

HIDRODESOXIGENACIÓN CONTINUA DE LIGNINA A HIDROCARBUROS AROMÁTICOS EN EL RANGO DE COMBUSTIBLE PARA AVIONES

Referencia Cruzada a Solicitud Relacionada

5 **[0001]** Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos de América Núm. 63/395,067, presentada el 4 de agosto de 2022, los contenidos de la cual se incorporan en la presente como referencia en su totalidad.

Origen Contractual

10 **[0002]** Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno norteamericano de conformidad con el Contrato Núm. DE-AC36-08GO28308 otorgado por el Departamento de Energía de Estados Unidos. El gobierno norteamericano tiene ciertos derechos en la invención.

Antecedentes de la Invención

15 **[0003]** En 2019, se consumieron 401,253,460,000 L (106 mil millones de galones) de turbosina a nivel mundial y se espera que este número se duplique con creces para 2050 como resultado de la demanda de recorridos incrementada. Para mitigar su impacto en el cambio climático, la industria de la aviación se ha comprometido a reducir las emisiones netas de CO₂ a la mitad para 2050. Para lograr este objetivo, el combustible sostenible de aviación (SAF) se debe desplegar a escala masiva. Hoy en día, la mayoría de los SAF disponibles comercialmente se sintetizan a través de la desoxigenación de las materias primas de lípidos derivadas de plantas para producir mezclas de hidrocarburos iso y n-
20 alcanos, pero estas materias primas no están disponibles en los volúmenes requeridos para satisfacer la demanda de combustible proyectada. En particular, los cicloalcanos y los productos aromáticos juntos comprenden entre el 30 y el 70% en peso del combustible de aviación moderno o entre 121.13 mil millones de litros (32 mil millones de galones) y 280.15 mil millones de litros (74 mil millones de galones) por año. Sin embargo, las actuales tecnologías de SAF no pueden producir los componentes aromáticos o de cicloalcano a la escala necesaria para satisfacer las propiedades requeridas de la turbosina (es decir, la densidad del combustible y la compatibilidad de los elastómeros) para alimentar la flota de
25 aeronaves existente, lo que es una restricción que ha dado por resultado una pared de mezcla del 50% con los combustibles fósiles convencionales. Una tecnología capaz de generar productos aromáticos y cicloalcanos a partir de materias primas renovables es, por lo tanto, esencial para el desarrollo de un SAF de caída del 100% viable.

30 **[0004]** La lignina es la mayor fuente de productos aromáticos renovables disponibles en la naturaleza que comprende entre el 15-30% de la biomasa lignocelulósica. En principio, los 90 millones de toneladas secas de lignina recolectadas en los Estados Unidos de América en 2017 podrían generar 56.78 mil millones de litros (15 mil millones de galones) de hidrocarburos en el rango de combustible para aviones con base en el contenido de carbono. Para 2040, este valor podría aumentar a 238.39 mil millones de litros (63 mil millones de galones) anuales (>50% de la demanda global actual) dadas las proyecciones sobre la disponibilidad futura de lignina. A pesar de su potencial, la lignina actualmente se redispersa en el campo o está programada para ser quemada para calor de bajo grado por las industrias de etanol celulósico y papel
35 debido a que la lignina se vuelve altamente recalcitrante cuando se separa de las fibras de celulosa en la biomasa. Los

métodos alternativos de extracción de lignina que dependen del fraccionamiento catalítico reductor (RCF), las químicas de grupos de protección o la solvólisis de flujo continuo minimizan las rutas de recondensación, pero los aceites de lignina resultantes tienen altos contenidos de oxígeno que varían entre 27-34% en peso que se deben reducir a niveles traza para usarse en turbosina. Para este fin, se han hecho progresos significativos en el desarrollo de catalizadores capaces de hidrogenación (HDO) de productos aromáticos oxigenados. Sin embargo, la traducción de catalizadores prometedores a estrategias de procesamiento viables con materias primas de lignina reales se ha obstaculizado por grandes desafíos, tal como el uso de catalizadores de metales nobles costosos, la desactivación de catalizador junto con una baja eficiencia de desoxigenación cuando se usan materias primas reales, el consumo excesivo de hidrógeno debido a la hidrogenación de anillo y la pirólisis catalítica a presión en atmósfera de hidrógeno, y los bajos rendimientos de carbono debido a la condensación/coquización, la pirólisis catalítica a presión en atmósfera de hidrógeno a productos gaseosos o la mejora de sólo la fracción monomérica.

Breve Descripción de la Invención

[0005] En la presente se describen sistemas y métodos para la desoxigenación catalítica de lignina para generar productos aromáticos con bajo contenido de oxígeno que pueden ser útiles como combustible de aviación o marino sostenible. Los sistemas y métodos proporcionados se pueden realizar de manera continua sin la necesidad de un solvente, lo que incrementa tanto la eficiencia como la rentabilidad.

[0006] En un aspecto, se proporciona un método para generar compuestos aromáticos a partir de una materia prima de lignina utilizando un proceso de dos etapas, primero a una temperatura más baja y segundo a una temperatura más alta para desoxigenar completamente la lignina en tanto que se evitan reacciones secundarias no deseadas tal como reacciones de condensación. Este método puede utilizar un catalizador individual o múltiples catalizadores, que incluyen como ejemplo un catalizador basado en Mo₂C. La primera temperatura más baja se puede, por ejemplo, seleccionar del intervalo de 250 °C a 450 °C, 300 °C a 400 °C, 325 °C a 375 °C, 325 °C a 350 °C, o aproximadamente 350 °C. La segunda temperatura más alta puede, por ejemplo, seleccionarse del intervalo de 275° C a 475° C, 325°C a 425°C, 350°C a 400°C, 350°C a 375°C, o aproximadamente 375°C. Los hidrocarburos aromáticos resultantes pueden tener un contenido de oxígeno muy bajo, por ejemplo, tener una fracción molar de oxígeno en los compuestos resultantes de menos de o igual a 10%, 5%, 1%, 0.5%, o 0.1%.

[0007] El método se puede realizar con aceite de lignina puro, por ejemplo, lignina sin la presencia de un solvente. La capacidad de reaccionar con aceite de lignina puro podría proporcionar varios beneficios, tal como una reducción en el costo, requisitos de reactor más pequeños, etc. Sin embargo, los sistemas y métodos descritos también se pueden utilizar en situaciones en las que es preferible disolver el reactivo de lignina en un solvente, tal como un solvente aromático, por ejemplo, tolueno.

[0008] En un aspecto, se proporciona un sistema o reactor para la generación de productos aromáticos con bajo contenido de oxígeno que comprende: una primera zona de reacción que comprende un primer catalizador a una primera temperatura; una segunda zona de reacción que comprende un segundo catalizador a una segunda temperatura; donde en el reactor es capaz de realizar hidrogenación de lignina para generar productos aromáticos. El reactor puede ser

un reactor de lecho envasado o un reactor de lecho de goteo. El reactor también puede permitir un flujo de proceso continuo, ya sea como pasos individuales (por ejemplo, cada paso es continuo) o un proceso continuo individual. El reactor puede ser capaz de la operación en estado estacionario.

[0009] Otros catalizadores pueden ser útiles que incluyen catalizadores de metal soportados como el segundo catalizador de temperatura más alta. Adicionalmente, el proceso descrito se puede alterar para generar cicloalcanos en lugar de productos aromáticos. Esto se puede lograr por la incorporación de un catalizador basado en Mo₂C impurificado con metal o la sustitución de uno o ambos de los catalizadores con un catalizador que comprende fosfuro de níquel.

[0010] En un aspecto, se proporciona un catalizador que comprende Mo₂C capaz de desoxigenar de manera parcial o totalmente la lignina, como se describe por los sistemas y métodos proporcionados en la presente.

Breve Descripción de las Figuras

[0011] Algunas modalidades se ilustran en las figuras a las que se hace referencia de las figuras. Se propone que las modalidades y figuras divulgadas en la presente se consideren ilustrativas en lugar de limitantes.

[0012] Las figuras 1A-1B proporcionan un esquema general de HDO de aceite de lignina de RCF. La figura 1A proporciona un resumen de los monómeros de lignina cuantificados como se describe en la presente a todos los niveles de conversión parcial. La conversión de monómero en una pasada individual o en dos pasadas logra resultados similares que producen propilbenceno como producto principal. Los tonos más oscuros representan la ruta principal de reacción en Mo₂C y los tonos más claros son productos que resultan de reacciones secundarias, que incluyen la redistribución de la posición de grupo funcional y la alquilación de anillo (productos indicados con un asterisco), que se han observado previamente durante la desoxigenación con catalizadores de óxido de molibdeno. Las siglas son como sigue: PS: propilsiringol, PS=: propenilsiringol, PS-OH: alcohol dihidrosinapílico, PG: propilguayacol, PG=: propenilguayacol, PG-OH: alcohol dihidroconiferílico, PP: propilfenol, PG Alq.: metil-propilguayacol, PP Alq.: metil-propilfenol, PG rear.: metoxipropilfenol, PB-OMe: propilanisol, PB: propilbenceno, PCH: propilciclohexano. La figura 1B muestra ejemplos de dímeros identificados en la alimentación, compuestos intermedios, y productos. La conversión del dímero es sensible a la temperatura con una ruta paralela hacia los productos de condensación a temperaturas más altas.

[0013] Las figuras 2A-2B ilustra experimentos de control sin catalizador para evaluar la estabilidad de aceite de lignina. La figura 2A muestra el equilibrio de masa en muestras de estado estacionario recolectadas durante experimentos de control sin catalizador. Las barras muestran fracciones de masa de monómeros y no monómeros, y las barras de producto se escalan por la recuperación de masa general. La altura de la barra es el valor promedio, y las barras de error muestran una desviación estándar para 3 muestras en estado estacionario. La barra de alimentación se incluye para cada experimento para tener en cuenta una ligera variabilidad entre lotes de aceite de RCF. La figura 2B proporciona GPC en la alimentación ("aceite de RCF") y los productos de experimentos de control sin catalizador a diferentes temperaturas, con el recuadro que muestra la porción de dímero y oligómero de la curva para resaltar el cambio en la distribución de producto con la temperatura creciente. Todas las muestras se prepararon a la misma concentración de 2 mg/mL y las trazas no se normalizaron ni escalaron.

[0014] Las figuras 3A-3E ilustra la evaluación de la actividad y la estabilidad de Mo₂C para lignina de HDO sin solvente.

La figura 3A muestra los resultados de estado estacionario de la distribución de mol de monómero y el equilibrio molar de monómero de experimentos de HDO que fluyen aceite de lignina de RCF puro ("Alimentación") sobre un lecho envasado de 2.88 g de Mo₂C (malla 60-100) en un reactor de lecho de goteo. Los resultados de estado estacionario se tomaron después de 2.5 h en la corriente, combinados de varias horas, y el agua formada durante la reacción se removió antes de realizar los cálculos de equilibrio de masa y mol. Cada barra se marca con la temperatura de reactor y la velocidad espacial por hora ponderada (WHSV) calculada como la velocidad de flujo de masa de aceite de lignina dividido por la masa de catalizador. La distribución transitoria de monómeros cuantificados en función del tiempo en la corriente a (figura 3B) 300 °C, (figura 3C) 325 °C, y (figura 3D) 350 °C y 0.1 mL/min de aceite de lignina (WHSV = 2.35 h⁻¹). La figura 3E proporciona la conversión de oxígeno de la fracción de monómero para cada experimento mostrado en las figuras 3B-3D, graficado como el porcentaje en mol de oxígeno removido de los monómeros en cada momento en la corriente. Condiciones constantes: 6,205.28 kPa (900 lb/plg²), 2.88 g de Mo₂C (malla 60-100), 90 mL/min de H₂ y tolueno a 1 mL/min durante 30 min durante la puesta en marcha.

[0015] Las figuras 4A-4D proporciona la optimización de la desoxigenación profunda del aceite de lignina para la producción de productos aromáticos en el rango de combustible para aviones. (Figura 4A) Contenido de carbono, oxígeno, e hidrógeno en el aceite en una base de masa, como se determina mediante el análisis de carbono total. Los resultados de porcentaje en peso del análisis de carbono total se multiplicaron por la recuperación de masa de petróleo en estado estacionario después de remover la fracción acuosa para generar la gráfica. (Figura 4B) Resultados del análisis de GCxGC cuantitativo de los aceites desoxigenados finales de cada uno de los experimentos mostrados en la figura 4A. (Figura 4C) Destilación simulada generada por el método de ASTM D2887 del producto completamente desoxigenado de cada experimento de múltiples pasadas, con una gráfica ampliada en la región de dímero. Protocolos y condiciones descritos en la presente. (Figura 4D) Producción de aceite de lignina completamente desoxigenado utilizando condiciones de múltiples pasadas optimizadas. El diagrama de Sankey muestra el equilibrio de carbono en cada pasada del experimento óptimo de múltiples pasadas. El contenido de carbono en el aceite completo se determinó utilizando el análisis de carbono total. El contenido de carbono de monómero se determinó con análisis de GC-FID y se graficó como una fracción del contenido de carbono total. El contenido de carbono se multiplicó por la recuperación de estado estacionario del aceite (en masa) a través de cada pasada. Las fotos muestran el aceite en cada etapa del proceso, con agua (fase inferior) formada durante la reacción que se separa de los productos orgánicos desoxigenados (fase superior). Condiciones: 2.88 g de Mo₂C (malla 60-100), 0.1 mL/min de aceite de lignina, 90 mL/min de H₂, 6,205.28 kPa (900 lb/plg²), 350 °C de primera pasada, 375 °C de segunda pasada, y tolueno a 1 mL/min durante 30 min durante la puesta en marcha.

[0016] La figura 5 proporciona un proceso de ejemplo para el fraccionamiento catalítico reductor como se describe en la presente utilizando álamo como fuente de lignina.

[0017] La figura 6 proporciona un proceso de ejemplo para la hidrodexoxigenación y un reactor de lecho de goteo de ejemplo.

[0018] La figura 7 ilustra productos de cicloalcano y productos aromáticos de ejemplo que resultan de los procesos descritos. El color o escala de grises puede corresponder a los gráficos proporcionados en las figuras 8, 10A, 10B, 12A Y

12B.

[0019] La figura 8 proporciona composiciones de alimentación y relaciones de monómero/aceite para materias primas de forraje polares, de pino y de maíz, que ilustran una relación de monómero con respecto a aceite más baja para el pino.

[0020] La figura 9 proporciona cromatografía de GPC-UV para materias primas de forraje de álamo, pino y maíz.

5 **[0021]** La figura 10A muestra la distribución de monómeros para la materia prima de pino en diferentes momentos para 350°C y 400°C.

[0022] La figura 10B muestra el contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno para la materia prima de pino.

[0023] La figura 11 ilustra el efecto del contenido de éter de materia prima en las propiedades de combustible, lo que indica que el 66% de los productos caen dentro del intervalo de aromáticos de la turbosina.

10 **[0024]** La figura 12 muestra la distribución de monómeros para la materia prima de forraje de maíz en diferentes momentos para 350°C y 400°C.

[0025] La figura 13 muestra el contenido elemental para materias primas de forraje de álamo, pino y maíz. Es probable que el nitrógeno y el azufre se deban a proteínas y extractos.

Descripción Detallada de la Invención

15 **[0026]** Las modalidades descritas en la presente no se deben interpretar necesariamente como limitadas a abordar cualquiera de los problemas o deficiencias particulares analizados en la presente. Las referencias en la especificación a “una modalidad”, “una modalidad ejemplo”, “algunas modalidades”, etc., indican que la modalidad descrita puede incluir una función, estructura o característica particular, pero cada modalidad puede no incluir necesariamente la función, estructura, o característica particular. Por otra parte, tales frases no necesariamente hacen referencia a la misma
20 modalidad. Además, cuando se describe un rasgo, estructura, o característica particular con relación a una modalidad, se presenta que está dentro del conocimiento de un experto en la técnica afectar este rasgo, estructura, o característica con relación a otras modalidades, ya sea que se describan explícitamente o no.

[0027] Como se utiliza en la presente, el término “sustancialmente” se utiliza para indicar que los valores exactos no son necesariamente alcanzables. A manera de ejemplo, un experto en la técnica entenderá que en algunas reacciones
25 químicas es posible, pero improbable, una conversión del 100% de un reactivo. La mayor parte de un reactivo se puede convertir en un producto y la conversión del reactivo se puede aproximar asintóticamente al 100% de conversión. Entonces, aunque desde una perspectiva práctica se convierte el 100% del reactivo, desde una perspectiva técnica, permanece una cantidad pequeña y a veces difícil de definir. Para este ejemplo de un reactivo químico, esa cantidad se puede definir de manera relativamente fácil por los límites de detección del instrumento utilizado para probarlo. Sin
30 embargo, en muchos casos, esta cantidad puede no definirse fácilmente, de ahí el uso del término “sustancialmente”. En algunas modalidades de la presente invención, el término “sustancialmente” se define como que se aproxima a un valor numérico específico o diana dentro de 20%, 15%, 10%, 5%, o dentro de 1% del valor o diana. En modalidades adicionales de la presente invención, el término “sustancialmente” se define como que se aproxima a un valor numérico específico o diana dentro de 1%, 0.9%, 0.8%, 0.7%, 0.6%, 0.5%, 0.4%, 0.3%, 0.2%, o 0.1% del valor o diana.

35 **[0028]** Como se utiliza en la presente, el término “aproximadamente” se utiliza para indicar que los valores exactos no

son necesariamente alcanzables. Por lo tanto, el término “aproximadamente” se utiliza para indicar este límite de incertidumbre. En algunas modalidades de la presente invención, el término “aproximadamente” se utiliza para indicar un límite de incertidumbre de menos de o igual a $\pm 20\%$, $\pm 15\%$, $\pm 10\%$, $\pm 5\%$, o $\pm 1\%$ de un valor numérico específico o diana. En algunas modalidades de la presente invención, el término “aproximadamente” se utiliza para indicar un límite de incertidumbre menor o igual a $\pm 1\%$, $\pm 0.9\%$, $\pm 0.8\%$, $\pm 0.7\%$, $\pm 0.6\%$, $\pm 0.5\%$, $\pm 0.4\%$, $\pm 0.3\%$, $\pm 0.2\%$, o $\pm 0.1\%$ de un valor numérico específico o diana.

[0029] Como se utiliza en la presente, el término “Mo₂C” o “catalizador a base de Mo₂C” se refiere a un catalizador que comprende o consta esencialmente de una forma de carburo de molibdeno. En algunas modalidades, el catalizador puede comprender o constar esencialmente de Mo₂C o β -Mo₂C, pero otras formas o fases de carburo de molibdeno también pueden ser el componente primario o secundario. Además, los catalizadores basados en Mo₂C pueden incluir catalizador impurificado con metal donde se incluye un metal, tal como un metal de transición, en el catalizador, por ejemplo, Cu, Ni, Pt. Los catalizadores basados en Mo₂C también pueden ser multidimensionales o de múltiples capas.

[0030] El análisis y los ejemplos proporcionados se han presentado con propósitos de ilustración y descripción. No se propone que lo anterior limite los aspectos, modalidades, o configuraciones a la forma o formas divulgadas en la presente. En la Descripción Detallada anterior, por ejemplo, diversas características de los aspectos, modalidades, o configuraciones se agrupan conjuntamente en una o más modalidades, configuraciones o aspectos con el propósito de optimizar la divulgación. Las características de los aspectos, modalidades, o configuraciones, se pueden combinar en aspectos, modalidades, o configuraciones alternativas distintas de aquellas analizadas anteriormente. Este método de divulgación no se debe interpretar como que refleja una intención de que los aspectos, modalidades, o configuraciones requieran más características de las que se citan expresamente en cada reivindicación. En su lugar, como reflejan las siguientes reivindicaciones, los aspectos inventivos yacen en menos de todos los rasgos de una modalidad, configuración, o aspecto individual divulgado anteriormente. En tanto que se han analizado ciertos aspectos de la tecnología convencional para facilitar la divulgación de algunas modalidades de la presente invención, los Solicitantes de ninguna manera renuncian a estos aspectos técnicos, y se contempla que la invención reivindicada puede abarcar uno o más de los aspectos técnicos convencionales analizados en la presente. Por lo tanto, las siguientes reivindicaciones se incorporan por la presente en esta Descripción Detallada, con cada reivindicación que se mantiene por sí sola como un aspecto, modalidad, o configuración separada.

Ejemplo 1 – Hidrodesoxigenación continua de lignina a hidrocarburos aromáticos en el rango de combustible para aviones

[0031] En este ejemplo se describe un proceso sin solvente para el HDO de aceite de lignina de RCF de álamo con rendimientos de carbono casi cuantitativos usando catalizadores de carburo de molibdeno (Mo₂C) abundantes en tierra. Los experimentos de HDO de flujo continuo con alimentaciones de lignina reales en condiciones libres de solvente se realizaron en un reactor de lecho de goteo trifásico hecho a medida. El aceite de lignina de álamo de RCF fue elegido como un sustrato de lignina ilustrativo, con estudios recientes que muestran el potencial para la implementación comercial de RCF en una primera biorrefinería de lignina. El proceso de RCF extrae solvolíticamente y despolimeriza catalíticamente

la lignina de la biomasa completa para producir un aceite aromático oxigenado que consta de ~50% en peso de especies monoméricas y ~50% en peso de dímeros unidos a carbono-carbono y oligómeros más grandes. Por consiguiente, la desoxigenación completa del aceite RCF generaría una mezcla rica en arenos alquilados que varían entre C9 y C20, que es ideal para la mezcla de turbosina.

5 Resultados

[0032] Seguimiento de desoxigenación con catalizadores basados en Mo2C. La complejidad de los componentes de aceite de lignina y sus productos desoxigenados requiere métodos analíticos rigurosos para cerrar los equilibrios de masa exactamente. Por consiguiente, se identificaron y cuantificaron monómeros y dímeros de manera parcial y completamente desoxigenados durante los experimentos de HDO utilizando una alimentación que constaba de 2% en peso de aceite de RCF disuelto en tolueno. Mo2C no soportado se utilizó como el catalizador debido a su capacidad para escindir directamente enlaces C–O en moléculas de oxigenado aromático modelo sin hidrogenar los anillos aromáticos. Aunque Mo2C no se ha estudiado ampliamente para la desoxigenación profunda de aceite de lignina, se planteó la hipótesis de que podría proporcionar una ruta hacia la desoxigenación eficiente de hidrógeno con control sobre la selectividad de producto aromático. La figura 1A resume todos los monómeros derivados de lignina cuantificados por cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID) en este estudio. Este método proporcionó equilibrios molares de monómero de 100% +/- 5% a todos los niveles de conversión parcial investigados. Utilizamos la derivatización de trimetilsililo con GC acoplada con espectrometría de masas (GC-MS) para identificar compuestos diméricos a diferentes niveles de conversión (figura 1B). En general, tanto las especies monoméricas como las diméricas siguieron tendencias de conversión y selectividad similares a aquellas observadas durante HDO de Mo2C en fase de vapor con compuestos de modelo. Los primeros grupos funcionales que experimentan desoxigenación son los grupos γ -hidroxilo (por ejemplo, alcohol dihidroconiferílico, PG-OH), generando guayacol y derivados de siringol. A continuación, la desoxigenación del grupo metoxi (por ejemplo, propilguayacol, PG) produce compuestos fenólicos. Finalmente, los grupos fenólicos (por ejemplo, propilfenol, PP) se escinden para producir alquilbencenos.

[0033] Evaluación de la estabilidad de aceite de lignina sin solvente. En tanto que el aceite de RCF al 2% en peso en tolueno fue un sistema útil para el desarrollo de métodos analíticos, el tolueno sólo disuelve ~70% en peso del aceite de RCF, extrayendo los componentes de bajo peso molecular preferentemente. Por esta razón, se utilizó aceite de RCF puro como materia prima para todos los estudios posteriores. Para estudiar la estabilidad del aceite de RCF sin disolvente a temperaturas elevadas y determinar las temperaturas de operación aceptables para el proceso de HDO, se realizaron experimentos de flujo sin catalizador utilizando condiciones que de otra manera serían susceptibles a la química de HDO. Las temperaturas de reactor de 325, 350 y 375 °C mostraron recuperaciones de masa de aceite de lignina de 98.7 (± 1.2), 98.5 (± 2.0) y 98.6 (± 2.5) % en peso, respectivamente, en tanto que a 400 °C, la recuperación de masa fue de 93.2 (± 0.9) % en peso (figura 2A). PG-OH y PS-OH, que constituyen el 15% en peso de la alimentación de aceite de RCF, fueron los monómeros más sensibles a la temperatura, con recuperaciones combinadas de 90.0, 87.9, 40.2 y 17.8% en peso a 325°C, 350°C, 375°C y 400°C, respectivamente. Adicionalmente, se formó un 5.6% en peso combinado de productos monoméricos reordenados, alquilados, y parcialmente desoxigenados durante el experimento sin catalizador a 400°C. Los

cambios en la distribución de peso molecular del aceite de lignina, caracterizado usando cromatografía de permeación en gel (GPC) y datos de GC-MS de muestras derivatizadas, indicaron que el aumento de la temperatura de 325 a 400 °C disminuyó progresivamente las concentraciones de dímero y promovió la formación de nuevos oligómeros mediante reacciones de condensación (figura 2B).

[0034] Actividad del catalizador de Mo₂C durante HDO de aceite de lignina. A continuación, se evaluó tanto la actividad como la estabilidad del Mo₂C para la HDO continua de aceite de lignina no diluido a temperaturas por debajo de 400 °C para reducir la condensación de lignina perjudicial (figuras 3A-3E). Para evitar los cambios estructurales provocados por la exposición de la fase de carburo al oxígeno molecular, se sintetizó Mo₂C fresco *in situ* a través de la carburización de molibdato de amonio tetrahidrato (AMT) inmediatamente antes del inicio de cada experimento. A 350 °C y una velocidad espacial por hora ponderada (WHSV) de 2.35 g_{lignina}/g_{catalizador}/h, se logró una conversión de oxígeno de monómero de estado estacionario de 65.8 +/- 0.05% en mol con productos monoméricos principales de 50.2% en mol de PP, 13.8% en mol de PB y 11.6% en mol de PB-OMe (figura 3A). A pesar de lograr una desoxigenación estable en estas condiciones, ni duplicar el tiempo de residencia (WHSV = 1.175 h⁻¹), ni reciclar el aceite parcialmente desoxigenado sobre un lecho de catalizador fresco a 350 °C dio por resultado una desoxigenación de monómero completa. Se requirieron temperaturas más altas para activar los enlaces aril-OH, con 375 °C y una WHSV=2.35 h⁻¹ logrando una remoción de 48.5% de grupos fenólicos. La figura 3B y la figura 3C muestran el efecto de la temperatura en la estabilidad de catalizador. Los datos transitorios recopilados a 300 y 325°C de 2.5 a 6 h en la corriente mostraron perfiles de desactivación constantes con una disminución en la conversión de oxígeno de monómero de 58 a 52% en mol para 325°C y de 32 a 22% en mol para 300°C. Aunque se han utilizado temperaturas tan bajas como 150° C para desoxigenar el anisol y 280° C para lograr la desoxigenación casi completa de las mezclas fenólicas de modelo a productos aromáticos en estado estacionario con Mo₂C, los datos indican que se necesitan temperaturas de 350° C y 375° C para la remoción estable de los grupos metoxi y fenólicos en el aceite de lignina puro, respectivamente. Estos resultados sobre la actividad y la estabilidad se asemejan al rendimiento de MoO₃ durante HDO. Aunque el análisis de PXRD del catalizador después de la reacción no muestra oxidación a granel a MoO₃, las técnicas *in situ* han demostrado que la superficie de Mo₂C se oxida durante la reacción con compuestos oxigenados. Esto explica potencialmente por qué el trabajo previo en HDO de alimentaciones de lignina real ricas en oxígeno con Mo₂C no logró una desoxigenación completa y destaca la dificultad de traducir los resultados de los sistemas modelo a materias primas de biomasa.

[0035] Lograr una desoxigenación profunda a hidrocarburos aromáticos. Conjuntamente, la estabilidad de aceite de lignina (figuras 2A-2B) y actividad de catalizador (figuras 3A-3E) revelaron una compensación importante en la HDO de aceite de lignina: las bajas temperaturas dan por resultado la desactivación del catalizador, pero logran altos equilibrios de carbono al conservar los oligómeros, en tanto que las altas temperaturas son necesarias para mantener la actividad del catalizador y lograr una desoxigenación completa, pero dan por resultado la pérdida de dímeros a través de la condensación. Se evaluaron dos rutas para generar productos de petróleo profundamente desoxigenados: i) incrementar la temperatura y el tiempo de residencia en una pasada individual a 400 °C y WHSV = 1.175 h⁻¹ y ii) operar en un modo de dos pasadas en donde se realiza una ejecución de HDO inicial a una temperatura intermedia para generar una mezcla

de monómeros y oligómeros parcialmente desoxigenados que es más resistente a reacciones de condensación posteriores, seguido por una segunda pasada a una temperatura más alta para lograr una desoxigenación completa. Para los experimentos de dos pasadas, los productos de primera pasada se recolectaron a 325 °C, 350 °C o 375 °C, cada uno sobre un lecho de catalizador fresco. A continuación, estos productos se desoxigenaron a 375 °C en una segunda ejecución con un lecho de catalizador fresco. La figura 4A resume el contenido de carbono, hidrógeno, y oxígeno de cada aceite escalado por la recuperación de masa de cada pasada junto con la recuperación de carbono general. Después de la primera pasada a 400 °C, 375 °C, 350 °C y 325 °C, permaneció 0.7, 8.0, 11.7, 15.8% en peso de oxígeno, respectivamente. Esto se redujo a 1.0, 2.1 y 1.2% en peso para 375-375 °C, 350-375 °C y 325-

[0036] 375°C, respectivamente. La desoxigenación casi completa de los productos se confirmó con espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de coherencia cuántica única heteronuclear (HSQC) y derivatización + GC-MS. Las distribuciones de producto de monómero final fueron similares en todos los casos, con valores de selectividad de propilbenceno de aproximadamente 78% en mol. Los productos de dímero fueron más sensibles a la temperatura, mostrando un contenido de dímero de 8.9, 9.5, 11.9 y 14.2% en peso para temperaturas de primera pasada de 400° C, 375° C, 350° C y 325° C, respectivamente, como se determina por análisis cuantitativo de GCxGC (figura 4B). Esta tendencia en la recuperación de dímeros se respaldó por destilación simulada (figura 4C) y técnicas de cromatografía adicionales.

[0037] La operación de dos pasadas con 350 °C seguida por 375 °C logró un equilibrio óptimo para la estabilidad de catalizador y la producción de productos aromáticos en el rango de combustible para aviones. De hecho, 350° C fue la temperatura óptima para mantener la actividad de catalizador estable en la desoxigenación parcial en la primera pasada (contenido de oxígeno de producto total de 11.7%), en tanto que las temperaturas más altas de 375° C y 400° C dieron por resultado una pérdida elevada de dímeros aromáticos. La figura 4D resume el proceso general óptimo, donde se obtuvo una reducción en el contenido de oxígeno total de 26.3% en mol a 2.1% en mol (95.7% de conversión), con una recuperación de 73.1% en mol de C sin precedentes (86% de la teórica con base en la remoción de grupos metoxi) y 87.5% de selectividad de monómero hacia hidrocarburos aromáticos. Como referencia, los reportes recientes han mostrado rendimientos entre 10-30% en peso y 30-50% en peso mediante procesos de uno y dos pasos, respectivamente, en tanto que la recuperación de masa del proceso es consistentemente entre 50-60% en peso en tanto que se logran niveles más altos de desoxigenación que aquellos estudios analizados. La cuantificación de GCxGC determinó un contenido final de dímero aromático (C14- C20) de 11.9% en peso y contenido de monómero aromático (C9-C12) de 56% en peso, sumando 67.9% en peso de productos aromáticos en el rango de combustible para aviones en el aceite final.

Análisis, recomendaciones y conclusiones

[0038] El ejemplo proporcionado demuestra que la estabilidad de lignina es una restricción clave en condiciones de HDO habituales, y que la HDO de dos pasadas, con la primera pasada utilizada para la estabilización mediante la conversión parcial y la segunda pasada para la desoxigenación profunda, es una estrategia viable para la mejora de lignina con alta economía atómica. Esta estrategia podría ser ampliamente aplicable a otras materias primas de lignina. Además, las reacciones de HDO con Mo2C escindieron selectivamente enlaces C-O en tanto que dejaban intacta la estructura de C-C

de sustrato de lignina. Además de minimizar el consumo de hidrógeno, esta selectividad indica que la distribución de los productos de HDO se podría ajustar al modificar la materia prima de lignina misma. Por ejemplo, se podría utilizar un sustrato de lignina con una mayor fracción de componentes diméricos para incrementar la fracción aromática de C14-C20 en el producto desoxigenado resultante. Además, la estructura principal de carbono de la fracción de dímero y oligómero retiene suficiente funcionalidad química durante la reacción para diferenciar entre tipos de enlaces entre unidades de lignina que se sintetizan *in planta* (por ejemplo, β -1 versus β -5), proporcionando una oportunidad analítica para rastrear cuantitativamente las distribuciones de enlaces de lignina.

[0039] Este ejemplo motiva el desarrollo de catalizadores que pueden lograr HDO estable de materias primas de lignina reales a bajas temperaturas. En particular, el comportamiento del catalizador bajo reacción con aceite de lignina puro fue claramente diferente de los estudios de compuesto modelo en fase de vapor reportados hasta la fecha. Además, en tanto que la literatura existente contiene un marco fundamental sólido a partir del cual comprender el impacto de la oxidación superficial de Mo2C controlada en la reactividad de compuesto de modelo, los parámetros que determinan el grado de oxidación de catalizador en condiciones de reacción con alimentaciones de lignina reales no se han mapeado y no se comprenden bien. Comprender los factores que impulsan la desactivación de superficie de catalizador en condiciones de reacción con materias primas reales puede permitir el diseño racional del catalizador o soluciones de ingeniería de reacción para mitigar la desactivación de catalizador y permitir temperaturas de operación más bajas. En conjunto, realizar experimentos en un reactor de lecho percolador para generar datos de HDO continua y en estado estacionario utilizando una materia prima de lignina real, junto con análisis rigurosos para rastrear los equilibrios de carbono y los componentes individuales, fue esencial para comprender las limitaciones de este sistema complejo.

[0040] Los productos aromáticos desoxigenados que resultan de este proceso podrían mezclarse directamente con los SAF comerciales existentes (que constan principalmente de iso y n-alcanos), superando potencialmente la pared de mezcla del 50% existente al proporcionar los componentes aromáticos necesarios para incrementar tanto la densidad de combustible como la compatibilidad elastomérica. Alternativamente, se podrían implementar reacciones posteriores de hidrogenación, apertura de anillo y/o pirólisis catalítica a presión en atmósfera de hidrógeno para convertir una fracción de los aromáticos derivados de lignina en otros compuestos parafínicos (que incluyen naftenos e iso/n-alcanos), generando de esta manera un SAF completamente derivado de lignina.

[0041] Finalmente, proponemos potencialmente mezclar materias primas (en lugar de productos desoxigenados) para lograr las relaciones aromáticas/alifáticas deseadas, seguidas por la desoxigenación posterior sobre Mo2C para generar directamente un SAF de caída completa. Los análisis tecnoeconómicos en curso y las evaluaciones de ciclo de vida se dirigen a identificar áreas críticas para un mayor desarrollo e integración de nuestro producto en una combinación de SAF de 100%.

Materiales y Métodos

[0042] Generación de aceite de lignina de RCF. Se cargaron 60 g de álamo (molido y tamizado a <2 mm), 12 g de 5% en peso de rutenio sobre carbono (Sigma-Aldrich^{MR}) y 400 mL de metanol (grado reactivo ACS, Macron Fine Chemicals) en un reactor discontinuo de 1 L (Parr instrument company^{MR}, Serie 4525HP). El reactor se selló, se enjuagó 3 veces y se

presurizó a 3,000 kPa (30 bar) con H₂ (UHP, Airgas^{MR}). Durante la reacción, la mezcla se agitó a 700 rpm con un impulsor elevado. La temperatura se monitoreó utilizando un termopar interno y el horno, la velocidad de agitación, y el agua de enfriamiento se controlaron con un controlador de instrumento Parr^{MR} (serie 4848). La temperatura se elevó de 25 °C a 225 °C durante 1.5 h, entonces se mantuvo a 225 °C durante 3 h antes de enfriarse rápidamente a 25 °C mediante agua de enfriamiento. La carga de catalizador, la presión de hidrógeno y el tiempo de reacción se optimizaron para lograr la conversión completa de enlaces de éter, asegurando que no se produjeran monómeros adicionales durante HDO para permitir el cierre de moles de monómero.

[0043] Después de la reacción, la fracción de lignina se aisló por filtración al vacío a través de un filtro de cerámica de 4 µm. Los sólidos se enjuagaron dos veces con metanol y el solvente se removió bajo vacío. El aceite resultante se purificó para remover cualquier azúcar o ácido que se extrajo de la biomasa durante RCF con una extracción de diclorometano (DCM)/agua, comenzando con 30 mL de DCM (grado Laboratory-plus, Honeywell^{MR}) y 30 mL de agua (Milli-Q^{MR}) y posteriormente enjuagar la fase acuosa dos veces con 15 mL de DCM. El DCM se removió de la fase orgánica bajo vacío, con una remoción preliminar a 100 torr por evaporación giratoria seguida por una evacuación secundaria de 0.1 mTorr en una línea de Schlenk con agitación magnética a 250 rpm. En general, este proceso obtuvo ~9 g de aceite de lignina de RCF purificado de un experimento individual de RCF de álamo de 60 g.

[0044] Síntesis de catalizador. Se tamizó AMT (grado de reactivo ACS, Sigma-Aldrich^{MR}) entre malla 60-100 y se cargó una cantidad apropiada para lograr la cantidad deseada de Mo₂C en el reactor de lecho de goteo (ver procedimiento de carga). El reactor entonces se calentó de 25 °C a 700 °C durante 3.5 h y se mantuvo a 700 °C durante 3 h. El gas de hidrógeno se hizo fluir a 55 mL/min durante la duración de la síntesis, y el metano (UHP, Airgas) se hizo fluir a 15 mL/min durante las primeras 6 h, lo que permitió un paso de depuración de 0.5 h con gas de hidrógeno puro a 700 °C. El reactor se enfrió entonces y se dejó sellado bajo flujo de gas de hidrógeno antes de la reacción.

[0045] Diseño de reactor de lecho de goteo. Las reacciones se realizaron en un reactor de lecho de goteo personalizado. Un tubo de reactor de Hastelloy de 53.34 cm (21 pulgadas) de largo, 0.635 cm (¼ pulgadas) de diámetro exterior se calentó en un horno dividido de zona individual, aislado, montado verticalmente (Applied Test Systems^{MR} Serie 3210) con bloques de acero (mecanizados para llenar el espacio vacío en el horno) para asegurar la transferencia de calor adecuada y mantener la operación isotérmica. Se utilizó un termopar de tipo K ranurado para ponerse en contacto con el exterior del tubo de reactor para medir la temperatura, en tanto que se utilizó otro termopar en el centro del horno y ponerse en contacto con el exterior de los bloques de acero para regular la temperatura con un controlador de temperatura de PID (Digi-sense^{MR} TC9500). Las velocidades de flujo de gas se controlaron usando controladores de flujo de masa (Brooks^{MR} SLA5850S1BAB1B2A1) y el líquido se bombeó usando una bomba de jeringa Teledyne^{MR} Isco (Modelo 500D). Se alimentó líquido a la parte superior del reactor a través de un tubo de acero inoxidable OD 316 de 0.15875 cm (1/16 pulgada) que se extendió hasta el inicio de la zona de calentamiento. Se alimentó gas a la parte superior del reactor mediante tubería de acero inoxidable 316 de 0.64 cm (1/4 pulgada) y se hizo fluir en corriente paralela con líquido en la dirección de flujo descendente a través del lecho de catalizador envasado. Las muestras líquidas se recolectaron a temperatura ambiente en un separador de gas/líquido (Jerguson Gage & Valve Co. ^{MR}). El gas fluyó desde la parte superior del separador de

gas/líquido y a través de un regulador de contrapresión de diafragma (Equilibar^{MR} H3P1SNN8-NSBP1500T100G20KK), que mantuvo la presión de sistema general. Una línea de relleno de nitrógeno permitió el mantenimiento de presión de sistema durante el muestreo a través de una válvula de aguja (Swagelok^{MR}).

[0046] Procedimiento de envasado de reactor. Se colocó un tapón de lana de cuarzo (Technical Glass Products Inc.^{MR})

5 en la parte inferior del tubo de reactor, seguido por 24.765 cm (9.75 pulgadas) de chips de cuarzo (dióxido de silicio fundido (granular), Sigma-Aldrich^{MR}), llenando desde la parte inferior del reactor hasta el centro de la zona de calentamiento del horno. Entonces se cargó un tapón de lana de cuarzo, seguido por el lecho de catalizador, seguido por otro tapón de lana de cuarzo. Para experimentos de aceite de lignina puro, el lecho comprendió catalizador puro solamente. Para 2% en peso de aceite de lignina en experimentos de tolueno, el catalizador se diluyó a 1 g usando polvo de carburo de silicio de grano
10 120 ($\geq 98.0\%$, Alfa Aesar^{MR}). Finalmente, se adicionaron chips de cuarzo hasta 2.54 cm (1 pulgada) por debajo del nivel del tubo de goteo en la parte superior del reactor.

[0047] Preparación de alimentación. El aceite de lignina puro se usó directamente después del procedimiento descrito anteriormente para generar aceite de RCF, combinando el aceite generado a partir de 5-10 reacciones por lotes para generar 45-90 g de aceite de alimentación. El aceite de lignina reciclado se preparó al combinar las muestras de
15 experimentos previos después de remover suficiente muestra para el análisis. La fase de fracción de agua se separó del aceite de lignina parcialmente desoxigenado y se removió con una pipeta. El aceite de lignina diluido al 2% en peso en tolueno se preparó por la adición de aceite de lignina al 2% en peso, decano al 0.2% en peso ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich^{MR}) y tolueno al 97.8% en peso (≥ 99.8 , VWR Chemicals^{MR} BDH) a un recipiente de vidrio grande. Entonces se agitó vigorosamente, se sometió a tratamiento con ultrasonido durante 20 minutos y se dejó durante la noche para equilibrarse.

20 Para remover el aceite de lignina no disuelto suspendido e impedir la obstrucción, el aceite de lignina turbio en tolueno se centrifugó a 8,000 rpm durante 5 minutos. El líquido resultante se decantó y se utilizó para la reacción.

[0048] Ejecución de una reacción. Después de la síntesis del catalizador, el reactor se enfrió a temperatura ambiente a presión atmosférica bajo flujo de hidrógeno a 55 mL/min. Los bloques de transferencia de calor de acero se colocaron en el horno y el reactor se presurizó lentamente por relleno de nitrógeno a la presión de reacción de 6,205.28 kPa (900
25 lb/plg²). La velocidad de flujo de hidrógeno se ajustó a 30 mL/min para los reactivos disueltos en tolueno o 90 mL/min para el aceite de lignina puro. El reactor se revisó por fugas y se calentó. Para los reactivos disueltos en tolueno, la alimentación se hizo fluir a 2 mL/min durante el calentamiento para humedecer previamente el lecho de catalizador, y la velocidad de flujo se redujo a la velocidad de flujo de reacción una vez que el horno alcanzó la temperatura. El colector de líquido se drenó cuando el horno alcanzó 200°C, y se tomaron muestras cuando el horno alcanzó 250°C y 300°C. Las muestras se
30 tomaron cada 40 minutos durante la duración del experimento. Para experimentos de aceite de lignina puro, el reactor se calentó a la temperatura de reacción en tanto que fluía tolueno puro a 1 mL/min. Una vez que el reactor alcanzó la temperatura, la alimentación de líquido se cambió a aceite de lignina puro que fluye a 0.1 o 0.05 mL/min. Las muestras se tomaron cada 30 o 60 min.

[0049] Tratamiento y análisis de muestras. Cada muestra se recolectó en un frasco pesado previamente, lo que permitió
35 la medición de masa de muestra después del experimento. Para preparar muestras de aceite de lignina puro para

cromatografía de gases con análisis de detección de ionización de flama (GC-FID), se disolvieron 30 µL de aceite en 2 mL de acetona que contenía 2 mg/mL de 1,3,5-tri-ter-butilbenceno ($\geq 98.0\%$, TCI^{MR}), midiendo el peso del aceite y la solución de acetona para mejorar la exactitud. Las muestras de experimentos con reactivo disuelto en tolueno se pesaron e inyectaron en GC-FID sin procedimiento de tratamiento adicional, usando el estándar interno de decano contenido. Para preparar las muestras para el análisis de RMN, se disolvieron 100 mg de aceite en 500 µL de acetona-d₆ ($\geq 99\%$ de átomos de D, Acros Organics^{MR}).

[0050] Cuantificación de monómeros con GC-FID. Un automuestreador Agilent Technologies^{MR} 7693 inyectó un volumen de 1 µL de cada muestra preparada en un sistema de GC Agilent^{MR} 7890A. El método de GC utilizó una relación de división de 10:1, una temperatura de entrada de 280 °C y una tasa de rampa de 10 °C/min de 50 °C a 280 °C seguido por un mantenimiento de 10 minutos a 280 °C durante un tiempo de ejecución total de 29 min. El GC se equipó con una columna Agilent Technologies^{MR} HP-5MS de 30 m x 250 µm x 0.25 µm y se utilizó un detector de ionización de flama (FID) para cuantificar los productos.

[0051] El GC-FID se calibró con metilciclohexano ($\geq 99.0\%$, TCI)^{MR}, tolueno ($\geq 99.8\%$, VWR Chemicals^{MR} BDH), propilciclohexano ($\geq 98.0\%$, TCI), propilbenceno ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich^{MR}), 4-propiltolueno ($\geq 99.0\%$, TCI)^{MR}, p-propilanisol ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich^{MR}), 4-propilfenol ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich^{MR}), 2-metoxi-4-propilfenol (propilguaiacol) ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich^{MR}), isoeugenol ($\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich^{MR}), 4-alil-2,6-dimetoxifenol ($\geq 95.0\%$, Sigma-Aldrich^{MR}) y alcohol dihidroconiferílico (sintetizado internamente). Se generaron factores de respuesta relativa (RF) para cada uno de estos compuestos con relación a decano (para experimentos realizados en tolueno con decano como un estándar interno) y 1,3,5-tri-ter-butilbenceno (para experimentos de aceite de lignina puro). Además, el decano se calibró con un factor de respuesta relativo a 1,3,5-tri-ter-butilbenceno para permitir la cuantificación exacta de decano en el aceite de lignina en alimentaciones de tolueno. Los RF se calcularon al ajustar la línea de fracción de masa relativa versus la relación de área del compuesto de interés con respecto al estándar. Los factores de ajuste se utilizaron para generar RF aproximados para productos que no estaban disponibles comercialmente. Para cada muestra, se integraron las áreas de picos que corresponden a productos conocidos. La relación del área de pico de compuesto y el área de pico estándar se calculó y multiplicó por el RF y la fracción de masa del estándar para obtener la fracción de masa del compuesto. Las fracciones de masa se usaron entonces para cálculos posteriores de equilibrio molar, conversión, rendimiento, etc.

[0052] Cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS). El análisis se realizó utilizando un sistema de GC Agilent Technologies^{MR} 7820A equipado con una columna HP-5MS Ultra Inerte de 30 m x 250 µm x 0.25 µm y un detector de MS de un cuadrupolo individual Agilent^{MR} 5977B. Los compuestos monoméricos en la alimentación y el producto se identificaron inyectando muestras idénticas en un GC-FID y un GC-MS usando la misma columna y método. Los productos se identificaron utilizando los patrones de fragmentación en GC-MS y se combinaron con el mismo tiempo de retención observado en GC-FID.

[0053] Los dímeros se analizaron utilizando derivatización seguida por GC-MS, similar al método publicado anteriormente. Las muestras de aceite de lignina libre de solvente se disolvieron en tetrahidrofurano (grado de HPLC, VWR Chemicals^{MR} BDH) (THF) en una concentración de 10 mg/mL. La reacción de derivatización se realizó al combinar

600 μL de 10 mg/mL de solución de aceite de lignina, 50 μL de piridina y 100 μL de agente de sililación [N,O-Bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) con trimetilclorosilano (TMS) al 1% (Sigma-Aldrich^{MR})], entonces al calentar durante 20 min a 50°C. BSTFA reacciona fácilmente con agua, por lo que se ordenó en ampollas de 1 mL y se usó inmediatamente después de abrirse.

5 **[0054]** Para el análisis, se inyectaron manualmente muestras de 1 μL en el GC-MS. El método utilizó una relación de división de 10:1, un flujo de división de 12 mL/min y una temperatura de entrada de 280 °C. El horno se programó para incrementar de 150 °C a 300 °C a una tasa de 5 °C/min y se mantuvo a 300 °C durante 18 min durante un tiempo de ejecución total de 49 min. Los espectros de GC-MS se analizaron por comparación con estructuras de dímeros publicadas y por predicción de estructuras que pueden estar presentes y comparándolas con espectros de MS desconocidos.

10 **[0055]** Cromatografía de permeación en gel (GPC). La cromatografía de permeación en gel se realizó siguiendo un procedimiento similar a los métodos publicados anteriormente. Las muestras de aceite libre de solvente se prepararon para cromatografía de permeación en gel por disolución en THF en una concentración de 2 mg/mL (grado de HPLC, VWR Chemicals^{MR} BDH) y filtración usando un filtro de jeringa de PTFE de 0.2 μm . Se inyectaron 20 μL de cada muestra utilizando un automuestreador de serie Hewlett Packard 1100. Se utilizó THF como solvente portador a una velocidad de
15 flujo de 0.3 mL/min. Tres columnas de GPC Agilent de PLgel de 5 μm (10^4 Å, 10^3 Å y 50 Å) se arreglaron en serie en orden de tamaño de poro decreciente. Las columnas se mantuvieron a una temperatura constante de 26 °C, y el sistema funcionó a una presión de aproximadamente 3,000 kPa (30 bar) (en función de la velocidad de flujo, la elección de columna, y la temperatura). Se utilizó un detector de matriz de diodos de UV a una longitud de onda de 280 nm con una longitud de onda de referencia de 360 nm y una ranura de 4 nm para analizar los eluyentes.

20 **[0056]** Espectroscopia de RMN. Los espectros de RMN se adquirieron en un Bruker^{MR} Advance neo 400 MHz equipado con una SmartProbe de observación de banda ancha (BBFO) de 5 mm, y el procesamiento espectral utilizó el software TopSpin^{MR} 4.0.8 (Windows) de Bruker. Los picos de solvente central (acetona-*d*6) se utilizaron como las referencias internas ($\delta\text{C}/\delta\text{H}$: 29.84/2.05 ppm). Las implementaciones Bruker^{MR} estándar del conjunto tradicional de experimentos de RMN 1D y 2D [seleccionados por gradiente y detectados por ^1H ; por ejemplo, ^1H - ^{13}C HSQC] se utilizaron para la
25 elucidación estructural y la autenticación de asignación para monómeros y oligómeros. El procesamiento utilizó apodización gaussiana emparejada habitual en F2 (LB = -0.1; GB = 0.001) y apodización de campana de coseno cuadrada en F1.

[0057] Análisis Cuantitativo de GCxGC TOF-FID. La caracterización detallada de los productos de hidrocarburos desoxigenados se realizó por cromatografía de gases bidimensional integral con espectrometría de masas de tiempo de
30 vuelo simultánea y detección de ionización de flama (GCxGC TOF-FID). Las muestras se prepararon para el análisis por dilución (1:10 gravimétricamente en acetona). El análisis se realizó utilizando un sistema LECO Pegasus^{MR} 4D (LECO Corp^{MR}) equipado con un modulador térmico enfriado por nitrógeno líquido y un divisor de flujo posterior a la columna. La columna primaria fue una Rtx-17sil, 20 m x 180 μm x 0.18 μm y la columna secundaria fue una ZB-5HT, 1.0 m x 180 μm x 0.18 μm . El método utilizó una inyección de 1.0 μL , relación de división 100:1 y temperatura de inyector de 300 °C. El
35 horno primario se mantuvo a 35 °C durante 5 minutos antes de la rampa de 3 °C/min a 125 °C, la rampa de 10 °C/min a

350 °C y se mantuvo durante 1 min. El horno secundario tenía una compensación de 40 °C con respecto al primario y el modulador tenía una compensación de 15 °C con respecto al secundario. El período de modulador se ajustó a 8 segundos, con 1 s de pulso caliente y 3 s de pulso frío desde el inicio de la ejecución hasta 800 s, seguido por 2 s de pulso caliente y 2 s de pulso frío hasta el final de la ejecución. La línea de transferencia al espectrómetro de masas y FID se mantuvieron a 350 °C. El intervalo de masa de TOF fue m/z 29-600, con una tasa de adquisición de 200 espectros/s y un retardo de solvente de 70 s. Los flujos de FID se ajustaron a 40 mL/min de H₂, flujo de aire de 300 mL/min y flujo de N₂ de 25 mL/min. Los compuestos se identificaron utilizando la coincidencia de bibliotecas y la utilización de regiones de tiempo de retención en cromatogramas 2D utilizando el software LECO ChromaTof^{MR}. La señal de FID se calibró utilizando una serie de compuestos representativos para establecer la linealidad y la exactitud. Todas las calibraciones lineales dieron por resultado $R^2 \geq 0.995$. Los compuestos se cuantificaron a partir de sus factores de respuesta teóricos calculados mediante números de carbono efectivos.

[0058] Análisis cualitativo de GCxGC FID/MS. La caracterización cualitativa de los productos desoxigenados se realizó utilizando cromatografía de gases bidimensional con detección de ionización de flama acoplada y espectrometría de masas (GCxGC FID/MS). Este análisis se realizó utilizando un 7890A GC Agilent^{MR} con un MSD XL Inerte 5975C Agilent. El sistema estaba equipado con un modulador térmico enfriado por enfriador (PolyScience^{MR} P10N4A101B) (Zoex ZX10711). Las muestras se inyectaron puras después de la reacción. El análisis de datos se completó utilizando el paquete de software Canvas^{MR} v4.

[0059] La columna primaria utilizada fue una Rxi-5HT, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, en tanto que la columna secundaria utilizada fue una BPX50, 2 m x 0.15 mm x 0.25 µm. El método utilizó una relación de división de 50:1, una inyección de 5 µL y una temperatura de inyector de 350 °C. El horno primario se mantuvo a 45 °C durante 1 minuto seguido por una rampa a 300 °C a 3 °C/min. Esta temperatura entonces se mantuvo durante 5 minutos. La columna secundaria se desplazó de la primaria en 25 °C, en tanto que el modulador térmico se desplazó de la secundaria en 5 °C. El modulador utilizó un período de 16 segundos con una duración de chorro caliente de 375 ms. La línea de transferencia a la MS se mantuvo a 250 °C. El intervalo de masa se ajustó a 40-550 m/z , con una tasa de adquisición de 50 espectros/s y sin retardo de solvente. El detector FID se mantuvo a 300 °C con un flujo de H₂ de 30 mL/min, un flujo de aire de 400 mL/min.

[0060] Método de análisis de carbono total, hidrógeno y oxígeno (CHO). El carbono total y el hidrógeno se determinaron por combustión utilizando un analizador elemental Serie CHN628 LECO^{MR} (LECO^{MR} Corp). El contenido de oxígeno se calculó por diferencia.

[0061] Destilación simulada. Debido al volumen de muestra limitado, las temperaturas de destilación se determinaron por destilación simulada en lugar de destilación física (es decir, ASTM D86). Las distribuciones de intervalo de ebullición de aceites desoxigenados se midieron por destilación simulada siguiendo el método de ASTM D2887-19. Se utilizó un GC 7890A Agilent^{MR} equipado con entrada de columna de enfriamiento y FID. Los ajustes de método se utilizaron como se encuentra en tabla 1 de ASTM D2887 para una columna tubular abierta (opción 7). La columna utilizada fue una MXT-1HT, 10 m x 530 µm x 2,65 µm (Restek Corp^{MR}). Las muestras se diluyeron 1:10 en volumen en disulfuro de carbono para el análisis. Se inyectó un volumen de inyección de 0.1 µL sobre la columna analítica. Las calibraciones del punto de

ebullición se realizaron utilizando estándares preparados comprados de Sigma-Aldrich^{MR} (Parte # 500658) y la exactitud se verificó con gasóleo de referencia estándar como se describe en D2887. El análisis de datos se realizó utilizando sistemas de separación SimDis Expert^{MR} 9.

[0062] Equilibrio de masa en experimento de HDO de lignina pura. Para calcular un equilibrio de masa, se realizó un experimento de aceite de lignina puro de una pasada individual en el que se acumuló una muestra de estado estacionario durante 3 horas. La muestra de ~18 mL se recolectó en un matraz pesado previamente. La muestra total se pesó, entonces se usó una pipeta para remover la fase acuosa. La fase orgánica restante se pesó y caracterizó. La velocidad de flujo de masa de la alimentación de aceite de lignina se midió por triplicado al pesar el aceite recolectado durante 4 minutos a la velocidad de flujo experimental directamente a la salida de la bomba ISCO. La velocidad de flujo de masa se multiplicó por el tiempo de recolección de estado estacionario para obtener la masa de alimentación. La masa de alimentación y la masa de aceite en estado estacionario se multiplicaron por el porcentaje de masa de carbono de cada muestra para obtener la recuperación de masa de carbono.

[0063] Procedimiento de análisis de composición de sólidos. El análisis de composición de las muestras de álamo se realizó con base en las directrices publicadas de NREL. El álamo utilizado fue un material de referencia del Laboratorio Nacional de Idaho, (Fuente: Condado de Morrow, Oregon, Cosechado: 2013, Clon Híbrido: *Populus deltoides* x *Populus nigra*, clon OP-367). Las muestras se extrajeron primero con un flujo de alta presión y temperatura a través de un enjuague acuoso seguido por un enjuague de etanol. La biomasa se trató entonces con ácido sulfúrico al 72% en peso durante 1 h a 30 °C con mezcla. La suspensión espesa entonces se diluyó con agua a 4% en peso de ácido sulfúrico y se calentó en un autoclave durante 1 h a 121 °C. El contenido de lignina de Klason se determinó gravimétricamente al filtrar el residuo insoluble en ácido de la suspensión espesa acuosa acidificada. La lignina de Klason se quemó para determinar el contenido de cenizas en la biomasa. La lignina soluble en ácido se cuantificó por espectroscopía de UV/Vis (espectrofotómetro Thermo Scientific Nanodrop^{MR} 8000). Las mediciones de absorbancia de lignina se realizaron a 240 nm y se cuantificaron con un coeficiente de extinción de 2.5. El contenido de azúcar se determinó por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, HPLC 1100 Agilent^{MR}) usando un detector de índice de refracción (RI) mantenido a 55 °C. Se utilizó una columna SP0810 de azúcar Shodex^{MR} equipada con una columna de protección para el análisis a 85 °C con una velocidad de flujo de 0.6 mL/min de agua de grado de HPLC como la fase móvil.

[0064] Caracterización de catalizador con difracción de rayos X en polvo. La difracción de rayos X en polvo (PXRD) se realizó en un difractómetro D8 Bruker^{MR} usando radiación de Cu K α , un tamaño de paso de 0.02°, y un tiempo de paso de 0.2 s.

Ejemplo 2 – Comparación de materias primas de forraje de álamo, pino y maíz

[0065] La comparación de diversas materias primas de lignina se proporciona en las figuras 8-12. La figura 7 proporciona ejemplos de monómeros que corresponden a cicloalcanos y aromáticos en el rango de combustible para aviones que se pueden generar por los métodos proporcionados en la presente.

[0066] La invención descrita se puede entender además por los siguientes ejemplos no limitantes:

[0067] **Ejemplo 1.** Un método que comprende:

proporcionar un reactivo que comprende lignina e hidrógeno;

desoxigenar parcialmente el reactivo en la presencia de un primer catalizador a una primera temperatura, generando de esta manera un compuesto intermedio;

desoxigenar el compuesto intermedio en la presencia de un segundo catalizador a una segunda temperatura, generando de esta manera un producto que comprende hidrocarburos aromáticos.

[0068] Ejemplo 2. El método del ejemplo 1, en donde la segunda temperatura es mayor que la primera temperatura.

[0069] Ejemplo 3. El método del ejemplo 1 o 2, en donde el reactivo comprende más de 50% de aceite de lignina.

[0070] Ejemplo 4. El método de cualquiera de los ejemplos 1-3, en donde el reactivo comprende más de 99% de aceite de lignina.

[0071] Ejemplo 5. El método de cualquiera de los ejemplos 1-4, en donde el reactivo **no** comprende un solvente.

[0072] Ejemplo 6. El método de cualquiera de los ejemplos 1-5, en donde la primera temperatura se selecciona del intervalo de 250 °C a 450 °C.

[0073] Ejemplo 7. El método de cualquiera de los ejemplos 1-6, en donde la segunda temperatura se selecciona del intervalo de 275 °C a 475 °C.

[0074] Ejemplo 8. El método de cualquiera de los ejemplos 1-7, en donde el primer catalizador, el segundo catalizador o ambos comprenden Mo₂C.

[0075] Ejemplo 9. El método de cualquiera de los ejemplos 1-8, en donde el primer catalizador y el segundo catalizador son el mismo.

[0076] Ejemplo 10. El método de cualquiera de los ejemplos 1-9, en donde los pasos de desoxigenación parcial y desoxigenación se realizan cada una de manera continua.

[0077] Ejemplo 11. El método de los ejemplos 1-10, en donde los pasos de desoxigenación parcial y desoxigenación son parte de un proceso continuo.

[0078] Ejemplo 12. El método de cualquiera de los ejemplos 1-11, en donde el producto es combustible de aviación o marino sostenible.

[0079] Ejemplo 13. El método de cualquiera de los ejemplos 1-12, en donde el producto comprende una fracción molar de oxígeno menor que o igual a 5%.

[0080] Ejemplo 14. Un reactor que comprende:

una primera zona de reacción que comprende un primer catalizador a una primera temperatura;

una segunda zona de reacción que comprende un segundo catalizador a una segunda temperatura;

donde en el reactor es capaz de realizar la hidrodesoxigenación de la lignina para generar productos aromáticos.

[0081] Ejemplo 15. El reactor del ejemplo 14, en donde la segunda temperatura es mayor que la primera temperatura.

[0082] Ejemplo 16. El reactor del ejemplo 14 o 15, en donde el reactor es un reactor de lecho de goteo.

[0083] Ejemplo 17. El reactor de cualquiera de los ejemplos 14-16, en donde el primer catalizador, el segundo catalizador o ambos comprenden Mo₂C.

[0084] Ejemplo 18. El reactor de cualquiera de los ejemplos 14-17, en donde el reactor es capaz de generar productos aromáticos con flujo continuo.

[0085] Ejemplo 19. Un catalizador que comprende Mo_2C , en donde el catalizador es capaz de convertir lignina en compuestos aromáticos a un rendimiento mayor que o igual a 80%.

5 **[0086]** Los términos y expresiones que se han empleado en la presente se usan como término de descripción y no de limitación, y no existe intención en el uso de estos términos y expresiones para excluir cualquiera de los equivalentes de las características mostradas o descritas o porciones de las mismas, pero se reconoce que varias modificaciones son posibles dentro del alcance de la invención reivindicada. Por lo tanto, se debe entender que aunque la presente invención se ha divulgado específicamente por modalidades preferidas, las modalidades ejemplares y las características opcionales, 10 los expertos en la técnica pueden recurrir a la modificación y variación de los conceptos divulgados en la presente, y que estas modificaciones y variaciones se consideran dentro del alcance de esta invención como se define por las reivindicaciones anexas. Las modalidades específicas proporcionadas en la presente son ejemplos de modalidades útiles de la presente invención y será evidente para un experto en la técnica que la presente invención se puede llevar a cabo utilizando una gran cantidad de variaciones de los dispositivos, componentes de dispositivo, pasos de métodos 15 establecidos en la presente descripción. Como será obvio para un experto en la técnica, los métodos y dispositivos útiles para los presentes métodos pueden incluir una gran cantidad de elementos y pasos de composición y procesamiento opcionales.

[0087] Como se utiliza en la presente y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares "uno", "una", "el" y "la" incluyen la referencia plural salvo que el contexto dicte claramente lo contrario. Por consiguiente, por ejemplo, la referencia 20 a "una célula" incluye una pluralidad de las células y equivalentes de las mismas conocidas por aquellos expertos en la técnica. También, los términos "uno" (o "una"), "uno o más" y "al menos uno" se pueden utilizar indistintamente en la presente. También se debe observar que los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" se pueden usar indistintamente. La expresión "de cualquiera de las reivindicaciones XX-YY" (en donde XX e YY se refieren a números de reivindicación) se propone que proporcione una reivindicación dependiente múltiple en la forma alternativa, y en algunas 25 modalidades es intercambiable con la expresión "como en cualquiera de las reivindicaciones XX-YY".

[0088] Cuando se describe un grupo de sustituyentes en la presente, se entiende que todos los miembros individuales de ese grupo y todos los subgrupos, se divulgan por separado. Cuando se utiliza un grupo de Markush u otra agrupación en la presente, se propone que todos los miembros individuales del grupo y todas las combinaciones y subcombinaciones posibles del grupo se incluyan individualmente en la divulgación. Por ejemplo, cuando se expone un dispositivo que divulga 30 un intervalo de materiales, componentes de dispositivo, y/o configuraciones de dispositivo, se propone que la descripción incluya una referencia específica de cada combinación y/o variación que corresponde al intervalo divulgado.

[0089] Cada formulación o combinación de componentes descritos o ejemplificados en la presente se puede utilizar para practicar la invención, salvo que se indique lo contrario.

35 **[0090]** Siempre que se proporciona un intervalo en la especificación, por ejemplo, un intervalo de densidad, un intervalo de número, un intervalo de temperatura, un intervalo de tiempo, o una composición o intervalo de concentración, se

propone que todos los intervalos y subintervalos intermedios, así como todos los valores individuales incluidos en los intervalos proporcionados se incluyan en la divulgación. Se entenderá que cualquier subintervalo o valor individual en un intervalo o subintervalo que se incluye en la descripción en la presente se puede excluir de las reivindicaciones en la presente.

5 **[0091]** Todas las patentes y publicaciones mencionadas en la especificación son indicativas de los niveles del experto en la técnica a la cual pertenece la invención. Las referencias citadas en la presente se incorporan como referencia en la presente en su totalidad para indicar el estado de la técnica a partir de su publicación o fecha de presentación y se propone que esta información se pueda emplear en la presente, si es necesario, para excluir modalidades específicas que están en la técnica anterior. Por ejemplo, cuando se reivindica la composición de materia, se debe entender que los compuestos
10 conocidos y disponibles en la técnica antes de la invención del Solicitante, que incluyen compuestos para los que se proporciona una divulgación habilitante en las referencias citadas en la presente, no se propone que se incluyan en las reivindicaciones de composición de materia en la presente.

[0092] Como se usa en la presente, "que comprende" es sinónimo con "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", y es inclusivo o abierto y no excluye pasos de método o elementos adicionales no citados. Como se utiliza en la
15 presente, "que consta de" excluye cualquier elemento, paso, o ingrediente no especificado en el elemento de reivindicación. Como se utiliza en la presente, "que consta esencialmente de" no excluye materiales o pasos que no afectan sustancialmente las características básicas y novedosas de la reivindicación. En cada caso en la presente, cualquiera de los términos "que comprende", "que consta esencialmente de" y "que consta de" se puede sustituir por cualquiera de los otros dos términos. La invención descrita ilustrativamente en el presente documento de manera adecuada puede ponerse
20 en práctica en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones que no se describen específicamente en el presente documento.

[0093] Se propone que todos los equivalentes funcionales conocidos en la técnica, de cualquiera de estos materiales y métodos se incluyan en esta invención. Los términos y expresiones que se han empleado se utilizan como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención en que el uso de estos términos y expresiones excluyan los equivalentes
25 de las características mostradas y descritas o porciones de las mismas, sino que se reconoce que varias modificaciones son posibles dentro del alcance de la invención reivindicada. Por lo tanto, se debe entender que aunque la presente invención se ha divulgado específicamente por modalidades preferidas y las características opcionales, se pueden recurrir a la modificación y variación de los conceptos divulgados en la presente por aquellos expertos en la técnica, y que estas modificaciones y variaciones se consideran dentro del alcance de esta invención como se define por las reivindicaciones
30 anexas.