípidos o triacilglicéridos), seguido de uno o más pasos catalíticos adicionales u otros pasos para convertir el aceite celulósico en combustible diesel renovable, el combustible HP resultante cumple, por ejemplo, con ASTM D6866 u otras normas aplicables.

EXPERIMENTOS

[0150] La presente divulgación se ilustra aún más con los siguientes ejemplos, en los que las partes y los porcentajes se expresan en peso y los grados en grados Celsius, a menos que se indique lo contrario. Estos ejemplos se dan únicamente a título ilustrativo. A partir de la discusión anterior y de estos ejemplos, sin apartarse del espíritu y alcance de la misma, el artesano experto puede hacer varios cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a diversos usos y condiciones. Por lo tanto, varias modificaciones de la invención además de las mostradas y descritas en este documento serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior. Dichas modificaciones también están destinadas a entrar en el ámbito de las reclamaciones adjuntas. La divulgación de

cada referencia establecida en este documento se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

EXPERIMENTO 1: PRODUCCIÓN DE BIOHIDROCARBURO HIDROFÓBICO

[0151] La madera de pino se molió en una forma granular de un tamaño promedio aproximado de 0,2 "de largo. A continuación, la biomasa de pino se colocó en una vasija del reactor Parr. Se mezcló una mezcla de solventes hidrofóbicos polares y no polares que comprendía acetato de butilo, furfural y n-butanol, y se mezcló con agua en una proporción de 50:50 para formar una solución de solvente multifásico ("MSS"). Se añadió biomasa al MSS en una proporción de 10:1 para crear una mezcla multifásica de biomasa (BMM). El recipiente se llevó a una temperatura de 180 ° C y una presión de 200 psig durante 60 minutos y se enfrió. A continuación, el BMM dentro del recipiente se filtró para eliminar los componentes insolubles del biopolímero celulósico, que luego se lavaron para producir un flujo de BMM sustancialmente libre de biopolímero celulósico. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la gravedad del BMM se separó en dos corrientes: (1) una fase acuosa con componentes solubles en agua y sustancialmente hidrófilos, y (2) una fase orgánica líquida con componentes sustancialmente hidrofóbicos. La fase acuosa se separó y se probó para confirmar la presencia de ácido acético y otros compuestos solubles en agua. La fase orgánica líquida se probó para confirmar la presencia de solvente hidrofóbico, furfural, HMF, varios compuestos fenólicos y una mezcla de otros hidrocarburos hidrofóbicos evidenciada por 26 picos químicos diferentes. Luego, la fase orgánica líquida se evaporó para eliminar los hidrocarburos de fase líquida de bajo peso molecular, incluidos, entre otros, HBS, produciendo un producto de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida. El producto de biohidrocarburo hidrofóbico resultante pasó a la fase líquida por encima de los 50 °C. Luego, el biohidrocarburo hidrofóbico se enfrió y se volvió a fundir varias veces para confirmar sus propiedades

termoplásticas únicas y otras propiedades físicas, pasando de líquido a sólido y viceversa a pesar de la ausencia de HBS u otros solventes. Además, el mismo producto de biohidrocarburo hidrofóbico tenía una viscosidad similar al agua a 380 ° C.

EXPERIMENTO 2: PRODUCCIÓN DE BIOHIDROCARBURO HIDRÓFOBO EN FASE LÍQUIDA

[0152] La madera de pino se procesó utilizando los mismos parámetros que el experimento 1 y se separó para producir una fase orgánica líquida que se evaporó parcialmente para eliminar los componentes del HBS con pesos moleculares iguales o inferiores al butanol, permitiendo así que una parte del HBS permaneciera con el biohidrocarburo hidrofóbico en aproximadamente un 15% en peso. El material resultante fue un líquido a temperatura ambiente. En una variación de este experimento, una muestra de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida se molió hasta convertirla en un material granular y se mezcló con butanol, lo que resultó en una disolución parcial. En otra variación de este experimento, una muestra de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida se molió hasta convertirla en un material granular y se mezcló con una mezcla igual de furfural y acetato de butilo, lo que resultó en una disolución completa.

EXPERIMENTO 3: CARACTERIZACIÓN DE BIOHIDROCARBUROS HIDROFÓBICOS

[0153] La muestra sólida de biohidrocarburo hidrofóbico se caracterizó y se sometió a GC/MS, NMR, TGA, DSC y pruebas reológicas, confirmando una composición y estructura molecular únicas en contraste con la lignina convencional y otros materiales. Las pruebas de RMN-2D revelaron la ausencia de lignina y la presencia de varios picos nuevos que representan ésteres de ácidos grasos y otros extractivos. Los resultados de las pruebas también demostraron un alto porcentaje de carbono elemental de alrededor del 71%. El contenido de grupos hidroxilo alifáticos

era bajo, pero el material tenía una gran cantidad de cadenas alifáticas y ésteres alifáticos de cadena larga. Los resultados de GC/MS revelaron que los monómeros y oligómeros fenólicos se derivaron de la despolimerización extensiva de lignina, y además experimentan reacciones con los otros derivados de la materia prima además de los extractivos de madera, lo que da como resultado productos de biohidrocarburos hidrofóbicos que incluyen éster y estructuras alifáticas de cadena larga. Los resultados de las pruebas DSC mostraron un punto de transición vítrea bajo y que la viscosidad cayó por debajo de 1.000 Pa·s a temperaturas superiores a 131 ° C. TGA mostró una alta estabilidad térmica y un alto contenido de carbono fijo y los resultados de C-RMN mostraron un alto contenido alifático de C-C.

EXPERIMENTO 4: FASE ORGÁNICA LÍQUIDA

[0154] Se añadió un poliol líquido de base biológica a la fase orgánica líquida BMM antes de la evaporación en la cuarta etapa del proceso de producción de biohidrocarburos hidrofóbicos actualmente revelado. Se utilizó una tasa de adición de 25% de poliol en peso con un mezclador estándar. A continuación, el líquido se evaporó a una temperatura aproximada de 150 °C hasta que se eliminó el HBS. El biohidrocarburo hidrofóbico homogéneo de fase sólida resultante exhibió propiedades elastoméricas únicas, con una consistencia similar al caramelo. El experimento se repitió con la adición del mismo poliol y un agente de reticulación, lo que dio como resultado un biohidrocarburo hidrofóbico homogéneo en fase sólida que se comportó como el caucho.

EXPERIMENTO 5: SEPARACIÓN DE FASES REACTIVAS

[0155] El experimento 1 se repitió con un grupo de solventes compuesto por metanol y agua, produciendo un biopolímero celulósico y una corriente de BMM homogénea residual con metanol miscible y agua. Se añadió hexano al BMM para hacer que una parte de los biohidrocarburos hidrofóbicos se separaran por gravedad. Los solventes se eliminaron para producir un material de biohidrocarburo hidrofóbico

en fase sólida.

EXPERIMENTO 6: ADITIVOS FUNCIONALES PARA BIOHIDROCARBUROS HIDROFÓBICOS

[0156] La fase orgánica líquida del experimento 1 que contiene el HBS y los derivados de biomasa despolimerizada en fase líquida (precursores de biohidrocarburos hidrofóbicos) se colocó en un recipiente de mezcla con negro de humo en una proporción del 10% en peso. El HBS se evaporó para producir un material de biohidrocarburo hidrofóbico homogéneo en fase sólida que contiene una mezcla de hidrocarburos de mayor peso molecular resultante de la polimerización de los precursores de biohidrocarburos hidrofóbicos y la mayoría sustancial del negro de humo. A continuación, la composición resultante se sometió a un sistema de extrusión en el que la composición resultante se fundió y extruyó en una forma de varilla simple. El biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida del experimento 1 sin el negro de humo también se procesó a través del sistema de extrusión por fusión para su comparación. El producto de biohidrocarburo hidrofóbico "enriquecido" (con negro de humo) tenía una reología diferente, una mayor resistencia a la fusión, una mayor resistencia general y un mayor punto de fusión.

EXPERIMENTO 7: AZÚCAR CELULÓSICO Y ETANOL CELULÓSICO

[0157] El biopolímero celulósico del experimento 1 se separó en tres muestras que se lavaron para eliminar el solvente hidrofóbico residual, HBS, biohidrocarburo hidrofóbico u otras impurezas con tres métodos diferentes. La primera muestra se lavó con agua. La segunda muestra se lavó con vapor durante 3 minutos. La tercera muestra se lavó con butanol caliente y luego se lavó con agua. Las muestras 1 y 2 extrajeron disolventes hidrofóbicos residuales y otras impurezas, pero no tuvieron ningún efecto sobre la conversión enzimática en azúcar del biopolímero celulósico. La tercera muestra mostró un aumento en el rendimiento de hidrólisis del 1% para azúcar celulósico. Las tres muestras mostraron un mayor rendimiento de

hidrólisis en comparación con el control sin lavado. Se introdujo una enzima de Novazyme en cada biopolímero celulósico lavado para su hidrólisis a 50 ° C y un pH de 5,5, lo que resultó en una producción de azúcar de más del 80% en peso, confirmando así la eficacia de la "desinhibición" durante el proceso de producción actualmente divulgado mediante la eliminación de impurezas sustancialmente hidrofóbicas y otras impurezas que se sabe que interfieren o previenen la hidrólisis. Luego, el azúcar se sometió a fermentación para producir etanol y CO₂ con un rendimiento de 51% y 49% en peso, respectivamente.

EXPERIMENTO 8: POLIMERIZACIÓN Y PURIFICACIÓN

[0158] El biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida se molió en un material granular fino utilizando un equipo de molienda estándar y se mezcló con agua en una proporción de 1 parte de polvo de biohidrocarburo hidrofóbico por 10 partes de agua a temperaturas de 25 ° C, 60 ° C y 90 ° C. Después de mezclar el biohidrocarburo hidrofóbico, se filtró el material. La tercera prueba de temperatura más alta resultó en una "reforma" del producto de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida con la consistencia de caramelo caliente y un alto grado de pegajosidad. Después del secado y enfriamiento, las tres muestras sólidas se analizaron mediante GC/MS. Las muestras lavadas a 25° C y 60° C mostraron constituyentes de bajo peso molecular que disminuyeron con la temperatura de lavado. La muestra final que se lavó a 90° C tenía concentraciones insignificantes de constituyentes de bajo peso molecular. A continuación, se evaluaron los sólidos secos de las pruebas de 25 °C y 90 °C para determinar sus puntos de fusión. La muestra de 25 °C mantuvo el mismo punto de fusión que el material de biohidrocarburo hidrofóbico inicial de aproximadamente 80 °C, sin embargo, la muestra de 90 °C tuvo un punto de fusión significativamente más alto a 150 °C. A continuación, las mismas dos muestras se sometieron a un proceso de extrusión de laboratorio para confirmar que la resistencia a la fusión de la muestra a 90 °C aumentó significativamente. Las muestras extruidas de las pruebas de 25 °C

y 90 °C se sometieron a pruebas de tracción para confirmar una duplicación de la resistencia a la tracción para el material de 90 °C en comparación con el material de 25 °C, y una triplicación de la resistencia a la tracción para el material de 90 °C en comparación con la muestra original de biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida.

EXPERIMENTO 9: PURIFICACIÓN DE LA FASE ORGÁNICA LÍQUIDA

[0159] Se diseñó otro experimento en el que el BMM producido después de la segunda etapa del proceso de producción actualmente divulgado se mezcló vigorosamente con un volumen igual de agua. La solución resultante se sometió a una separación gravimétrica de fases, lo que dio como resultado una fase orgánica líquida que luego se evaporó para producir biohidrocarburo hidrofóbico. El producto de biohidrocarburo hidrofóbico resultante estaba compuesto por una mezcla de hidrocarburos de mayor peso molecular con un punto de fusión más alto en comparación con el biohidrocarburo hidrofóbico producido sin el paso adicional de mezcla de agua.

EXPERIMENTO 10: ADITIVOS

[0160] El biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida del experimento 1 se probó para confirmar un contenido de 70,9% de carbono, 5,4% de hidrógeno y 23,7% de oxígeno. El proceso para crear el biohidrocarburo hidrofóbico se repitió con la adición de un donante de hidrógeno, aumentando así el hidrógeno y disminuyendo el oxígeno.

EXPERIMENTO 11: VARIACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

[0161] Los productos de biohidrocarburos hidrofóbicos en fase sólida se produjeron a partir de una materia prima de biomasa de pino amarillo de madera blanda y una materia prima de biomasa de álamo de madera dura. Ambos productos de biohidrocarburos hidrofóbicos exhibieron características termoplásticas fluidas de fusión y transición a líquidos de baja viscosidad a temperaturas elevadas, pero tuvieron diferentes composiciones, características y puntos de fusión como se detalla

a continuación:

ENERGÍA

Madera blanda	Pino	12,314 - 13,000 BTU/lb
Amarillo		

Álamo de madera dura	11,461 - 11,743 BTU/lb
----------------------	------------------------

Carbono

Madera blanda	Pino	70.59%
Amarillo		

Álamo de madera dura	62.5%
----------------------	-------

Oxígeno

Madera blanda	Pino	23.7%
Amarillo		

Álamo de madera dura	30.75%
----------------------	--------

Hidrógeno

Madera blanda	Pino	5.37%
Amarillo		

Álamo de madera dura	5.05%
----------------------	-------

Azufre

Madera blanda	Pino	0.03%
Amarillo		

Álamo de madera dura	0.09%
----------------------	-------

Punto de fusión

Madera blanda	Pino	85° C
Amarillo		

Álamo de madera dura	90° C
----------------------	-------

Punto de transición vítrea

Madera blanda	Pino	65° C
Amarillo		

Álamo de madera dura	75° C
----------------------	-------

Viscosidad

Madera blanda	Pino	10 Pa·s a 160° C - 1000
Amarillo		Pa·s a 131° C

Álamo de madera dura	10 Pa·s a 155° C
----------------------	------------------

[0162] El material sólido hidrofóbico de biohidrocarburo en forma sólida se molió hasta convertirlo en partículas finas utilizando un sistema de molienda de alimentos de alta velocidad. El material fue probado en un laboratorio certificado para el análisis de compuestos húmicos. Utilizando métodos estándar para la evaluación de compuestos húmicos, los resultados (a continuación) mostraron que el material de biohidrocarburo hidrofóbico comprende ácido húmico y ácido fúlvico que se clasifican como "compuestos húmicos".

Método del ácido húmico	61.91%	.M. Verploegh y L.A. Brandvold
Método del ácido fúlvico	13.81%	CDFA HA4/JC
Contenido de humedad	1.7%	AOAC 937.03

[0163] Las propiedades únicas de los compuestos húmicos se deben principalmente a la presencia de diferentes tipos de grupos funcionales orgánicos, desde polares (carboxilo, hidroxilo, amino, metoxi y fenólicos) hasta no polares (alifáticos y aromáticos), que son responsables de la aparición de dominios hidrófilos y/o hidrofóbicos en las estructuras húmicas. Se sabe que los grupos carboxilo (en forma neutra o aniónica) pertenecen a las funcionalidades más abundantes y activas de los compuestos húmicos, y son responsables, por ejemplo, de las propiedades de intercambio iónico de los compuestos húmicos en relación con los iones metálicos.

EXPERIMENTO 13: PROPORCIÓN DE ADICIÓN DE ETANOL

[0164] El material biohidrocarbonado hidrófobo sólido en forma sólida se molió en partículas finas utilizando un sistema de molienda de alimentos de alta velocidad. A continuación, el material se mezcló con varios porcentajes de etanol y se mezcló en un dispositivo de agitación magnética a una temperatura de 40 °C. Las adiciones del HBHC en etanol fueron 10, 20, 30, 40, 50 y 60% de adición en peso.

[0165] Con 10, 20 y 30% de HBHC mezclado con etanol, vimos que se formaba un extraño material elastomérico suave similar a un "caramelo" a partir de una parte del HBHC. Después de filtrar este sólido elástico, encontramos que el

material elastomérico blando representaba aproximadamente el 29% de la mezcla total de un 30% de HBHC por un 70% de etanol. Dado que el HBHC era un sólido que entraba en la mezcla y el elastómero blando tenía la presencia de etanol, concluimos que sólo una fracción del HBHC era directamente soluble en el etanol.

[0166] Para nuestra sorpresa, a medida que continuamos aumentando la proporción de HBHC con etanol, a 50/50 o partes iguales en peso, este sólido similar al caramelo se eliminó por completo. A una carga mayor de 60% de HBHC y etanol, tampoco observamos sólidos pegajosos o elastoméricos. Tanto el 50% de carga como el 60% de carga tenían una viscosidad y apariencia similares a las del aceite de motor.

EXPERIMENTO 14: PROPORCIONES DE DONANTES DE HIDRÓGENO

[0167] Tomando la mezcla de 30% de HBHC con 70% de etanol que aún componía este sólido elastomérico similar al caramelo, añadimos nuestros donantes de hidrógeno (ácido cítrico o ácido oxálico) al 13% en el que el material similar al caramelo se disolvió completamente en un líquido homogéneo. Al filtrar, encontramos un pequeño porcentaje de partículas muy finas, por lo que aumentamos el donante de hidrógeno hasta un 23% y encontramos que el HBHC estaba completamente solubilizado sin que quedaran partículas finas visibles.

[0168] Se entenderá que ciertas características y subcombinaciones son de utilidad y pueden emplearse sin referencia a otras características y subcombinaciones. Esto está contemplado y está dentro del alcance de las reclamaciones.

[0169] Se pueden hacer tantas realizaciones posibles de la divulgación sin apartarse del alcance de la misma, y debe entenderse que todo el material aquí expuesto o mostrado en los dibujos adjuntos debe interpretarse como ilustrativo y no en un sentido limitativo.

[0170] La siguiente es una lista numérica de realizaciones ilustrativas no limitativas del concepto inventivo divulgado en este documento:

[0171] 1. Un biohidrocarburo hidrofóbico que comprende una mezcla de

hidrocarburos sustancialmente hidrófobos derivados de la biomasa lignocelulósica y que además comprende fenoles hidrofóbicos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrófobas y ésteres hidrófobos.

[0172] 2. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 en el que los ésteres hidrofóbicos comprenden oleorresinas.

[0173] 3. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 en el que los ésteres hidrofóbicos comprenden éster butílico.

[0174] 4. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1, en el que los furanos hidrofóbicos comprenden furfural derivado de la hemicelulosa derivada además de la biomasa lignocelulósica.

[0175] 5. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1, en el que los fenoles hidrofóbicos comprenden lignina despolimerizada derivada de la biomasa lignocelulósica.

[0176] 6. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con un contenido de agua inferior al 10% en peso, más preferiblemente inferior al 5% en peso, y más preferiblemente inferior al 2% en peso.

[0177] 7. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con un contenido de carbono inferior al 90% pero superior al 50% en peso, preferiblemente superior al 60% en peso y más preferiblemente superior al 70% en peso.

[0178] 8. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con un contenido de carbono renovable inferior al 80% pero superior al 30% en peso, más preferiblemente superior al 40% en peso, y más preferiblemente superior al 50% en peso.

[0179] 9. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con un contenido de hidrógeno inferior al 15% pero superior al 4% en peso, más preferiblemente superior al 7% en peso, y más preferiblemente superior al 10% en peso.

[0180] 10. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con un contenido de oxígeno de menos del 40% en peso, más preferiblemente menos del 20% en peso, y más preferiblemente menos del 5% en peso.

[0181] 11. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con un contenido de azufre de menos del 4% en peso, más preferiblemente menos del 2% en peso, y más preferiblemente menos del 1% en peso.

[0182] 12. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 en el que los compuestos solubles en agua e hidrofílicos son menos del 10% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso, y más preferiblemente menos del 2% en peso.

[0183] 13. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con un contenido de energía de menos de 25.000 btu por libra, pero más de 11.000 btu por libra, más preferiblemente más de 12.000 btu por libra, y preferiblemente más de 15.000 btu por libra.

[0184] 14. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1 con características termoplásticas.

[0185] 15. Un biohidrocarburo hidrofóbico derivado de biomasa lignocelulósica que comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos que comprenden además fenoles hidrófobos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrofóbicas y ésteres hidrofóbicos, en el que el biohidrocarburo hidrofóbico tiene un contenido de carbono en un rango de aproximadamente 50% a aproximadamente 90% en peso, un contenido de oxígeno de menos del 40% en peso, un contenido de hidrógeno en un rango de aproximadamente 4% a aproximadamente 14% en peso, Un contenido de energía de más de 11,000 BTU por libra e menos de 25,000 BTU por libra, un contenido de agua menos del 10% y un contenido de compuestos solubles e hidrofílicos en agua menos del 10% en peso.

[0186] 16. Un método de procesamiento de una biomasa lignocelulósica, el

método que comprende los pasos de fabricación simultánea de dos materias primas de combustible renovable a partir de biomasa lignocelulósica que comprende (1) un biohidrocarburo hidrofóbico que comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos que comprenden además fenoles hidrofóbicos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrófobas y ésteres hidrófobos, y (2) un biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua que está esencialmente libre de derivados de la biomasa lignocelulósica solubles en agua y derivados de la biomasa lignocelulósica hidrofóbica, mediante:

[0187] combinación de biomasa lignocelulósica preparada con agua y al menos dos disolventes hidrofóbicos para formar una mezcla multifásica de biomasa;

[0188] calefacción y presurización de la mezcla multifásica de biomasa en una zona de reacción durante un tiempo de reacción suficiente para hacer que al menos una parte de la mezcla multifásica de biomasa reaccione y se fraccione en

1. una fracción sustancialmente acuosa soluble en agua,
2. una fracción de biopolímero celulósico hidrofílico sustancialmente insoluble en agua, y
3. una fracción de solución sustancialmente hidrofóbica;

[0189] separación y eliminación de la fracción de biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua que está esencialmente libre de derivados de biomasa lignocelulósica solubles en agua y derivados de biomasa lignocelulósica hidrofóbica;

[0190] separación y eliminación de la fracción acuosa soluble en agua de la fracción de solución hidrofóbica; y

[0191] separación y eliminación de una porción de bajo peso molecular de la fracción de solución hidrofóbica para reciclarla en la producción de una mezcla multifásica de biomasa adicional, en la que una porción restante de la fracción de solución hidrofóbica es un biohidrocarburo hidrofóbico que comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos derivados de biomasa lignocelulósica y que

además comprende fenoles hidrofóbicos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrofóbicas y ésteres hidrófobos.

[0192] 17. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que al menos uno o más disolventes hidrofóbicos son inmiscibles en agua a 20° C pero forman una emulsión o se vuelven miscibles con agua a la temperatura y presión de reacción en la zona de reacción.

[0193] 18. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que el agua y al menos uno o más disolventes hidrofóbicos se combinan con el agua en una proporción de agua a disolvente de 10:1 a 1:10.

[0194] 19. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que la biomasa lignocelulósica se combina con agua y al menos dos disolventes hidrofóbicos en una proporción de biomasa a agua y disolvente de 1:1 a 1:20.

[0195] 20. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que la zona de reacción está a una temperatura de reacción de 100° C a 400° C y una presión de reacción de 100 psig a 1.500 psig, hasta el momento en que al menos una porción de la mezcla multifásica de biomasa haya reaccionado y fraccionado en una fracción sustancialmente soluble en agua, una fracción de biopolímero celulósico hidrofílico sustancialmente insoluble en agua, y una fracción de solución sustancialmente hidrofóbica.

[0196] 21. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que la separación y eliminación de la fracción de biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en filtración, sedimentación gravimétrica, centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación, destilación y combinaciones de las mismas.

[0197] 22. El método según la reivindicación 16 comprende un paso adicional de lavado de la fracción de biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua separada y eliminada con al menos una seleccionada del grupo que consiste en agua,

vapor, alcohol, disolventes adicionales y mezclas de los mismos.

[0198] 23. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que las etapas de separación y eliminación de fracciones solubles en agua acuosa comprenden además al menos una seleccionada del grupo que consiste en filtración, sedimentación gravimétrica, centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación, destilación y combinaciones de las mismas.

[0199] 24. El procedimiento según la reivindicación 23 en el que la etapa de separación y eliminación de la fracción soluble en agua acuosa provoca esterificación, acetilación, polimerización, reticulación u otras reacciones de separación de fases entre una parte de los componentes de la fracción de la solución hidrofóbica.

[0200] 25. El procedimiento según la reivindicación 16 comprende el paso adicional de purificar la fracción de solución hidrofóbica con al menos una seleccionada del grupo que consiste en agua, vapor, alcohol, disolventes adicionales y mezclas de los mismos.

[0201] 26. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que la separación y eliminación de la porción de bajo peso molecular de la fracción de solución hidrofóbica comprende además al menos una seleccionada del grupo que consiste en filtración, sedimentación gravimétrica, centrifugación, decantación, calentamiento, evaporación, destilación y combinaciones de las mismas.

[0202] 27. El procedimiento según la reivindicación 26 en el que la separación y eliminación de la porción de bajo peso molecular de la fracción de solución hidrofóbica causa esterificación, acetilación, polimerización, reticulación u otras reacciones de separación de fases entre una porción de los componentes de la fracción de solución sustancialmente hidrofóbica.

[0203] 28. El procedimiento según la reivindicación 16 en el que al menos un aditivo se combina con la fracción de solución hidrofóbica.

[0204] 29. El procedimiento según la reivindicación 28 en el que al menos un

aditivo comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido orgánico, aceite, lípido, ácido graso libre, triacilglicérido, hidrocarburo, biomasa, negro de humo, biocarbón, éster, acetato u otra fuente de carbono o hidrógeno, o mezclas de los mismos.

[0205] 30. El procedimiento según la reivindicación 16, que comprende además la etapa de refinación del biohidrocarburo hidrofóbico para producir un biohidrocarburo hidrofóbico refinado, en el que la refinación incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrodesoxigenación, hidrogenación, hidrocrackeo, destilación y combinaciones de los mismos.

[0206] 31. El método según la reivindicación 30 en el que el biohidrocarburo hidrofóbico refinado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en gasolina renovable, combustible diésel renovable, combustible de aviación sostenible, combustible marino y combinaciones de los mismos.

[0207] 32. Un método que comprende la etapa de hidrolizar el biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua producido utilizando el método de la reivindicación 16 para producir azúcar celulósico.

[0208] 33. El procedimiento según la reivindicación 32, que comprende además la etapa de fermentación del azúcar celulósico en al menos uno seleccionado del grupo de ácido acético, butanol, etanol, lípidos, ácidos grasos libres, triacilglicéridos y combinaciones de los mismos.

[0209] 34. El procedimiento según la reivindicación 33 en el que el butanol se recicla para su uso en la producción de una mezcla multifásica de biomasa adicional.

[0210] 35. El método según la reivindicación 33 en el que el etanol se refina en al menos uno seleccionado del grupo que consiste en gasolina renovable, combustible diesel renovable, combustible de aviación sostenible y combinaciones de los mismos.

[0211] 36. El procedimiento según la reivindicación 33 en el que al menos uno de los lípidos, ácidos grasos libres o triacilglicéridos se refina en al menos uno seleccionado del grupo que consiste en gasolina renovable, biodiesel, combustible diesel renovable, combustible de aviación sostenible, combustible marino y combinaciones de los mismos.

[0212] 37. Un biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua producido por cualquiera de las reivindicaciones 16 a 36, en el que el biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua está esencialmente libre de derivados de biomasa lignocelulósica solubles en agua e hidrofóbicos y derivados que inhiben la hidrólisis enzimática.

[0213] 38. Un azúcar celulósico producido sometiendo el biopolímero celulósico hidrofílico insoluble en agua producido en la reivindicación 37 al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrólisis enzimática, hidrólisis ácida y combinaciones de las mismas.

[0214] 39. Una materia prima renovable producida por la fermentación del azúcar celulósico producido en la reivindicación 38 para producir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, butanol, etanol, ácidos grasos, lípidos, triacilglicéridos y combinaciones de los mismos.

[0215] 40. Un combustible renovable producido por la refinación del etanol producido en la reivindicación 39, en el que el combustible renovable comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en gasolina renovable, combustible diesel renovable, combustible de aviación sostenible y combinaciones de los mismos.

[0216] 41. Un combustible renovable producido por refinación de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los ácidos grasos, lípidos, triacilglicéridos y combinaciones de los mismos producidos en la reivindicación 39, en el que el combustible renovable es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en gasolina renovable, biodiesel, combustible diesel renovable, combustible de aviación

sostenible, combustible marino y combinaciones de los mismos.

[0217] 42. Un combustible renovable producido a partir de un biohidrocarburo hidrofóbico producido por cualquiera de las reivindicaciones 16-36 en el que el biohidrocarburo hidrofóbico se procesa posteriormente utilizando al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidrodesoxigenación, hidrogenación, hidrocrackeo, destilación y combinaciones de los mismos.

[0218] 43. Un biohidrocarburo hidrofóbico en fase líquida producido por cualquiera de las reivindicaciones 32-52 que comprende del 35% al 99% de un solvente.

[0219] 44. Un biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida producido por cualquiera de las reivindicaciones 32-52 que comprende del 0% al 35% de un solvente.

[0220] 45. El biohidrocarburo hidrofóbico en fase sólida de la reivindicación 44 en el que la temperatura de fusión del termoplástico es superior a 65° C e inferior a 380° C.

[0221] 46. Un biohidrocarburo hidrofóbico que comprende una mezcla de hidrocarburos sustancialmente hidrófobos derivados de la biomasa lignocelulósica que comprende además fenoles hidrófobos, furanos orgánicos hidrófobos, oleorresinas hidrófobas y ésteres hidrófobos, en el que el biohidrocarburo hidrofóbico tiene un contenido de carbono del 50% en peso, un contenido de oxígeno del 30% en peso, un contenido de hidrógeno del 4%, un contenido de energía de 11,000 btu por libra, un contenido de agua del 6%, y un contenido de compuestos solubles en agua e hidrófilos del 10% en peso.

[0222] 47. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1, que comprende además compuestos húmicos como el ácido húmico y el ácido fúlvico.

[0223] 48. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 47, en el que el contenido del compuesto húmico es superior al 40% y se prefiere por encima del 50%

y la mayoría se prefiere por encima del 60%.

[0224] 49. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 1, que comprende además etanol para crear un HBHC líquido.

[0225] 50. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 49, en el que la adición de etanol está en un rango de 35% a 90%.

[0226] 51. El biohidrocarburo hidrofóbico de la reivindicación 50, que comprende además la adición de un donante de hidrógeno (ácido cítrico u oxálico).

[0227] Si bien la descripción escrita anterior de la divulgación permite a alguien con habilidad ordinaria hacer y usar lo que actualmente se considera el mejor modo de la misma, aquellos con habilidad ordinaria comprenderán y apreciarán la existencia de variaciones, combinaciones y equivalentes de las realizaciones y métodos ejemplares específicos en este documento. Por lo tanto, la divulgación no debe estar limitada por las realizaciones y métodos descritos anteriormente, sino por todas las realizaciones y métodos dentro del alcance y espíritu de la divulgación tal como se afirma.