

# Mejora Quimiolítica de Materias Primas de Macromoléculas de bajo-valor a Combustibles y Químicos de Mayor-Valor

5

## ANTECEDENTE

### Solicitud Relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de las Solicitudes de Patentes Provisionales de EE.UU. Ser. Nos. 63/089,725, titulada Mejora Quimiolítica de Materias Primas de  
10 Macromoléculas de Valor-Menor a Combustibles y Químicos de Mayor-Valor, presentada el 9/10/2020, y 63/092,313, titulada Mejora Quimiolítica de Materias Primas de Macromoléculas de Valor-Menor a Combustibles y Químicos de Mayor-Valor, los contenidos ambas los cuales están incorporadas en la presente como referencia en su totalidad para todos los fines.

15

### Campo Técnico

Esta invención se relaciona al procesamiento de hidrocarburos y, más particularmente, a sistemas y métodos para producir eficientemente productos de alto valor tales como combustibles para el transporte y materias primas químicas.

20

## RESUMEN

Las realizaciones de la presente invención logran la mejora de macromoléculas (MM, por sus siglas en Inglés) mediante un sistema y métodos que promueven una pluralidad de reacciones deseables incluyendo:

25

primeras reacciones deseables que deconstruyen sustancialmente las MM para obtener fragmentos de menor peso molecular del mismo con alto rendimiento mediante la operación del primer y segundo agentes para obtener una primera mezcla de productos;

opcionalmente, segundas reacciones deseables que operan en la primera mezcla de productos para reducir los niveles de, o eliminar sustancialmente, ciertas funcionalidades que

contienen heteroátomos en fragmentos de ciertas MM, según corresponda, y de ese modo obtener una segunda mezcla de productos;

terceras reacciones deseables que operan en la primera o segunda mezcla de productos, según sea el caso, para extinguir las funcionalidades reactivas en los fragmentos de MM  
5 contenidos en ellos por medio de equivalentes de hidrógeno que los vuelvan sustancialmente estables y no reactivos, obviando así su participación en reacciones indeseables que contravengan los resultados de la primera o segunda reacciones deseables y la obtención de una tercera mezcla de productos;

cuartas reacciones deseables que operan en la primera o segunda mezclas de productos,  
10 según sea el caso, para efectuar la producción *in situ*, a partir de terceros agentes, de los equivalentes de hidrógeno requeridos en terceras reacciones deseables; y

y opcionalmente, quintas reacciones deseables que operan en la tercera mezcla de productos para eliminar sustancialmente la funcionalidad carboxilato que contiene heteroátomos en los componentes de la misma, cuya funcionalidad persistió después de las  
15 segundas reacciones deseables.

Las características y ventajas descritas en la presente no son exhaustivas y varias realizaciones pueden incluir algunas, ninguna o todas las ventajas enumeradas. Además, muchas características y ventajas adicionales resultarán evidentes para un experto en la técnica a la vista de los dibujos, las especificaciones y las reivindicaciones. Además, debería notarse  
20 que el lenguaje utilizado en la especificación ha sido seleccionado principalmente con fines de legibilidad e instrucción, y no para limitar el alcance de la materia.

## **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

25 La presente invención se ilustra a modo de ejemplo y sin limitación en las figuras de los dibujos adjuntos, en los que referencias similares indican elementos similares y en los que:

FIG. 1 es un diagrama de bloques funcional de aspectos de realizaciones de la presente  
30 invención;

Expediente de Firma No. 1300014

FIG. 2 es un diagrama de bloques funcional de otros aspectos de realizaciones de la presente invención;

FIG. 3 es una vista similar a aquella de las Figs. 1-2 de aspectos adicionales de realizaciones de la presente invención;

FIG. 4 es una vista similar a aquella de las Figs. 1-3 de aspectos adicionales de realizaciones de la presente invención;

FIG. 5 es una vista similar a aquella de las Figs. 1-4 de aspectos adicionales de realizaciones de la presente invención;

FIG. 6 es una vista similar a aquella de las Figs. 1-5 de aspectos adicionales de realizaciones de la presente invención;

FIG. 7 es una representación gráfica de aspectos de las realizaciones de las Figs. 1-6; y

FIG. 8 es una representación esquemática de aspectos de las realizaciones de las Figs. 1-7.

## **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

Debería entenderse desde el principio que, aunque realizaciones ejemplares son ilustradas en las figuras y descritas a continuación, los principios de la presente divulgación pueden ser implementados utilizando cualquier número de técnicas, ya sean actualmente conocidas o no. La presente divulgación no debería ser limitada de ninguna manera a las implementaciones y técnicas ejemplares ilustradas en los dibujos y descritas a continuación. Adicionalmente, a menos que se indique específicamente lo contrario, los artículos representados en los dibujos no están necesariamente dibujados a escala.

Además, las estructuras, circuitos y técnicas bien conocidas no se han mostrado en detalle para no nublar la comprensión de esta descripción. La siguiente descripción detallada no debe, por lo tanto, tomarse en un sentido limitante, y el alcance de la presente invención

está definido por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

### Perspectiva General

5           La presente invención se refiere a la mejora de macromoléculas de bajo-valor en productos de mayor valor, donde (i) las macromoléculas son moléculas de alto-MW que comprenden subestructuras que pueden ser homólogas o heterólogas, incluyendo a modo de ejemplo no limitante, polímeros sintéticos contenidos en plásticos post-consumo o espumas y en caucho como el de los neumáticos de automóvil; materiales renovables como ser celulosa,  
10 lignina, lignocelulosa y aceites renovables; y componentes pesados del petróleo y del betún, como ser los asfaltenos; (ii) la mejora se realiza mediante quimiólisis diseñada para efectuar por medios novedosos y no obvios la deconstrucción limitada de las macromoléculas en fragmentos estables de menor peso molecular (MW, por sus siglas en Inglés) cuyas estructuras químicas corresponden nominalmente a aquellos de las de las subestructuras de  
15 macromoléculas, donde la quimiólisis ocurre a través de la promoción de ciertas reacciones químicas deseables mientras se minimizan o previenen otras reacciones, según corresponda, que son indeseables; y (iii) los productos de mayor-valor incluyen, a modo de ejemplo no limitante, hidrocarburos que pueden ser usados para producir combustibles para el transporte o materias primas químicas que pueden ser utilizadas para recubrimientos, lubricantes,  
20 plastificantes, plásticos y espumas de caucho.

**Macromoléculas.** En general, macromolécula es un término impreciso cuya definición no es absoluta, sino que depende del contexto y se rige por consideraciones de composición y estructura química, propiedades químicas y propiedades físicas. En realizaciones particulares,  
25 las macromoléculas pueden ser consideradas como compuestos orgánicos que tienen más de cerca de 20 átomos de carbono unidos covalentemente dentro de una única molécula o que tienen puntos de ebullición (BP, por sus siglas en Inglés) correspondientes a valores superiores a cerca de 500°C a temperatura y presión estándar (STP, por sus siglas en Inglés). En otras realizaciones particulares, el número de átomos de carbono es mayor que cerca de 40 o BP  
30 puede ser mayor que cerca de 600°C. En aún otras realizaciones particulares, las macromoléculas de materia prima contienen una cantidad de átomos de carbono en tal gran

exceso de 40 que su BP es indeterminado debido al hecho de que incluso a presión reducida tienen sustancialmente ninguna presión de vapor y, por lo tanto, sufren descomposición pirolítica en lugar de destilación a temperaturas elevadas.

Además, las macromoléculas de materia prima pueden tener estructuras que pueden ser  
5 descritas de diversas formas como comprendiendo una cadena principal, cadena, matriz o red, mientras que en otros casos los términos archipiélago o continental son descriptivos de la estructura macromolecular. Ciertos termoplásticos comprendiendo moléculas de polímero tales como PE, PP y PS comprenden una cadena principal de carbono saturado con cantidades variables, pero generalmente bajas, de ramificación o reticulación de cadena. El término PE  
10 denota su síntesis a partir de monómeros de etileno, pero el producto final puede considerarse más propiamente como polimetileno en la medida en que comprenda sustancialmente largas cadenas de grupos metileno. El PP y el PS difieren del PE en que uno de cada dos átomos de carbono porta un sustituyente que se origina con el monómero a partir del cual el polímero fue preparado, es decir, un grupo metilo en propileno y un grupo fenilo en estireno. PE, PP y PS  
15 ilustran de manera limitada lo que en términos generales es cierto para todos los polímeros artificiales: son formados mediante la incorporación de monómeros de bajo-MW en una única macromolécula de alto-MW mediante reacciones entre los monómeros que producen enlaces covalentes, el resultado siendo un material sólido con un tipo de estructura particular.

Las macromoléculas que se encuentran en el petróleo crudo pueden parecer  
20 inicialmente no estar relacionadas con los polímeros artificiales. Por ejemplo, los asfaltenos pueden ser considerados que comprenden un conjunto de subestructuras moleculares que parecen muy diversas en composición y tamaño y que están unidas covalentemente entre sí en aparentemente innumerables maneras. Sin embargo, esas subestructuras pueden en general ser consideradas como pertenecientes a una de aproximadamente seis a ocho categorías amplias  
25 cuyos miembros están estrechamente relacionados aunque no necesariamente idénticos, y las subestructuras de una categoría determinada comprenden grupos funcionales similares que están organizados de manera similar de manera que, en general, su forma, estructura o composición y las propiedades químicas asociadas son sustancialmente similares. Estos componentes básicos no son monómeros en el sentido estricto que el término connota en la  
30 ciencia de los polímeros, pero la analogía es apta porque el número de categorías y sus proporciones son relativamente limitadas, y las químicas dentro de las categorías son similares.

Consecuentemente, en un petróleo crudo dado, las propiedades agregadas de las macromoléculas de asfaltenos ensambladas a partir de ellas son igualmente similares, tal como lo son aquellas de los polímeros artificiales hechos a partir de monómeros específicos, ej., densidad, polaridad, proporciones de elementos constituyentes, solubilidad y reactividad  
5 química.

Los asfaltenos pueden ser considerados como una categoría específica de macromoléculas en un extremo del continuo de propiedades físico-químicas de los componentes del petróleo crudo en lo que respecta al peso molecular y la polaridad, donde el petróleo crudo incluye petróleo crudo pesado y betún. En la caracterización común y  
10 aproximada de los petróleos crudos según su contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA, por sus siglas en Inglés), los asfaltenos se diferencian del resto por tener una polaridad relativamente alta, lo que los hace sustancialmente insolubles en alcanos no polares como ser el n-hexano. Esto también permite su separación a escala de producción de petróleos crudos y betunes mediante desasfaltado con solvente (SDA, por sus siglas en Inglés),  
15 un proceso que comúnmente emplea un solvente alcano para disolver componentes de baja polaridad, generalmente conocidos como maltenos, mientras los asfaltenos precipitan. Sin embargo, en un petróleo crudo determinado, la demarcación entre asfaltenos y maltenos de mayor-MW no debería ser considerada abrupta. Más bien, sus propiedades químicas pueden ser consideradas que varían a lo largo de un continuo. Este punto es establecido por el hecho  
20 de que la cantidad de asfaltenos rechazados en SDA puede variar significativamente cuando el alcano varía dentro de la serie que abarca butanos, pentanos, hexanos y heptanos. Se espera que el MW y la polaridad de los asfaltenos sean mayores en general que para los maltenos de alto-MW, y ciertas categorías de subestructuras pueden estar presentes en niveles más altos o más bajos en los asfaltenos comparados con aquellos maltenos. Pero en la medida en que  
25 ambos puedan considerarse como macromoléculas de petróleo crudo sobre las cuales realizaciones particulares pueden operar, dichos materiales, para los presentes propósitos, se denominarán simplemente residuos de petróleo crudo, residuo o residuos, mientras que el término asfalteno se entenderá en el sentido convencional como denotando aquellos componentes del petróleo crudo que son insolubles en un alcano definido bajo condiciones de  
30 tiempo, temperatura y relación solvente-petróleo crudo definidas.

**Mejora Quimiolítica.** En consideración de las limitaciones que limitan la viabilidad de los métodos termolíticos para mejorar las macromoléculas de interés, las realizaciones descritas en el presente documento obtienen beneficios significativos de la quimiólisis, la cual involucra la interacción directa entre las macromoléculas de materia prima y los agentes químicos en una mezcla de reacción. Al desear contrastar los dos tipos de reacción sin estar limitado por teorías particulares de operación, la termólisis puede ser considerada principalmente como una ruptura impulsada térmicamente, o craqueo, de enlaces covalentes dentro de y entre átomos que definen la macroestructura de las macromoléculas de materia prima para obtener moléculas de producto más pequeñas. Aunque el empleo de catálisis heterogénea aumenta las tasas de reacción, el craqueo puede ser considerado como un proceso unimolecular que no puede describirse como matizado: la dependencia de altas temperaturas desde 400°C hasta 1100°C garantiza el predominio de resultados termodinámicos en los cuales los productos de menor energía son obtenidos en las tasas más altas posibles con posibilidades relativamente limitadas de control de los resultados químicos.

Se cree que la mejora quimiolítica difiere en que la escisión del enlace ocurre dentro de las macromoléculas de la materia prima a través de la interacción directa con, y por medio de, otras especies químicas incluidas en una mezcla de reacción que es nominalmente monofásica. Aunque también depende de la aplicación de calor, las temperaturas comparativamente más bajas se cree que promueven resultados favorecidos por la cinética en lugar de la termodinámica. Por tanto, las realizaciones funcionan por debajo de aproximadamente 400°C, por ej., entre aproximadamente 225°C y aproximadamente 395°C, temperaturas a las que se cree que los efectos cinéticos son sustancialmente predominantes. Esto significa que se pueden formar productos cuyas energías de enlace agregadas son mayores que las posibles para los productos obtenidos por procesos termolíticos. Por ejemplo, se cree que la quimiólisis deconstruye macromoléculas en fragmentos de bajo-MW correspondientes a sus subestructuras constituyentes mientras dejan dichas subestructuras sustancialmente intactas. La termólisis es similar a la pirólisis en que, bajo sus condiciones correspondientes, ambas operan sustancialmente de manera indiscriminada para romper y reorganizar los enlaces tanto entre como dentro de las subestructuras para obtener una mezcla de productos que tienen las energías de enlace agregadas más bajas posibles y la máxima entropía. Los procesos quimiolíticos en realizaciones de la presente invención obtienen un resultado contrastante en

donde las energías de enlace agregadas de la mezcla de productos y la entropía agregada de la misma son mayores y menores, respectivamente, en comparación con los productos obtenidos mediante procesos pirolíticos o termolíticos. Como se explicará, los beneficios que se obtienen mediante la quimiólisis, en comparación con los procesos termolíticos y pirolíticos, se relacionan con requisitos energéticos reducidos y la utilidad y rendimiento de los productos obtenidos.

**Productos de Valor-Mayor.** La materia prima de macromolécula es el principal comparador en la afirmación de que las realizaciones producen productos de mayor-valor. El diferencial de valor se vuelve particularmente dramático en consideración del hecho de que los asfaltenos extraídos del betún de Alberta por SDA, o los plásticos recuperados de flujos de desechos sólidos municipales (MSW, por sus siglas en Inglés), tienen un valor bajo o negativo. Es decir, para la entidad que los posee representan un coste a minimizar. Esto es evidente en las estrategias analizadas anteriormente mediante las cuales la baja calidad del bitumen es compensada mezclándolo con diluyente, o las propiedades comprometidas de los termoplásticos recuperados son superadas mediante el co-fundido con polímeros vírgenes de mayor calidad. El diferencial de valor se exagera aún más en otros escenarios discutidos anteriormente, por ej., la pirólisis y la gasificación, cuyas mezclas de productos típicamente a su vez son transformadas mediante otros procesos en productos de mayor-valor. Cuando se factoriza el gasto de capital y el gasto operativo netos para tales enfoques, existe la posibilidad que el aumento de valor de los productos sea muy limitado en comparación con las materias primas de macromoléculas. Las realizaciones en el presente documento representan procesos cuyos equipos de menor capital y requisitos energía obtienen productos con un valor neto más alto después de mejorar las macromoléculas de materia prima.

25

## Terminología

Tal como se utilizan en la especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una” y “el” incluyen referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a “un analizador” incluye una pluralidad de tales analizadores. En otro ejemplo, la referencia a “un análisis” incluye una

pluralidad de tales análisis.

Aunque términos específicos son emplean en este documento, son utilizados únicamente en un sentido genérico y descriptivo y no con fines limitativos. Todos los términos, incluyendo los términos técnicos y científicos, tal como se utilizan en la  
5 presente, tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención, a menos que un término se haya definido de otra forma. Se entenderá además que se debe interpretar que términos, tales como los definidos en diccionarios de uso común, tienen un significado tal como lo entiende comúnmente una  
10 persona con conocimientos habituales en la técnica a la que pertenece esta invención. Se entenderá además que los términos, tales como aquellos definidos en los diccionarios de uso común, deberían interpretarse como si tuvieran un significado que sea consistente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la presente divulgación. Tales términos de uso común no se interpretarán en un sentido idealizado o demasiado formal a menos que la divulgación aquí expresamente defina lo contrario.

15

Con referencia ahora a las figuras, realizaciones de la presente invención serán descritas en detalle.

Inicialmente, los aspectos de la invención incluyen la realización por parte de los presentes inventores de que cada día grandes cantidades de productos duraderos hechos de  
20 plástico, espuma, fibras sintéticas y caucho son desechados al final de su vida útil; lo mismo ocurre con los envases de un solo uso hechos de plástico y espuma. Gran parte de ellos desemboca en corrientes de residuos sólidos municipales (MSW, por sus siglas en Inglés) gestionados desde los cuales pueden recuperarse para reciclaje, mientras que el resto es depositado en vertederos, incinerado o arrojado a los océanos por personas sin escrúpulos.  
25 Destinos similares aguardan a los neumáticos usados, pero representan un subconjunto distinto del problema que generalmente puede ser manejado por separado. Claramente, las cantidades y la ubicuidad se deben principalmente a la alta relación costo-beneficio de los artículos hechos de polímeros sintéticos, donde tanto el costo y el beneficio consideran solo la producción y el uso, pero excluyen las consideraciones posteriores al uso. Mientras que los  
30 problemas que causan se deben a múltiples y diversos factores, se puede decir que el alto beneficio y el bajo costo inicial sirven para afectar esos factores. Por ejemplo, el beneficio se

relaciona principalmente con la versatilidad, la cual se deriva de las propiedades mecánicas y químicas que pueden diseñarse para hacer que los materiales poliméricos sean moldeables y duraderos. La durabilidad garantiza que los artículos fabricados con polímeros sintéticos sean aptos para su propósito, desde cojines y colchones de asiento hasta recipientes para alimentos y bebidas; su disponibilidad a costos iniciales de producción relativamente bajos garantiza una alta demanda y, por ende, grandes cantidades. Sin embargo, la misma durabilidad que hace que los materiales poliméricos sintéticos sean tan útiles también los hace altamente problemáticos en la naturaleza: debido a que resisten la rápida descomposición por medios químicos o biológicos, se acumulan en la tierra o en los océanos, donde partículas de polímero minúsculas formadas por procesos mecánicos infunden los mismos tejidos de las criaturas marinas que viven allí.

**Reuso Tal-Cual.** El pensamiento y la práctica con respecto a la recuperación y reutilización de materiales poliméricos han sido informada por y pronosticada en esta durabilidad. El concepto guía es básicamente el mismo que subyace al reciclaje de otros materiales duraderos como ser el acero, el aluminio, el vidrio y el papel: recolectar; segregar y purificar según corresponda; luego mezclar con material virgen para reutilizarlo en la producción de nuevos artículos. Para los polímeros termoplásticos comunes como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y el poli(tereftalato de etileno) (PETS), esto generalmente involucra fundir y mezclar con polímero virgen para mitigar la calidad variable y/o la degradación de las propiedades incurridas durante el uso y la recuperación. El caucho para neumáticos y la espuma de poliuretano se diferencian en que son polímeros termoestables que no pueden fundirse físicamente ni reformarse para formar nuevos artículos; el reciclaje es en cambio limitado generalmente a la mezcla de gránulos de polímero con otros materiales para fabricar productos útiles, por ej., asfalto para pavimentar en el caso del caucho de neumáticos y nueva espuma de caucho en el caso del poliuretano. En todas las instancias, la reutilización de plásticos y caucho se rige por el principio de Ricitos de Oro (Goldilocks): el porcentaje de polímero reciclado en la mezcla debe ser lo suficientemente alto para que la estrategia de reciclaje sea relevante, pero lo suficientemente bajo como para evitar un compromiso inaceptable de las propiedades del producto terminado. Sin embargo, esto implica que, en el límite, las estrategias de reciclaje adecuadas para metales, vidrio y papel representan, en el mejor de los casos, una solución parcial porque, con una tasa alta de recuperación post-

uso, las cantidades de plástico y caucho recuperados excederán lo que puede ser mezclado para reutilizar.

**Métodos Termoquímicos.** En el otro extremo, un enfoque de décadas de antigüedad llamado gasificación ha ganado una atención renovada. Operando a altas temperaturas, el proceso involucra la adición controlada de una cantidad limitada de oxígeno (del aire) para convertir los elementos en las materias primas orgánicas en gas de síntesis (syngas) (gas sintético) que comprende hidrógeno molecular, monóxido de carbono y algo de dióxido de carbono. Por ejemplo, la gasificación ha sido aplicada a diversos materiales, desde carbón y biomasa hasta residuos sólidos municipales y plástico post-consumidor. El gas de síntesis (syngas), a su vez, puede ser utilizados para producir hidrógeno, amoníaco, metanol y combustibles de hidrocarburos sintéticos mediante métodos establecidos desde hace mucho tiempo.

Otro enfoque que llama la atención a pesar de ser anticuado es la pirólisis, la cual también aplica altas temperaturas pero generalmente excluye el oxígeno. Las condiciones aplicadas resultan en una termólisis no oxidativa mediante la cual los enlaces se rompen y reorganizan, y los fragmentos moleculares son transformados en una mezcla de diversos productos que pueden tener un parecido limitado con el material de partida y posteriormente pueden post-procesarse, por ej., someterse a una variedad de pasos de purificación, para garantizar la idoneidad como productos químicos de plataforma, materias primas en la fabricación de productos químicos y combustibles. Aunque los enfoques de gasificación y pirolítico difieren significativamente, cada uno puede considerarse como lo opuesto al enfoque de reutilización mediante mezcla. Este último tiene requerimientos energéticos relativamente bajos, deja las macromoléculas intactas y busca reutilizar los polímeros para fines similares a aquellos para los cuales fueron fabricados originalmente, el caucho de los neumáticos siendo una excepción. Por el contrario, los otros enfoques consumen mucha energía y descomponen y reorganizan las funcionalidades de la subestructura de los polímeros de materia prima en moléculas más pequeñas cuya naturaleza química y usos no están relacionados en gran medida con aquellos del material de partida. Sin embargo, los tres enfoques son similares en el sentido de que su amplia relevancia está limitada por factores basados en la economía y/o la química.

**Refinación de Petróleo.** La refinación de petróleo sugiere una posible alternativa que se encuentra entre estos extremos. Las refinerías son montajes complejos y altamente

integrados de diversas unidades operativas que emplean tecnologías establecidas desde hace mucho tiempo para transformar eficientemente el petróleo crudo en combustibles para el transporte, lubricantes y materias primas a otras plantas petroquímicas. Particularmente relevantes para la presente discusión son las unidades operativas que emplean craqueo térmico, a menudo en combinación con hidrógeno añadido, para romper macromoléculas pesadas contenidas en la alimentación de petróleo, obteniendo así moléculas de hidrocarburos más ligeras adecuadas para gasolina y diésel, donde los términos “ligero” y “pesado” son sinónimos de peso molecular (MW, por sus siglas en Inglés) bajo y alto, respectivamente. El craqueo catalítico y el hidro craqueo son ejemplos notables; su implementación en el contexto de la refinación siendo práctica y económicamente favorable debido a la disponibilidad de infraestructura que respalda el procesamiento eficiente de todo el petróleo crudo, no solo de la fracción pesada problemática.

**Mejora del Bitumen.** Esto contrasta con la situación al otro lado del oleoducto, por ejemplo en Alberta, Canadá. Allí, en lugar de refinarlos para convertirlos en combustibles fungibles, el objetivo más limitado es mejorar las propiedades del bitumen producido a partir de abundantes depósitos de arenas petrolíferas, la principal preocupación siendo disminuir la densidad y la viscosidad a niveles que permitan el transporte a través de oleoductos, y el principal obstáculo son los asfaltenos pesados, cuyos niveles pueden llegar al 25%. Un enfoque favorecido por motivos de bajo costo y complejidad es directamente análogo al reciclaje de termoplásticos; implica mezclar bitumen con hidrocarburos más ligeros y de mayor valor en proporciones bitumen-hidrocarburos de entre cerca de 8:1 y 2:1. En esta producción de bitumen diluido (dilbit, por sus siglas en Inglés), la proporción Ricitos de Oro (Goldilocks) es la que maximiza la proporción de mezcla para minimizar el uso de diluyente costoso mientras también cumpliendo con las especificaciones de la tubería, siendo típico 3:1. Aunque es considerado como mejora debido al enfoque en el bitumen, esto pasa por alto la irónica degradación concomitante del diluyente. Las desventajas adicionales asociadas a la mejora por dilución incluyen: reducción en la cantidad de bitumen real transportado por una tubería determinada, por ej., en un 25% cuando la proporción de mezcla es 3:1; el costo y la disponibilidad del diluyente.

El problema corriente arriba puede resolverse alternativamente mediante una verdadera mejora basada en la aplicación de métodos corriente abajo más sofisticados empleados en la

refinación de petróleo para transformar la composición química de los componentes pesados en bitumen, especialmente los asfaltenos. Las cualidades del crudo sintético producido de esta manera generalmente superan las del dilbit, teniendo valores más bajos para propiedades como ser azufre, residuos de microcarbonos, índices de acidez y contenido de metales. Pero en lugar  
5 de comercializarse directamente, el crudo sintético es comúnmente combinado con diversos crudos, bitúmenes y diluyentes para producir un grado de petróleo crudo con propiedades definidas y consistentes, por ej., Western Canadian Select (WCS, por sus siglas en Inglés).

**Mejora de Bitumen y Reutilización del Plástico: Problemas Similares.** Tras una consideración inicial, lograr la conversión de plástico y caucho en materiales de mayor valor  
10 podría parecer representar un problema no relacionado con la mejora de los asfaltenos. Pero tienen dos cuestiones en común: el objetivo de crear materiales de mayor valor a partir de materiales iniciales de menor valor; y la viabilidad limitada de hacerlo aprovechando metodologías de refinación o termolíticas, o mejora por dilución. Aún así, una tecnología de refinación madura como el hidrocraqueo sugiere una característica deseable de un camino  
15 intermedio para mejorar plásticos, caucho o asfaltenos, uno que se encuentra entre los extremos antes mencionados de reciclaje por dilución para uso tal cual y gasificación o pirólisis. En particular, apunta a su descomposición parcial en moléculas de producto de MW-menor directamente relacionadas químicamente con la materia prima. En lugar de la descomposición total de la estructura de hidrocarburos lograda mediante gasificación y pirólisis, los productos  
20 son fragmentos que conservan algunas características químicas de las macromoléculas originales. Para algunas materias primas poliméricas artificiales, pueden ser fragmentos de una cadena polimérica; para otros, pueden ser los mismos monómeros a partir de los cuales el polímero fue sintetizado, o quizás derivados de esos monómeros. Y la situación es análoga para las macromoléculas del bitumen como ser el asfalteno, el cual puede ser considerado como  
25 comprendiendo estructuras submoleculares unidas entre sí. Por lo tanto, las moléculas del producto derivarían en concepto de esas subestructuras.

**Posibilidades y Limitaciones del Hidrocraqueo.** A modo de intención de ilustrar, pero no estar limitado por una teoría particular del funcionamiento del hidrocraqueador, se puede considerar en general que promueve dos procesos químicos facilitados por un  
30 catalizador heterogéneo. El primero comienza con la escisión homolítica impulsada térmicamente (termólisis) de un enlace covalente entre dos átomos de carbono dentro o entre

subestructuras de macromoléculas, mediante la cual el par de electrones del enlace es dividido entre los dos átomos para producir dos radicales libres reactivos. Éstos pueden persistir como intermedios transitorios o sufrir reacciones relativamente rápidas que involucran transferencias de hidrógeno intermoleculares para producir, a modo de ejemplo no limitante, grupos 5 terminales de metilo u olefínicos. La funcionalidad insaturada es reducida mediante la adición de hidrógeno atómico, suministrado al proceso como hidrógeno molecular ( $H_2$ ) generado en otra parte de la refinería. Aquellos expertos en la técnica apreciarán (i) la posibilidad de otros modos de escisión del enlace termolítico, por ejemplo, heterólisis; y (ii) la presencia dentro de una molécula de asfalteno de otros átomos tales como nitrógeno y azufre cuyos enlaces 10 también son susceptibles de romperse y/o reducirse mediante una variedad de mecanismos. No obstante, el ejemplo de la homólisis sirve para ilustrar características emparejadas del hidro craqueo: la descomposición termolítica de macromoléculas de materia prima en fragmentos de MW más bajo; y, cuando esos fragmentos sean intermedios reactivos, su reducción con hidrógeno para formar productos estables.

15 De gran valor en el refinado de petróleo, el hidro craqueo es representativo de procesos establecidos que, en concepto, podrían adaptarse con gran beneficio como alternativa para mejorar los plásticos y el caucho al final de su vida útil. Sin embargo, los obstáculos son formidables. Uno es el desarrollo de un catalizador heterogéneo que sea adecuado para promover la química deseada y al mismo tiempo resistir la desactivación por las impurezas de 20 la materia prima. Pero quizás el más importante se relaciona con las eficiencias logradas dentro de las refinerías de petróleo a través de un conjunto de diversas unidades de conversión que operan como un todo altamente integrado y al mismo tiempo ofrecen un mínimo de flexibilidad operativa dentro de límites que permiten la conversión de materias primas algo variables en diversos productos que varían desde combustibles y lubricantes de hidrocarburos hasta 25 materias primas petroquímicas y asfalto para carreteras. Aparentemente no se obtienen los mismos resultados económicos favorables cuando se aplican tecnologías relacionadas para obtener un solo producto a partir de una sola alimentación, es decir, petróleo crudo pesado a partir de bitumen más pesado. Esa realidad también puede limitar la viabilidad comercial de reutilizar la tecnología de refinación para mejorar el plástico post-consumidor, la espuma y el 30 caucho. Es significativo que la tecnología química para descomponer las espumas de poli(tereftalato de etileno) (PET) y poliuretano (PU) en los componentes químicos a partir de

los cuales se sintetizaban ya estaba disponible mucho antes del año 2000. Sin embargo, esto no se practica ampliamente, lo que sugiere que la economía es la cuestión limitante, tal vez porque los productos carecen de pureza u homogeneidad química, y/o carecen de valor suficiente para compensar los costos asociados.

5 Más específicamente, existe la necesidad de un sistema y método eficiente, económico y flexible para convertir macromoléculas de menor valor tales como plásticos, caucho, componentes de petróleo pesado y bitumen, aceites renovables y materiales basados en biomasa en productos de mayor valor que comprendan fragmentos estables de MW-bajo de las macromoléculas de la materia prima. Reconociendo esta necesidad, los inventores de la  
10 presente invención concibieron, desarrollaron y ahora describen un sistema y método completamente novedosos y no obvios que representan una solución contemporánea a estos desafíos contemporáneos.

## REALIZACIONES

15

Las realizaciones de la presente invención proporcionan un sistema y un método que comprende lo siguiente:

Promover las primeras reacciones deseables que deconstruyen MM para obtener una  
20 primera mezcla de productos que contiene fragmentos de menor peso molecular del mismo con alto rendimiento mediante,

(a) Configurar una ruta de flujo para recibir una materia prima preparada en forma de polvo, líquido, gránulos, suspensión, lechada o solución que contenga uno o más materiales del grupo que consiste, entre otros, MM de un primer tipo, que incluye  
25 ciertos plásticos y espumas, lignina, materiales lignocelulósicos, aceites renovables y biomasa, y MM de un segundo tipo, que incluye otros plásticos y espumas, así como caucho, petróleo pesado y residuos ;

(b) Transportar la materia prima preparada en una trayectoria de flujo hacia un reactor;

- (c) Poner en contacto la materia prima preparada en la ruta de flujo antes del reactor o en el reactor con un primer agente de un primer tipo (A1T1) para obtener una premezcla de reacción;
- 5 (d) Poner en contacto adicionalmente la premezcla en la ruta de flujo antes del reactor o en el reactor con un segundo agente (A2) para obtener una primera mezcla de reacción;
- (e) Opcionalmente configurar la ruta de flujo para precalentar la materia prima preparada y/o la premezcla de reacción y/o la primera mezcla de reacción que fluye a través de ella, según sea el caso, a una temperatura de hasta una primera  
10 temperatura T1/max antes de ser transportada al interior del reactor;
- (f) Configurar el reactor para recibir y calentar la primera mezcla de reacción a un rango de temperatura T(rango)1 en el rango entre T1/min y T1/max durante un período de tiempo t1;
- (g) Seleccionar A1T1 y T(rango)1 con respecto a la química y el tipo del MM, lo cual  
15 determina la susceptibilidad del MM a sufrir las primeras reacciones deseables; y
- (h) Controlar las cantidades relativas de A1T1 que existen en las fases líquida y gaseosa en el reactor a niveles adecuados para promover las primeras reacciones deseables, cuando la primera mezcla de reacción se calienta en el reactor a T(rango)1, configurando el reactor para controlar la presión en el mismo, y  
20 controlando los volúmenes relativos de líquido y espacio de cabeza en el reactor, y controlando las cantidades relativas de A1T1 y MM en contacto en la trayectoria de flujo antes del reactor o en el reactor.

Aspectos opcionales adicionales incluyen poner en contacto la materia prima preparada  
25 en la ruta de flujo, antes del reactor y antes de contactar con A1T1, con un primer agente de un segundo tipo (A1T2) para obtener una premezcla, donde A1T2 y su cantidad son seleccionados para predisponer la materia prima preparada a contactar por A1T1 y A2, y también someterse a Reacciones1;

aislar de la primera mezcla de productos ciertos componentes de mayor valor cuando la materia prima preparada contiene ciertas MM de un primer tipo, donde los componentes de mayor valor son químicos adecuados para uso en la producción de productos de valor agregado;

5

recuperar A1T2 de la primera mezcla de productos para reutilización en la producción de la premezcla; y

promover segundas reacciones deseables en la primera mezcla de productos, que  
10 eliminan sustancialmente ciertos grupos funcionales que contienen heteroátomos de fragmentos de ciertas MM de un primer tipo, calentando adicionalmente la primera mezcla de productos en el reactor hasta un rango de temperatura  $T(\text{rango})_2$  en el intervalo entre  $T2/\text{min}$  y  $T2/\text{max}$  durante un tiempo  $t_2$  para obtener una segunda mezcla de producto, donde  $T2/\text{min} \geq T1/\text{min}$  y  $T2/\text{max} \geq T1/\text{max}$ ;

15

Promover terceras reacciones deseables que extinguen sustancialmente las funcionalidades reactivas de los fragmentos de MM en la primera y/o segunda mezcla de productos, según sea el caso, para obtener una tercera mezcla de productos, donde la extinción ocurre mediante equivalentes de hidrógeno generados in situ a partir de un tercer agente que  
20 sufre una cuarta reacción deseable, la tercera y cuarta reacciones deseables se promueven calentando adicionalmente la mezcla de reacción en el reactor a un rango de temperatura  $T(\text{rango})_3$  en el intervalo entre  $T3/\text{min}$  y  $T3/\text{max}$  en presencia de un tercer agente durante un tiempo  $t_3$ , y donde  $T3/\text{min} \geq T2/\text{min}$  y  $T3/\text{max} \geq T2/\text{max}$ , y donde el tercer agente está en la mezcla de reacción a fuerza de su formación a través de primeras reacciones deseables que  
25 involucran ciertos primeras MM de un primer tipo en la materia prima preparada y/o donde se añade el tercer agente a la mezcla de reacción;

promover quintas reacciones deseables, que eliminan sustancialmente la funcionalidad carboxilo de fragmentos de ciertas MM de un primer o segundo tipo, calentando adicionalmente la tercera mezcla de productos en el reactor hasta un rango de temperatura  
30  $T(\text{rango})_5$  en el intervalo entre  $T5/\text{min}$  y  $T5/\text{max}$  durante un tiempo  $t_5$  para obtener una quinta

mezcla de productos, donde  $T5/min \geq T3/min$  y  $T5/max \geq T3/max$ , y donde la eliminación de la funcionalidad carboxilo es descarboxilación o descarbonilación; y

Aislar productos de mayor valor de la tercera o quinta mezcla de productos, según sea el caso, mediante métodos estándar que incluyan uno o más tomados del grupo, incluyendo, pero no limitados a la separación de fases líquidas, la precipitación y la destilación

en donde la promoción de las reacciones deseables segunda, tercera, cuarta y quinta en las correspondientes mezclas de productos, según corresponda, es lograda en un reactor configurado para calentar progresivamente mezclas de reacción que fluyen a través del mismo, por ej., desde  $T(rango)1$  hasta  $T(rango)2$  a  $T(rango)3$  a  $T(rango)5$ , y donde el reactor puede en ciertas realizaciones comprender un conjunto de subsecciones de reactor acopladas comunicablemente en serie y diferenciadas según la temperatura; u opcionalmente las reacciones deseables tienen lugar en un único reactor que funciona a una  $T(rango)$  adecuada para promover progresivamente todas las reacciones deseables antes mencionadas.

Realizaciones que Promueven Reacciones1. Realizaciones particulares son un sistema y un método que promueven las primeras reacciones deseables (Reacciones1) en una materia prima preparada que contiene macromoléculas (MM, por sus siglas en Inglés), cuyas reacciones son reacciones quimiolíticas que deconstruyen MM para obtener fragmentos de MW más bajo a partir del mismo con alto rendimiento, mediante (i) transportar el materia prima preparada en una ruta de flujo hacia un reactor; y (ii) poner en contacto la materia prima preparada en la ruta de flujo antes del reactor o en el reactor con un primer agente de un primer tipo (A1T1), que promueve Reacciones1; y (iii) poner en contacto adicionalmente la materia prima preparada en la ruta de flujo antes del reactor o en el reactor con un segundo agente (A2) para obtener una primera mezcla de reacción (Mix1) que comprende la materia prima preparada, A1T1 y A2; y (iv) opcionalmente poner en contacto la materia prima preparada en la trayectoria de ruta, antes de ponerla en contacto con A1T1 y A2, con un primer agente de un segundo tipo (A1T2) para obtener una premezcla; y (v) configurar el reactor para recibir y calentar la materia prima preparada o la premezcla desde la ruta de flujo, según sea el caso; y (vi) opcionalmente configurar la ruta de flujo para precalentar la materia prima preparada o la

premezcla o Mix1 que fluye a través de ella, según sea el caso, a una temperatura de hasta T1/min antes de ser transportada al reactor; y (vii) calentar Mix1 en el reactor a un rango de temperatura T(rango)1 en el intervalo entre cerca de T1/min y cerca de T1/max durante un período de tiempo t1; y (viii) seleccionar A1T1, T(rango)1 y t1 con respecto a la susceptibilidad  
5 de la MM a sufrir Reacciones1 que es una función de la composición química de la MM; y (ix) seleccionar la cantidad total de A1T1 en Mix1, y configurar el reactor para controlar la presión total en el mismo, para establecer cantidades de A1T1 que existen en las fases líquida y gaseosa cuando la primera mezcla de reacción se calienta en el reactor a T(rango)1 donde las cantidades del primer agente en las dos fases son seleccionadas con respecto a la química y el tipo de MM  
10 y son suficientes para soportar las Reacciones1.

El alto rendimiento se refiere a un grado de deconstrucción de MM que obtiene productos que pueden considerarse que consisten sustancialmente en compuestos de fase condensada correspondientes a subestructuras constituyentes de MM de las cuales se derivan,  
15 minimizando o evitando al mismo tiempo la descomposición en compuestos de MW-bajo que pueden considerarse como gases subproductos, donde estos últimos incluyen compuestos diatómicos tales como H<sub>2</sub> y CO, compuestos triatómicos tales como CO<sub>2</sub> e hidrocarburos que contienen de uno a aproximadamente cuatro átomos de carbono, por ej., metano, etano, etileno, propano, propileno, butanos y butilenos; y donde el grado de deconstrucción de MM es  
20 controlado en realizaciones particulares a través de su configuración con respecto a la temperatura, el tiempo y el primer y segundo agente.

En las realizaciones particulares que promueven Reacciones1, la materia prima preparada contiene uno o más materiales del grupo que consiste en, entre otros, MM de un  
25 primer tipo (MM1) que incluye, entre otros, ciertos plásticos y espumas, lignina, materiales celulósicos, y materiales lignocelulósicos, aceites renovables y biomasa, y MM de un segundo tipo (MM2) que incluye otros plásticos y espumas, así como caucho, petróleo pesado y residuos; la materia prima preparada consiste en polvos, gránulos, suspensiones, lechadas, soluciones o líquidos que contienen MM; el primer agente opcional de un segundo tipo (A1T2)  
30 es un hidrocarburo; la premezcla MM-A1T2 es una suspensión, una suspensión espesa o una solución; el primer agente de un primer tipo (A1T1) es un solvente o compuesto prótico; la

proporción neta de MM-A1T2 en Mix1 está entre cerca de 1:4 y 4:1 y la proporción de MM-A1T1 en Mix1 está entre cerca de 10:1 y 1:10; A2 contiene uno o más metales en compuestos con la fórmula general  $(M_i)_aX_b$ ; la concentración  $[M_i]$  de un metal  $M_i$  en Mix1 está entre cerca de 10 y cerca de 250 miliequivalentes (meq) por kg MM y la concentración total de metales  $\Sigma[M_i]$  está entre cerca de 30 y cerca de 750 meq por kg MM, donde un equivalente es un equivalente molar; T(rango)1 tiene valores mínimo y máximo de  $T1/min$  y  $T1/max$ , respectivamente, y está en el rango entre aproximadamente 225°C y aproximadamente 375°C; y  $t1$  está entre cerca de 10 minutos y 250 minutos. Los ejemplos no limitantes de A1T2 incluyen uno o más compuestos hidrocarbonados tomados del grupo que consiste en alcanos, cicloalcanos y aromáticos, donde los alcanos y cicloalcanos tienen las fórmulas generales  $C_nH_{2n+2}$  y  $C_nH_{2n}$ , respectivamente, y  $n$  está entre cerca de 5 y 20; los cicloalcanos incluyen restos de cicloalcano sustituidos que llevan cero o más sustituyentes alquilo; y los aromáticos son compuestos de benceno mono, di o trisustituidos donde los sustituyentes son grupos alquilo que contienen de uno a cerca de cuatro átomos de carbón. Los ejemplos no limitantes de A1T1 incluyen agua; alcoholes que contienen hasta aproximadamente cuatro carbonos, incluidos dioles; y alquilaminas que contienen hasta cerca de seis carbonos. En los compuestos A2  $(M_i)_aX_b$ , los metales  $M_i$  incluyen uno o más tomados de los grupos 3 a 14 de la tabla periódica de elementos químicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen itrio del grupo 3, titanio del grupo 4, vanadio del grupo 5, molibdeno del grupo 6, manganeso del grupo 7, hierro del grupo 8, cobalto del grupo 9, níquel del grupo 10, cobre del grupo 11, zinc del grupo 12, aluminio del grupo 13 y estaño del grupo 14; el estado de oxidación del metal es  $+m$ ; y X es cualquier anión simple o complejo cuya carga tiene un valor entero  $x = -[a/b \cdot (+m)]$  y puede incluir a modo de ejemplo no limitativo uno o más tomados del grupo formado por el óxido ( $O^{2-}$ ), sulfato, bisulfato, nitrato, cloruro, carbonato, bicarbonato, acetato y cualquier carbanión de alquilo.

Primeras Reacciones Deseables. Aunque no deseamos estar limitados por ninguna teoría de operación particular, se cree que las Reacciones1 que ocurren en realizaciones particulares promueven la deconstrucción antes mencionada a través de uno o más efectos químicos que incluyen, entre otros: (i) el aumento del producto iónico (el grado de disociación de protones) para A1T1 a temperaturas elevadas, por ej., por encima de cerca de 290 °C; (ii) la

operación de protones disociados y/o los contraiones correspondientes de A1T1 para catalizar Reacciones1; (iii) la disminución de la constante dieléctrica, la viscosidad y la tensión superficial de A1T1 a medida que T aumenta; (iv) el aumento de la difusividad de los primeros agentes A1 en función de T; (v) la promoción de la disrupción y desagregación de agregados y/o matrices MM mediante la infusión de los primeros agentes A1 en los mismos a través de los efectos (iii) y (iv); (vi) la predisposición de MM a sufrir Reacciones1 por la operación del efecto (v); (vii) la potenciación de los efectos antes mencionados mediante la operación de A2; y (viii) la maximización de la operación agregada de los efectos (i) – (vii), y la maximización de las tasas de Reacciones1, mediante la selección de temperaturas con respecto al tipo de MM y la composición química. Los efectos primero, segundo y tercero enumerados no son singularmente importantes, pero resaltan los cambios beneficiosos en las propiedades de A1T1 a medida que aumenta la temperatura. Por ejemplo, el  $pK_w$  del agua disminuye de 14 a 25°C a 11.2 a cerca de 250°C – 300°C, lo que significa que el ion hidrógeno y el ion hidróxido son cada uno 300 veces mayores a la temperatura más alta; y la constante dieléctrica del agua disminuye de 80 a 6 en un rango de temperatura similar. En resumen, realizaciones particulares promueven una mayor susceptibilidad a MM para sufrir Reacciones1 a través de la operación sinérgica del primer y segundo agente en T(rango)1 seleccionado teniendo en cuenta la composición química de la MM.

Materia Prima: MM1. La materia prima en realizaciones particulares incluye MM1 que consiste sustancialmente en subestructuras monoméricas o similares a monómeros, o subestructuras químicamente similares, unidas entre sí a través de una funcionalidad en la que los enlaces entre uno o más heteroátomos definen la cadena principal, cadena, matriz o red de MM, por ej., nitrógeno y/u oxígeno. Cuando MM1 es un polímero sintético (MM1/sint), los ejemplos no limitantes incluyen materiales que comprenden una cadena principal, cadena, matriz o red en la que los enlaces son ésteres, uretanos o amidas formados mediante polimerización de crecimiento escalonado, o éteres formados mediante mecanismos de reacción en cadena. (polimerización por adición). Cuando MM1 consta de materiales renovables, los ejemplos no limitantes de enlaces entre subestructuras incluyen funcionalidades éster, éter, acetal, hemiacetal, hemicetal y péptido; y cuando MM1 son aceites renovables, los enlaces son ésteres formados entre ácidos grasos y glicerol. En la

deconstrucción quimiolítica de MM1 mediante Reactions1, las moléculas de A1T1 se agregan a través de los enlaces de heteroátomos de manera que se incorporen a los fragmentos de macromoléculas de MW-bajo. Generalmente denominada solvólisis, despolimerización solvolítica o solvotermólisis, los términos específicos hidrólisis e hidroquimiólisis se aplican 5 cuando A1T1 es agua, y los términos alcoholisis y aminólisis se aplican cuando A1T1 es un alcohol o una amina, respectivamente.

Para los fines de la presente invención, se entenderá que la polimerización de crecimiento escalonado mediante la cual se forman ciertas MM1/sint incluye la polimerización de poliadición de crecimiento escalonado, connotando el primer término que los reactivos son 10 monómeros simples mientras que en el segundo, uno o más de los componentes para sintetizar MM1 se utiliza un prepolímero, por ej., un material que tiene un peso molecular intermedio entre el de los monómeros simples y el producto polimérico y se produce a su vez a partir de uno o más materiales monoméricos. En realizaciones particulares, MM1/sint formado mediante polimerización de crecimiento por etapas incluye materiales que comprenden, 15 contienen o están hechos de uno o más tomados del grupo que incluye, entre otros, (i) poliésteres obtenidos mediante polimerización por condensación de alcoholes polihídricos, por ejemplo, dioles. o polioles, con ácidos dicarboxílicos o ésteres de los mismos; o (ii) poliuretanos (PU, por sus siglas en Inglés) obtenidos mediante polimerización por etapas de alcoholes polihídricos con diisocianatos; o (iii) poliamidas obtenidas mediante polimerización 20 por condensación de poliaminas con ácidos dicarboxílicos o ésteres de los mismos, o mediante polimerización por adición de ácidos aminocarboxílicos o sus lactamas correspondientes.

Los ejemplos no limitantes de poliésteres incluyen: poli(tereftalato de etileno) (PET), sintetizado a partir de etano-1,2-diol (etilenglicol o EG) y ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo (DMT, por sus siglas en Inglés); otros compuestos de poli(tereftalato de alquileno) en 25 los que EG se reemplaza por dioles con la fórmula general,  $(C_xH_y)(OH)_2$ , donde  $y = 2x$  o  $2x - 2$  y alquileno incluye, a modo de ejemplo no limitante, trimetileno, butileno y ciclohexenimetileno; y resinas de poliéster formuladas a partir de uno o más alcoholes polihídricos y de ácidos carboxílicos polibásicos que contienen al menos dos grupos carboxilo, o de ésteres de los mismos, ej., ésteres metílicos o ésteres etílicos. Los ejemplos no limitantes 30 de PU incluyen aquellos formulados a partir de uno o más alcoholes polihídricos diversos y/o polioles prepoliméricos y de diisocianatos, ejemplos de estos últimos incluyen, entre otros,

diisocianato de metilendifenilo (MDI, por sus siglas en Inglés) y diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en Inglés). Los ejemplos no limitantes de alcoholes polihídricos usados para producir poliésteres incluyen uno o más tomados del grupo que incluye, entre otros, aquellos con las fórmulas:  $C_xH_{(2x+2-y)}(OH)_y$ , que incluye dioles, trioles y tetroles ( $y = 2, 3$  y  $4$ , respectivamente, y  $x \geq y$ ), así como sorbitol ( $x = y = 6$ ) y sorbitán ( $x = 6, y = 5$ );  $HO(C_xH_{2x}O)_nH$ , que incluye polioxialquilendioles; y aductos de polioxialquileo terminados en hidroxilo de cualquiera de dioles, trioles o tetroles, o de sorbitán o sorbitol. Los ejemplos no limitantes de polioxialquileños incluyen: polioximetileno, polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno ( $x = 1, 2, 3$  y  $4$ , respectivamente, y  $n$  tiene valores de cerca de 1 a cerca de 15); polioxialquileños mixtos preparados mediante copolimerización de dos o más óxidos de alquileo, ej. de óxido de etileno y óxido de propileno tal que  $2 < x < 3$ ; y homólogos de polioxietileno de MW-bajo tales como dietilenglicol y trietilenglicol ( $x = 2, y = 2$  y  $3$ , respectivamente) y sus homólogos a base de propileno ( $x = 3$ ). Los alcoholes polihídricos utilizados para producir PU incluyen uno o más tomados del grupo que incluye, entre otros, los enumerados anteriormente en relación con resinas de poliéster; y resinas de poliéster descritas anteriormente, formuladas con un número de equivalentes de hidroxilo de alcoholes polihídricos que excede el número de equivalentes de ácido de ácidos carboxílicos polibásicos de manera que la polimerización por condensación produce polioles terminados en hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de ácidos carboxílicos polibásicos incluyen compuestos o mezclas de compuestos de fórmula general  $(C_xH_y)(COOH)_z$ , donde  $x$  normalmente tiene valores de cerca de 1 a cerca de 40,  $y = 2x$  para compuestos saturados,  $y \leq 2x$  para compuestos insaturados, y normalmente tiene valores de 2 a cerca de 3. Los ácidos dicarboxílicos comunes incluyen aquellos con la fórmula  $HOOC(CH_2)_nCOOH$ , donde  $n$  normalmente tiene valores de cerca de 1 a 16; y también ácidos grasos dímeros producidos mediante dimerización catalizada de ácidos grasos que contienen entre cerca de 14 y cerca de 22 carbonos, por ejemplo, mediante dimerización del ácido oleico,  $(C_{17}H_{33})COOH$ , para formar un ácido dicarboxílico cuya fórmula es nominalmente  $HOOC(C_{34}H_{66})COOH$ .

Los ejemplos no limitantes de poliamidas incluyen diversos materiales denominados comúnmente nylon, que incluyen: nylon-c,d tal como nylon-4,6, nylon-6,6, nylon-6,9, nylon-6,10, nylon-6,12, y nylon-10,10, que se preparan mediante polimerización por condensación entre diaminas  $H_2N(CH_2)_cNH_2$  ( $4 \leq c \leq 10$ ) y diácidos  $HOOC(CH_2)_dCOOH$  ( $6 \leq d \leq 12$ ) para

obtener polímeros con el fórmula general,  $[\text{NH}(\text{CH}_2)_e\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{d-2}\text{CO}]_n$ ; y también nylon-e como nylon-3, nylon-6, nylon-8, nylon-10, nylon-11, preparados mediante polimerización por condensación de ácidos aminocarboxílicos de fórmula general  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{e-1}\text{NH}_2$  ( $3 \leq e \leq 12$ ), o mediante polimerización por adición de sus correspondientes lactamas, para obtener

5 polímeros de fórmula general,  $[\text{NH}(\text{CH}_2)_{e-1}\text{CO}]_n$ .

Deconstrucción Quimiolítica de MM1/sint. En realizaciones particulares que promueven Reacciones1 para deconstruir MM1/sint, A1T1 consta de uno o más materiales del grupo que incluye, entre otros: agua; un alcohol tal como metanol, etanol, etano-1,2-diol,

10 propano-1,2,3-triol, butano-1,4-diol y similares; y aminas que incluyen mono y dialquil aminas tales como metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina y similares. En comparación con la técnica anterior para la despolimerización de MM1/sint como PET y PU, las realizaciones particulares que efectúan quimiólisis en MM1/sint son únicas y no obvias con respecto a A2, que puede operar mejorando ventajosamente las tasas de Reacciones1 para lograr los

15 resultados deseados más rápidamente y /o a temperaturas más bajas evitando al mismo tiempo ciertas reacciones indeseables que de otro modo podrían ocurrir a temperaturas elevadas. Pero como se explicará ahora, la importancia de tales realizaciones reside en las transformaciones posteriores de los productos de la quimiólisis mediante reacciones deseables adicionales que respaldan la producción de combustibles y químicos de mayor valor.

20 Realizaciones particulares promueven la deconstrucción de MM1/sint para obtener una primera mezcla de productos (Producto1) mediante la operación de Reacciones1 en enlaces heteroátomos que, en el caso de MM1/sint, se formaron originalmente a través de la polimerización de crecimiento por etapas que obtuvo la cadena principal, cadena, matriz o red del polímero. Esas realizaciones producen fragmentos de MM correspondientes a componentes

25 que se combinaron para formar MM1/sint en la materia prima, como se representa en la Tabla I, incluyendo pero no limitado a: (i) alcoholes polihídricos y ácidos dicarboxílicos o ésteres de estos últimos, que se combinaron mediante polimerización por condensación para obtener poliésteres; o (ii) alcoholes polihídricos y diisocianatos, que se combinaron mediante polimerización por adición para formar PU; o (iii) diaminas y ácidos dicarboxílicos o ésteres

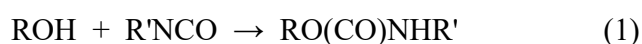
30 de estos últimos, o ácidos aminocarboxílicos o sus correspondientes lactamas, que se combinaron para formar poliamidas mediante reacciones de condensación y polimerización

por adición, respectivamente. Por lo tanto, a excepción de los diisocianatos utilizados en la producción de PU, la deconstrucción quimiolítica de MM1/sint produce en el Producto1 sustancialmente los mismos componentes que se combinaron para fabricarlos. Los isocianatos, en cambio, producen las aminas correspondientes según las reacciones (1) y (2), donde el

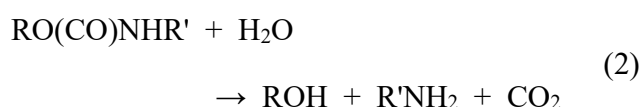
5 resultado neto equivale a la conocida reacción del isocianato con agua según la reacción (3).

### Reacciones Relacionadas a la Formación y Desconstrucción Quimiolítica de Poliuretanos.

#### Formación de Uretano



#### Hidroquimiólisis de Uretano



#### Reacción de Isocianato con Agua



**Tabla I. Ejemplos de Componentes en MM1/synth y Productos1 de Reacciones1.**

| Primer Macromolécula                                                  | Poliésteres y Resinas de Poliéster                                                                                                                                                   | Poliuretanos                                                                                                                                                                                                  | Poliamidas                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Componentes Usados para Sintetizar la Macromolécula (Ejemplos)</b> | Alcoholes Polihídricos, $\text{C}_x\text{H}_{(2x+2-y)}(\text{OH})_y$<br>Ácidos Carboxílicos Polibásicos, $(\text{C}_u\text{H}_{(2u+2-v)})(\text{COOH})_v$<br>donde $y > 1$ y $v > 1$ | Alcoholes Polihídricos, $\text{C}_x\text{H}_{(2x+2-y)}(\text{OH})_y$<br>Diisocianatos, ej., TDI $(\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2)$ y/o MDI $(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{NCO})_2)$ | Ácidos Carboxílicos Dibásicos, $(\text{C}_x\text{H}_{2x})(\text{COOH})_2$ , y Diaminas, ej., $(\text{C}_u\text{H}_{2u})(\text{NH}_2)_2$ ; o Ácidos aminocarboxílicos, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$ |
| <b>Ejemplo Fórmula(s) de Polímero</b>                                 | $[-\text{O}(\text{C}_x\text{H}_{(2x+2-y)})\text{O}(\text{CO})-(\text{C}_u\text{H}_{2u})(\text{CO})-]_n$<br>donde $v = y = 2$                                                         | $[-\text{O}(\text{C}_x\text{H}_{2x})\text{O}(\text{CO})-\text{NH}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}_3)\text{NH}-]_n$<br>donde $y = 2$ y el Diisocianato = TDI                                                   | $[-\text{NH}(\text{C}_y\text{H}_{2y})\text{NH}(\text{CO})-(\text{C}_u\text{H}_{2u})(\text{CO})]_n$<br>o $[\text{NH}(\text{CH}_2)_z(\text{CO})]_n$                                                             |
| <b>Productos de Hidroquimiólisis</b>                                  | Los componentes utilizados para sintetizar el poliéster, ej., alcoholes polihídricos y ácidos carboxílicos di-y tri-funcionales                                                      | Los alcoholes polihídricos utilizados para sintetizar la PU y las diaminas correspondientes a los                                                                                                             | Los mismos componentes utilizados para sintetizar la poliamida                                                                                                                                                |

La diversidad de MM1/sint en la materia prima determina la complejidad del Producto 1 obtenido de Reacciones 1. El caso más simple está ilustrado en realizaciones en las que

5 MM1/sint es un nylon-e particular, A1 es agua y las Reacciones 1 producen sustancialmente  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{e-1}\text{NH}_2$  como producto, que corresponde al ácido aminocarboxílico del que se obtuvo el nylon-e. producida, o a la lactama a partir de la cual se produjo. El siguiente más simple es cuando MM1 es un nylon-c,d particular, siendo ahora el producto sustancialmente una mezcla equimolar de la diamina  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_c\text{NH}_2$  y el diácido  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{d-2}\text{COOH}$ . De

10 manera similar, cuando la materia prima de la macromolécula es PET, las reacciones 1 producen una mezcla equimolar de EG y ácido tereftálico. El PET y el nylon de todo tipo son representativos de los termoplásticos, una categoría de polímeros que comúnmente son producidos por empresas que los suministran en forma granulada a otras empresas que los funden y reforman en diversos productos. Son químicamente simples y se producen

15 sustancialmente a partir de un solo monómero, por ej., como en el nylon-e, o dos monómeros por ejemplo, como en nylon-c,d y PET. Por tanto, la composición química del nylon-6,6 o del PET es sustancialmente la misma independientemente del fabricante.

Por el contrario, cuando MM1/sint es PU, o comprende o contiene resinas de poliéster elaboradas con alcoholes polihídricos, las mezclas de productos suelen ser mucho más

20 complejas y la naturaleza exacta de los componentes de la mezcla suele ser desconocida y en gran medida incognoscible. La razón es doble. Considere las espumas de PU, que comúnmente son suministradas por empresas que se especializan en la formulación de sistemas patentados de poliuretano de dos partes que contienen agentes espumantes, catalizadores de polimerización y retardantes de llama, para cumplir con los requisitos de rendimiento de las

25 aplicaciones específicas de los clientes. Por ejemplo, los productores de placas aislantes de espuma rígida utilizadas en la construcción o de placas de espuma flexible utilizadas en cojines de asientos o colchones no necesariamente producen polioles e isocianatos prepoliméricos, sino que los compran listos para usar a proveedores de sistemas. Alternativamente, los grandes productores de productos de espuma de PU pueden formular los propios. Independientemente,

30 los sistemas de PU rara vez, o nunca, se formulan a partir de un solo alcohol polihídrico e

incluso pueden usar más de un tipo de diisocianato. Consideremos además que el PU recuperado de flujos de materiales posconsumo inevitablemente tendrá orígenes diversos, por ejemplo, espumas recuperadas de colchones, cojines de asientos, automóviles y renovaciones de edificios. La situación puede agravarse aún más en corrientes de materiales posconsumo  
5 que contienen no sólo PU sino también poliamidas (nylons) y/o poliésteres, siendo la composición de cada uno diversa e indeterminada.

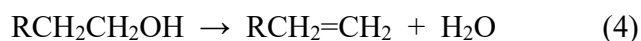
Por consiguiente, en realizaciones particulares que promueven Reacciones1 en la materia prima de macromolécula, (i) la materia prima es MM1/sint que comprende o contiene uno o más tomados del grupo que consiste, pero no está limitado a, poliésteres, resinas de  
10 poliéster, PU y poliamidas; y (ii) A1T1 es agua; y (iii) la mezcla de reacción es obtenida poniendo en contacto la materia prima con A1T1 a temperatura y presión elevadas en presencia de A2; y (iv) la relación de masa de materia prima-A1T1 está entre cerca de 2:1 y cerca de 1:8; y (v) T(rango)1 está entre cerca de 200°C y cerca de 330°C y la presión es suficiente para mantener más de cerca del 15% de A1 en la fase líquida; y (vi) Los Productos1 de MM1/synth  
15 incluyen componentes correspondientes a aquellos que se combinaron para formar MM1/sint en la materia prima, incluyendo pero no limitados a alcoholes polihídricos, ácidos carboxílicos polibásicos y poliaminas, como se muestra en la Tabla I.

Segundas Reacciones Deseables de Ciertos MM1/sint. Después de la deconstrucción  
20 antes mencionada de MM1/sint mediante Reacciones1, y en condiciones asociadas con Reacciones1, pueden ocurrir reacciones adicionales en los casos en que la mezcla del producto incluya componentes que comprenden un resto de hidrocarburo saturado que porte funcionalidad hidroxilo y/o amina, que estaba involucrado en enlaces heteroátomos cuya formación definió la cadena principal, cadena, red o matriz de ciertos MM1/sint. Las  
25 reacciones adicionales provocan la eliminación in situ de heteroátomos en dicha funcionalidad, posterior a la formación de los componentes en la primera mezcla de productos a través de la Reacción1, obteniendo así hidrocarburos como se muestra en las reacciones (4) - (5). Ejemplos no limitantes de componentes que sufren conversión en hidrocarburos son uno o más tomados del grupo que incluye alcoholes polihídricos de resinas de poliéster y/o poliuretanos y diaminas  
30 de poliamidas. Por el contrario, la funcionalidad carboxilo en ácidos carboxílicos polibásicos de poliésteres y/o poliamidas no sufre fácilmente reacciones de eliminación, descarbonilación

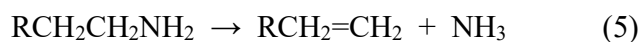
o descarboxilación en las mismas condiciones. Los componentes que son difuncionales tienen la fórmula general  $(C_uH_v)X_2$ , where  $X = -OH, -NH_2$ , o  $-COOH$  y  $v$  tiene valores entre cerca de  $2u$  y cerca de  $2u - 2$ . Cuando el resto hidrocarbonado  $(C_uH_v)$  comprende una cantidad  $n$  de grupos metileno, entonces los componentes tienen la fórmula general  $X(CH_2)_nX$ , los cuales se eliminan para obtener una diolefina  $CH_2=CH(CH_2)_{u-4}CH=CH_2$  de acuerdo con las reacciones (4) – (5) por deshidratación y desaminación cuando  $X = -OH$ , and  $-NH_2$ , respectivamente. Los alquenos son más reactivos que los hidrocarburos saturados, lo que hace que su presencia en la mezcla de productos sea potencialmente problemática debido a la posibilidad de que reaccionen entre sí en las condiciones predominantes de Reacciones1. Como se examinará más adelante, surge un problema similar en relación con las segundas macromoléculas.

## **Producción de Hidrocarburos por Reacciones2.**

### Deshidratación de Alcoholes



### Desaminación de Aminas



Promoción de Reacciones2. En realizaciones en donde la primera mezcla de productos contiene alcoholes polihídricos y A1T1 es agua, esta última inhibirá fuertemente la reacción (4) porque el agua es un producto. Por consiguiente, realizaciones particulares promueven la reacción (4) en la primera mezcla de productos eliminando sustancialmente toda el agua líquida de la mezcla de productos mediante destilación, lo que también sirve para impulsar aún más la reacción (4) al eliminar el agua producida por la misma.

20

Reacciones1 de MM1/renov. En otras realizaciones particulares, MM1 son macromoléculas renovables, MM1/renov, derivadas de materias primas renovables, cuyos ejemplos no limitantes incluyen celulosa, lignina, lignocelulosa, aceites renovables y biomasa. Todos los MM1/renov comprenden subestructuras moleculares unidas a través de una funcionalidad que contiene heteroátomos, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen ésteres y éteres tales como los que se encuentran en MM1/sint, así como funcionalidad acetal,

25

hemiacetal, hemicetal y péptida, todos los cuales son susceptibles a la deconstrucción mediante Reacciones1 según las realizaciones descritas en el presente documento.

Materia Prima: Segundas Macromoléculas. En otras realizaciones particulares que

5 promueven la deconstrucción de macromoléculas a través de Reacciones1, la materia prima incluye materiales que son segundas macromoléculas (MM2), que, como MM1, también son diversas pero difieren de MM1 en la medida en que (i) los enlaces que definen la cadena principal, cadena, matriz o red del polímero comprenden sustancialmente enlaces entre átomos de carbono en lugar de heteroátomos; y (ii) no son renovables. Los ejemplos no limitantes de

10 MM2 incluyen: polímeros sintéticos (MM2/sint) con la fórmula general  $((CH_2CRR')_n$ ; componentes de MW-mayor de petróleo pesado y bitumen, por ejemplo, resid (MM2/resid), incluyendo pero no limitado a asfaltenos, y también maltenos cuya polaridad y/o MW son elevados en comparación con otros maltenos; y la fracción de caucho de neumático que comprende sustancialmente polímero de hidrocarburo (MM2/neumático). En la fórmula

15 general  $(CH_2CRR')_n$  para MM2/sint, los dos átomos de carbono representan la cadena del polímero o cadena principal, mientras que R y R' son sustituyentes en la misma, cuyos ejemplos no limitantes incluyen: (i) R = H y R' = H, metilo, etilo, vinilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilhexilo, ciclohexilo, fenilo, heptilo, octilo y similares; (ii) R = R' = metilo; y (iii) R = H y R' = Cl, que es cloruro de polivinilo. Los ejemplos no limitantes de  $(CH_2CRR')_n$  incluyen

20 polímeros sintéticos comunes tales como polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS) en los que R' = H, metilo y fenilo, respectivamente, y R = H. En MM2/resid, los enlaces covalentes dentro y entre subestructuras moleculares pueden involucrar azufre, nitrógeno e incluso metales, mientras que la estructura general de la macromolécula se define sustancialmente por enlaces entre átomos de carbono. En MM2/neumático, se puede considerar

25 que la fracción de hidrocarburos del caucho del neumático que comprende macromoléculas tiene una estructura primaria y secundaria. Sin querer verse limitado por ninguna teoría de funcionamiento particular, el primero puede considerarse como una cadena o cadena principal de polímero, que normalmente se formula de diversas formas a partir de monómeros como estireno, butadieno e isopreno y, en algunos casos, a partir de caucho natural, de modo que la

30 estructura primaria está definida sustancialmente por enlaces entre átomos de carbono; y la estructura secundaria puede considerarse como la matriz o red necesaria para proporcionar la

durabilidad mecánica y química requerida, que se crea mediante la reticulación de estructuras primarias y comúnmente implica heteroátomos, por ejemplo, vulcanización en la que el heteroátomo es azufre. Aunque el caucho de los neumáticos está relacionado con MM1 con respecto a los heteroátomos que le confieren estructura secundaria, está incluido con MM2 con  
5 respecto a su estructura primaria.

Necesidad de Extinción Química. En las Reacciones1 que deconstruyen quimiolíticamente MM2, A1 es agua, pero a diferencia de MM1, no se incorpora a los fragmentos de producto de PM2 inferior de MM2. Y aunque se pueden generar fragmentos  
10 reactivos de MW-bajo que contienen alquenos a partir de solo ciertos componentes en mezclas de productos obtenidos a partir de MM1, la termoquimiólisis de MM2 produce una preponderancia de uno o más tipos de intermedios que son inestables o metaestables y, en diversos grados, reactivos. Aunque no deseamos estar limitados por una teoría química particular, dichos intermedios pueden contener funcionalidad reactiva en forma de  
15 carbaniones, carbocationes, alquenos o radicales libres. La neutralización o extinción de tales especies aniónicas y catiónicas puede ocurrir directamente mediante mecanismos bien entendidos, por ejemplo, transferencia de protones del agua al anión y reacción del ion hidróxido resultante con el catión para formar un alcohol que posteriormente se deshidrata para formar un alqueno. O bien, el alqueno se forma directamente cuando un carbanión desprotona  
20 un carbocatión. Pero lo problemático es que los alquenos formados por ciertos mecanismos pueden reaccionar con carbocationes, radicales libres e incluso entre sí; y los carbocationes pueden reaccionar con los carbaniones. Tales recombinaciones de fragmentos moleculares reactivos pueden continuar produciendo macromoléculas incluso más grandes que las de la materia prima de macromoléculas. Ante esta posibilidad de mezclas de productos de  
25 Reacciones1 que involucran tanto MM1 como MM2, los inventores reconocieron la necesidad de prevenir tales reacciones indeseables mediante la promoción deliberada de terceras reacciones deseables que preserven los beneficios de las Reacciones1 y Reacciones2, por ejemplo, la producción de fragmentos de MW más bajo a partir de MM. Por consiguiente, las realizaciones particulares que deconstruyen macromoléculas en fragmentos de MW inferior a  
30 través de Reacciones1 implican, según corresponda, un tercer agente (A3) que facilita la extinción de intermedios reactivos, incluida la reducción de la funcionalidad alqueno.

La Inadecuabilidad del Hidrógeno Molecular. La forma establecida desde hace mucho tiempo de lograr dicha extinción y reducción es mediante la adición de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) a través de procesos que pueden denominarse generalmente hidrotratamiento. Esto puede resultar muy económico y eficiente en determinados contextos, por ej., en refinerías de petróleo integradas. Sin embargo, el hidrotratamiento también conlleva desventajas, que se relacionan con la fuente de hidrógeno, las condiciones de reacción, los requisitos de energía, la escala y las emisiones. Un desafío que debe superarse en el hidrotratamiento es que el  $H_2$  puede considerarse relativamente estable, incluso inerte, aparte de las condiciones en las que no lo es; los mejores ejemplos de esto último son quizás el Hindenburg y los vehículos de lanzamiento espacial. Pero en el contexto de los procesos de producción química, se debe inducir la reacción del hidrógeno, lo que comúnmente se logra mediante el empleo de catalizadores heterogéneos a presiones parciales elevadas para el hidrógeno, por ejemplo, 1000 psi.

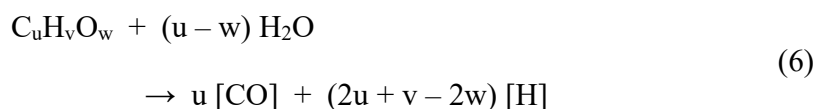
Un segundo problema con el  $H_2$  es que la forma más común, práctica y económica de producirlo es mediante reformado catalítico con vapor de metano (MSR, por sus siglas en Inglés), cuya reacción neta es  $CH_4 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 4 H_2$ . Es un ejemplo específico de procesos que producen  $H_2$  a partir de diversas materias primas con la fórmula  $C_uH_v$  según la ecuación neta,  $C_uH_v + 2u H_2O \rightarrow u CO_2 + (2u + v/2) H_2$ . Las alternativas al metano ( $u = 1$ ,  $v = 4$ ) incluyen carbón ( $0 \leq v \ll 1$ ) e hidrocarburos como la nafta (normalmente  $u = 5$  a  $10$  y  $2u \leq v \leq 2u + 2$ ), pero el nombre MSR denota la supremacía del gas natural como materia prima. Como lo implican las palabras vapor y catalítico, la producción de  $H_2$  mediante tales procesos consume mucha energía y requiere catalizadores. Dentro de las operaciones petroquímicas integradas donde los requisitos de infraestructura se pueden satisfacer de manera relativamente sencilla, el reformado catalítico con vapor es práctico y económico. Pero lo es menos en implementaciones independientes a pequeña escala debido a la disminución de la eficiencia, así como a consideraciones de gasto de capital y gastos de operación. Cualquier visión de que la tecnología de reforma convencional es un medio eficiente para producir  $H_2$  necesariamente ignora el costo ambiental de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Según las ecuaciones dadas anteriormente, cada tonelada de hidrógeno producida produce entre 5.5 toneladas y 11 toneladas de  $CO_2$  cuando las materias primas son metano puro y carbono,

respectivamente. Pero para MSR, una contabilidad exhaustiva de todos los factores, incluyendo los requisitos energéticos, arroja una cifra más realista y aceptada de nueve toneladas o más de CO<sub>2</sub> por tonelada de H<sub>2</sub> producida. Sin embargo, incluso si el llamado hidrógeno azul y verde elimina las emisiones de GHG y se desarrollan enfoques sencillos para la producción y manipulación del H<sub>2</sub>, estos no mitigan las condiciones antes mencionadas para la aplicación del H<sub>2</sub> para los propósitos actuales de la extinción química.

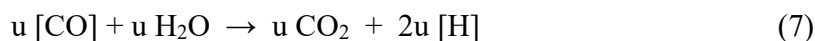
Extinción química por Tercera y Cuarta Reacciones. Debido a los muchos problemas con el H<sub>2</sub> que acabamos de enumerar, los inventores determinaron que el tercer agente necesario no debería ser el H<sub>2</sub>. Los esfuerzos por encontrar una alternativa condujeron al descubrimiento de un fenómeno completamente novedoso y no obvio mediante el cual terceras reacciones deseables (Reacciones3) apagan los fragmentos reactivos de las Reacciones1 y/o Reacciones2 mediante la operación de equivalentes de hidrógeno [H] generados cuando un tercer agente (A3) con la fórmula general C<sub>u</sub>H<sub>v</sub>O<sub>w</sub> sufre la cuarta reacción deseable (Reacciones4). Aunque no deseamos estar ligados a ninguna teoría de funcionamiento en particular, se cree que tales materiales A3 experimentan reformado acuoso (AR, por sus siglas en Inglés) *in situ* en la mezcla de reacción para generar los equivalentes de hidrógeno antes mencionados en analogía con el reformado en fase acuosa (APR, por sus siglas en Inglés). Las reacciones químicas involucradas en APR se describen comúnmente en la literatura como el mismo y familiar proceso de reformado con vapor de dos pasos: reacción entre agua y algún compuesto C<sub>u</sub>H<sub>v</sub>O<sub>w</sub> para producir gas de síntesis (gas de síntesis); y posteriormente la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR, por sus siglas en Inglés). Específicamente, los productos del gas de síntesis se dan como monóxido de carbono (CO) y H<sub>2</sub>, mientras que los productos de la reacción de desplazamiento se dan como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Las ecuaciones (6) a (8) presentan una contabilidad alternativa de AR mediante reacciones4 en realizaciones de la presente invención donde puede existir agua en las fases líquida y/o gaseosa. Aunque el CO<sub>2</sub> es un producto de acuerdo con las representaciones habituales de APR, las ecuaciones (6) y (7) no se adhieren a la representación habitual del CO como un intermedio discreto que sufre oxidación a CO<sub>2</sub>, sino más bien como [CO]. Asimismo, las ecuaciones (6) a (8) no indican hidrógeno como la especie química discreta H<sub>2</sub>, sino como [H].

**Producción de [H] a partir de Compuestos A3  
C<sub>u</sub>H<sub>v</sub>O<sub>w</sub> por Reacciones4.**

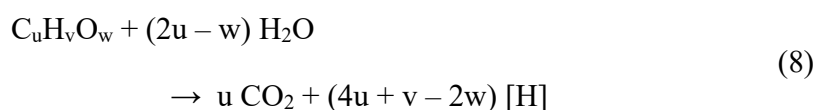
Analogía de Syngas



Analogía de la Reacción de Desplazamiento de Agua-Gas



Reacción de Reformación Acuosa Neta *in situ*



- 5        Aquí, los términos entre corchetes [H] y [CO] denotan equivalentes químicos, no concentraciones, y deben entenderse como equivalentes de hidrógeno y equivalentes de CO, respectivamente, o alternativamente H(equiv) y CO(equiv). Esto connota que (i) la especie entre paréntesis opera dentro de las reacciones como si existiera en esa forma discreta, mientras que (ii) en realidad puede existir en alguna otra forma química de una pluralidad de formas químicas, o puede ser el resultado neto de otras reacciones no especificadas ni conocidas. Por lo tanto, [H] y [CO] son expresiones de equivalencia estequiométrica o química pero no necesariamente denotan identidad química; representan resultados netos de la conversión de reactivos C<sub>u</sub>H<sub>v</sub>O<sub>w</sub> en los productos CO<sub>2</sub> y [H] a través de mecanismos químicos no especificados. Por lo tanto, [CO] denota una realidad química que puede o no involucrar
- 10        formalmente al compuesto discreto CO; es una representación de una realidad que puede ser más compleja. De manera similar, en el contexto de Reacciones3, [H] opera para proporcionar resultados químicos sustancialmente equivalentes a aquellos que se obtendrían si H<sub>2</sub> estuviera disponible y pudiera lograrse la extinción deseada, pero la forma química y la reactividad de [H] son diferente al de H<sub>2</sub>; y 2[H] es estequiométricamente equivalente a H<sub>2</sub> pero no
- 15        necesariamente formalmente equivalente. Un razonamiento similar subyace a la identificación de las reacciones (6) y (7) como análogas a las asociadas con la producción de gas de síntesis y con WGSR, respectivamente: las ecuaciones denotan equivalencia estequiométrica pero no formal.
- 20

La evidencia de la producción [H] por Reacciones3 está bien establecida para la materia prima MM de los dos tipos, MM1 y MM2. En el Caso 1, los enlaces heteroátomos en MM1 son ésteres y las subestructuras contienen funcionalidad alqueno, sin embargo, los componentes obtenidos después de la deconstrucción de MM1 mediante Reacciones1 están sustancialmente saturados en presencia de A3 mientras que en su ausencia las insaturaciones persisten sustancialmente cuantitativamente en la mezcla del producto. En el Caso 2, el MM2 fueron asfaltenos separados del bitumen. Cuando se sometió a condiciones que promovieron las Reacciones1 con y sin A3, el producto de las Reacciones1 era inicialmente un líquido de viscosidad relativamente baja que fluía libremente a ambiente T en contraste con el material de partida, que era un sólido granular. En ausencia de A3, el producto se endureció hasta convertirse en un sólido intratable en 24 horas a ambiente T, lo que evidencia la recombinación de fragmentos intermedios reactivos o metaestables. Por el contrario, la adición de A3 a la primera mezcla de reacción obtuvo un producto que era completamente estable y persistía indefinidamente como un líquido.

En los casos 1 y 2, si A3 se convirtiera cuantitativamente en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> mediante AR, entonces la presión parcial de H<sub>2</sub> habría sido de 79 psi y 1.7 psi, respectivamente, en los reactores en las condiciones empleadas. Pero suponiendo que esto sucediera, la presión parcial de H<sub>2</sub> nunca alcanzaría ni siquiera esos niveles, ya que al menos una parte se consumiría en Reacciones2. Sin embargo, incluso el valor más alto está muy por debajo del rango típico en el hidrotratamiento, por ejemplo, 150 psi - 2500 psi, y la reducción se produjo en ausencia de cualquier catalizador heterogéneo como los utilizados para promover el hidrotratamiento. Estos hechos apuntan a la generación en lugar de [H] y su funcionamiento de manera que se obtengan productos correspondientes a la adición de hidrógeno pero sin la intermediación del H<sub>2</sub>. E incluso si el A2 operara catalíticamente para promover el hidrotratamiento mediante mecanismos que involucran al H<sub>2</sub>, las tasas serían tan bajas que resultarían irrelevantes por las razones que acabamos de enumerar. En cambio, esto sugiere que la extinción en las Reacciones3 ocurre sustancialmente mediante mecanismos químicos diferentes a los del hidrotratamiento convencional, lo que justifica la designación de [H] en lugar de H<sub>2</sub> debido a que los resultados observados no pueden explicarse por la generación y operación de este último.

Tercer Agente Tipo 1. En realizaciones particulares que mejoran MM2 mediante Reacciones1 y Reacciones2, A3 comprende compuestos con la fórmula empírica  $C_uH_vO_w$  e incluye uno o más compuestos o mezclas de compuestos cuya composición se relaciona generalmente con tres tipos de materiales. El tercer agente tipo 1 (A3T1) es uno o más

5 materiales tomados del grupo para el cual las fórmulas empíricas representativas incluyen a modo de ejemplo no limitante:  $(C_x(H_2O)_y)_n$ , que incluye carbohidratos ( $n \geq 1$ ) y también polisacáridos y celulosa. ( $n > 1$ );  $(CH_2O)_n$ , que incluye monosacáridos, por ejemplo,  $n = 3, 5$  o  $6$ ;  $(C_6H_{10}O_5)_n$  o  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , que también puede incluir celulosa; y  $C_xH_{(2x+2)}O_y$ , que incluye alcoholes, dioles, trioles y tetroles ( $y = 1, 2, 3$  y  $4$ , respectivamente, y  $x \geq y$ ), así como sorbitol

10 ( $x = y = 6$ ) y sorbitán ( $x = 6, y = 5$ );  $(CH_2CH(OH))_n$ , que incluye alcohol polivinílico; y  $(C_uH_vO_w)_n$  donde  $u$  está entre cerca de 28 y cerca de 34 y  $v$  está entre aproximadamente 30 y 38 y  $w$  está entre cerca de 9 y cerca de 13, que incluye lignina para la cual  $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$  es representativa. Los ejemplos no limitantes de dioles incluyen: etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol; butano-1,2-diol y sus isómeros 1,3, 1,4 y 2,3. Los ejemplos no

15 limitantes de trioles incluyen: 1,2,3-propanotriol y 1,2,4-butanotriol. Y ejemplos no limitantes de tetroles incluyen eritritol y pentaeritritol ( $x = 4$  y  $5$ , respectivamente). Estos ejemplos ilustran dos características generales de A3T1: (i) abarcan una amplia gama de pesos moleculares, desde compuestos de MW relativamente bajo que contienen entre uno y seis átomos de carbono, hasta compuestos poliméricos de MW superior que comprenden un

20 conjunto de uno o varios átomos de carbono monoméricos. o subestructuras similares a monómeros (ej., polisacáridos, celulosa y lignina); y (ii) con la excepción de los alcoholes simples  $C_xH_{(2x+2)}O_y$  ( $y = 1$ ) y la lignina, tanto los compuestos de MW bajo como las subestructuras de los compuestos de MW alto tienen una pluralidad de funcionalidades hidroxilo.

25

Tercer Agente Tipo 2. El Tercer Agente Tipo 2 (A3T2) incluye a modo de ejemplo no limitante uno o más materiales de fórmula empírica  $RO(C_xH_{2x}O)_nR$ , que incluyen polioxialquilendialquiléteres ( $R =$  metilo, etilo, propilo, butilo, etc. ) y los dioles correspondientes ( $R = H$ ). Los ejemplos no limitantes de polioxialquilenos incluyen:

30 polioximetileno, polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno ( $x = 1, 2, 3$  y  $4$ , respectivamente, y  $n \geq 2$  sin límite superior para los fines de la presente invención);

polioxialquilenos mixtos preparados mediante copolimerización de dos o más óxidos de alquileo, p.e. de óxido de etileno y óxido de propileno tal que  $2 < x < 3$ ; y homólogos de polioxietileno de MW bajo como dietilenglicol y trietilenglicol ( $R = H$ ,  $x = 2$  y  $n = 2$  y  $3$ , respectivamente), sus homólogos a base de propileno ( $x = 3$ ) y sus correspondientes mono y di-éteres alquílicos en los que uno o ambos grupos  $R$  es un grupo alquilo, por ejemplo, metilo, etilpropilo, butilo; y aductos de polioxialquileo de trioles, tetroles, monosacáridos y sorbitol de MW bajo.

Tercer Agente Tipo 3. El Tercer Agente Tipo 3 (A3T3) incluye a modo de ejemplo no limitante poliésteres, resinas de poliéster y poliuretanos producidos mediante reacciones con alcoholes polihídricos, donde ejemplos no limitantes de estos últimos incluyen uno o más materiales tomados del grupo que consiste en , entre otros, aquellos con las fórmulas:  $C_xH_{(2x+2-y)}(OH)_y$ , que incluye dioles, trioles y tetroles ( $y = 2, 3$  y  $4$ , respectivamente, y  $x \geq y$ ) como así como sorbitol ( $x = y = 6$ ) y sorbitán ( $x = 6$ ,  $y = 5$ );  $(C_xH_y)(OH)_2$ , que incluye alquilendioles, donde  $y = 2x$  o  $2x - 2$  y alquileo incluye a modo de ejemplo no limitante trimetileno, butileno y ciclohexendimetileno;  $HO(C_xH_{2x}O)_nH$ , que incluye polioxialquilendioles; y aductos de polioxialquileo terminados en hidroxilo de cualquiera de los dioles, trioles o tetroles antes mencionados, o de sorbitán o sorbitol. Los ejemplos no limitantes de polioxialquilenos incluyen: polioximetileno, polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno ( $x = 1, 2, 3$  y  $4$ , respectivamente, y  $n$  tiene valores de  $2$  a aproximadamente  $25$ ); polioxialquilenos mixtos preparados mediante copolimerización de dos o más óxidos de alquileo, ej. de óxido de etileno y óxido de propileno tal que  $2 < x < 3$ ; y homólogos de polioxietileno de MW bajo tales como dietilenglicol y trietilenglicol ( $x = 2$  y  $n = 2$  y  $3$ , respectivamente), sus homólogos a base de propileno ( $x = 3$ ).

25

Deconstrucción de A3T2 y A3T3. Las designaciones A3T1, A3T2 y A3T3 permiten la relación de los materiales A3 entre sí en términos de su composición y las reacciones que experimentan en realizaciones particulares con el fin último de generar [H]. Por ejemplo, cuando A3 consiste en o incluye A3T3, los enlaces éster o uretano son susceptibles a la hidrólisis en condiciones que promueven Reacciones1, lo que produce ácidos carboxílicos y aminas, respectivamente, además de alcoholes polihídricos (Tabla I). La Figura 6 muestra que

este último puede ser A3T1 o A3T2, según lo determinado por la composición de los poliésteres, resinas de poliéster o poliuretanos en A3T3. De manera similar, los expertos en la técnica reconocerán que los A3T2 son poliéteres y que los enlaces éter representan una funcionalidad hidroxilo latente debido a la posibilidad de que experimenten hidrólisis. La ecuación (9) describe esto de manera habitual como catalizado por un ácido fuerte, HA. Sin embargo, las realizaciones particulares que promueven Reacciones1 en MM1/sintetizador también promueven la hidroquimiólisis que despolimeriza los polioxialquilenos A3T2 como se representa en la Ecuación (10), donde A1 es H<sub>2</sub>O, A2 es el segundo agente, la aplicación de calor se indica mediante el uso habitual del símbolo Δ, y el producto es un alquilendiol. Por lo tanto, cuando los poliésteres y poliuretanos que contienen polioxialquilenpolioles se deconstruyen mediante la Reacciones1, esos polioles en el Producto1 también pueden sufrir una deconstrucción para obtener productos de alquilendiol A3T1, que a su vez están disponibles para sufrir las Reacciones4 para generar [H] según la Ecuación (11). Los expertos en la técnica reconocerán que las ecuaciones (10) y (11) no necesariamente ocurren secuencialmente, pero en realizaciones particulares pueden ocurrir simultáneamente, dependiendo de la proximidad de T(rango)1 a T(rango)3. Por ejemplo, en polioxialquilen dioles HO(C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>O)<sub>n</sub>H, los mecanismos AR pueden operar directamente en los grupos hidroxilo terminales al mismo tiempo que los mecanismos quimiolíticos operan para hidrolizar progresivamente los enlaces éter cuando T1/max es al menos T4/min.

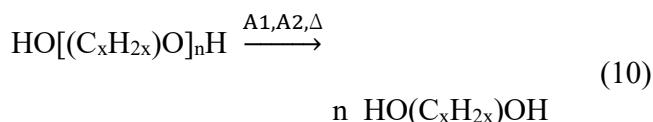
20

### **Hidrólisis de Éteres y Poliéteres, y AR del Producto Diol.**

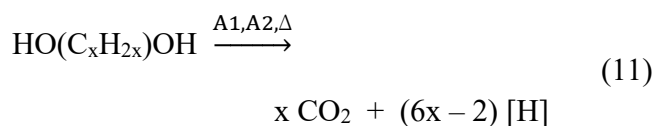
#### Hidrólisis catalizada por Ácido de un Alquil Éter



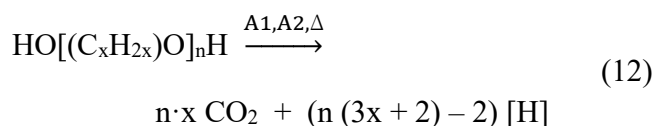
#### Hidrochemólisis de Polioxialquilenos



AR de Dioles de Alquileno



AR Neto de Polioxialquilenos



Las designaciones A3T1, A3T2 y A3T3 son orientativas. Por ejemplo, los aductos de polioxialquileno de alcoholes polihídricos de bajo PM se indican como A3T2, pero su deconstrucción completa a través de Reacciones1 produce los alcoholes polihídricos y los alquilendioles, los cuales son A3T1. Además, la lignina se considera generalmente como un polímero fenólico en el que los monómeros derivan sustancialmente del fenilpropano. Se denomina A3T1 porque, primero, una fracción significativa pero indeterminada de oxígeno en la lignina existe como funcionalidad hidroxilo; y en segundo lugar, la lignina y otro material A3T1, la celulosa, están estrechamente asociados, como se indica en el término compuesto lignocelulosa, que es una de las formas más abundantes de carbono fijo en la biósfera. Sin embargo, una fracción considerable de oxígeno en la lignina existe en forma de enlaces éter, lo que la hace análoga a los polioxialquilenos A3T2. Por tanto, la designación de la lignina como A3T1 no es arbitraria ni absoluta, ni pretende ser limitativa. Más bien, en todos los casos el propósito de las designaciones es organizar e ilustrar la química operativa en relación con la producción de [H] mediante Reacciones4.

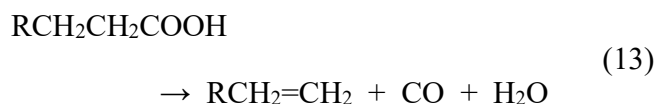
Operación de Terceros Agentes. Los compuestos A3 adecuados para generar [H] mediante reacciones4 contienen carbonos que contienen oxígeno cuyos números de oxidación son, por definición, positivos. En los ejemplos dados para A3T1, A3T2 y A3T3, los átomos de carbono que contienen oxígeno de importancia predominante son aquellos asociados con funcionalidades hidroxilo y éter, mientras que los grupos funcionales acetal, hemiacetal y hemicetal también pueden estar presentes en niveles más bajos en ciertos compuestos A3T1. Por el contrario, los compuestos que comprenden una funcionalidad puramente hidrocarbonada ( $\text{C}_u\text{H}_v\text{O}_w$  donde  $w = 0$ ), en los que los átomos de carbono están unidos sólo a

otros átomos de carbono y/o hidrógeno, tienen números de oxidación que son, por definición, negativos. Tal es el caso de MM2, en el que la estructura, cadena, matriz o red del polímero está definida sustancialmente por átomos de carbono unidos entre sí y carecen sustancialmente de heteroátomos, por ejemplo, los átomos de oxígeno no están interpuestos ni unidos a los átomos de carbono en funcionalidades tales. como grupos hidroxilo, éter o éster. La susceptibilidad de tales compuestos a sufrir reacciones<sup>4</sup> es significativamente menor en comparación con los compuestos A3. De hecho, en realizaciones particulares de la presente invención que operan sobre enlaces carbono-carbono para deconstruir MM2 a través de Reacciones<sup>1</sup> para obtener fragmentos de MW más bajo, estos últimos resisten sustancialmente AR, un hecho que corresponde a la ausencia de funcionalidad oxigenada y números de oxidación bajos. ej., -3 y -2 para grupos metilo y metileno en hidrocarburos saturados.

En el otro extremo está la funcionalidad carboxilato en la que el átomo de carbono que contiene oxígeno tiene, por definición, un alto número de oxidación positivo de +6, por ejemplo, en el grupo ácido carboxílico (-COOH) o en sus ésteres (-COOR), que someterse a hidrólisis en realizaciones particulares para obtener el correspondiente ácido carboxílico y alcohol ROH. A diferencia de realizaciones particulares en las que los alcoholes y aminas experimentan Reacciones<sup>2</sup> como se representa en las ecuaciones (4) y (5), respectivamente, o los materiales A3 experimentan Reacciones<sup>4</sup>, el carboxilato sufre eliminación mediante Reacciones<sup>5</sup>, como se representa en las ecuaciones (13) y (14), pero a una marcadamente mayor gravedad.

### **Producción de Hidrocarburos por Reacciones<sup>5</sup>.**

#### Descarbonilación de Ácidos Carboxílicos



#### Descarboxilación de Ácidos Carboxílicos



Aunque no deseamos estar limitados por ninguna teoría de funcionamiento particular, la predisposición, en realizaciones particulares, de los compuestos A3  $\text{C}_u\text{H}_v\text{O}_w$  ( $w > 0$ ) a

experimental AR según la Ecuación (8), y el rendimiento resultante de  $[H]$ , aparentemente se relaciona al número de oxidación de los átomos de carbono que contienen oxígeno. A modo de ejemplo no limitativo, los datos de la serie de grupos funcionales de la Tabla II apuntan a una disminución de  $[H]$  al aumentar el número de oxidación medio, mientras que la Figura 7 muestra gráficamente esta tendencia general. Por ejemplo, el número de oxidación de los átomos que contienen carbono aumenta de  $-1$  en B y C a  $+1$  en G, mientras que el rendimiento correspondiente de  $[H]$  se reduce a la mitad. Dado que  $[H]$  representa equivalentes de hidrógeno atómico, y que el estado de oxidación del hidrógeno en  $H_2O$  es  $+1$ , la producción de  $[H]$  es necesariamente consecuencia de una reacción redox en la que se oxida algo más, es decir, se oxida carbono. al  $CO_2$ , cuyo carbono tiene el estado de oxidación  $+4$ . La disminución del rendimiento de  $[H]$  en función del aumento del estado de oxidación de los carbonos que contienen oxígeno se relaciona, por lo tanto, con la disminución en el cambio en el estado de oxidación de los átomos de carbono que contienen oxígeno entre el reactivo y el producto,  $CO_2$ . Con respecto a las reacciones de ejemplo proporcionadas en la Tabla II, los expertos en la técnica reconocerán fácilmente que (i) pretenden ilustrar la dependencia de los resultados de AR con respecto a grupos funcionales con átomos de carbono que contienen oxígeno en diferentes estados de oxidación; (ii) no son limitantes con respecto al equilibrio de moléculas de ejemplo, representadas por el grupo R; y (iii) para mayor claridad, no contempla resultados de AR para grupos R, que pueden ser diversos en compuestos A3 de realizaciones particulares. Pero en consideración del eje vertical de la Figura 7, los compuestos A3 que experimentan Reacciones4 en realizaciones particulares contienen preferiblemente grupos funcionales para los cuales los rendimientos de  $[H]$  están entre cerca de 1 y cerca de 4, donde el rendimiento de  $[H]$  se define como el  $[H]$  total producido, cuando el grupo funcional es consumido por AR, dividido por el número total de átomos de carbono que portan oxígeno en el grupo funcional. Ese rango corresponde a un número de oxidación promedio para los átomos de carbono que portan oxígeno en los compuestos A3 de entre cerca de  $-1$  y cerca de  $1$ .

Las ecuaciones (15) a (17) ilustran aún más la tendencia evidente en la Figura 7, por la cual el rendimiento de  $[H]$  de un átomo de carbono que contiene oxígeno disminuye a medida que aumenta su oxidación. La ecuación (15) también presenta una alternativa al destino de los alcoholes  $RCH_2OH$ , que se muestra en la ecuación (4) sufriendo deshidratación en la Reacciones2. Esto no es una contradicción, sino una indicación de que se obtienen resultados

diferentes en función de (i) el régimen de temperatura y (ii) la composición química del alcohol. En algunos compuestos A3  $C_uH_vO_w$  descritos para realizaciones particulares, el valor de  $u$  puede ser relativamente grande en comparación con el valor de  $w$ , de modo que en la fracción  $f$  de átomos de carbono  $u$  que contienen oxígeno es relativamente pequeño, donde  $0 < f \leq 1$  y  $1 - f$  es la fracción de átomos de carbono en  $C_uH_vO_w$  que no contienen oxígeno. Aunque no deseamos estar limitados por ninguna teoría de funcionamiento particular, la fracción  $1 - f$  puede no ser tan susceptible de sufrir reacciones AR como los átomos de carbono asociados con una funcionalidad que sí contiene oxígeno. Las ecuaciones (15) a (17) ilustran esto para los ejemplos no limitantes de un alcohol, un aldehído y un ácido carboxílico correspondientes a B, G e I en la Tabla III, respectivamente, donde el grupo R para cada uno es un alquilo saturado. grupo ( $C_{u-1}H_{2u+1}$ ) y los productos en cada caso son el compuesto saturado  $C_{u-1}H_{2u}$ ,  $CO_2$  y  $[H]$  excepto en el caso de los ácidos carboxílicos. Por lo tanto, en algún valor de  $f$  o por debajo de él, partes de los compuestos  $C_uH_vO_w$  en realizaciones particulares no se consumen por completo a través de AR sino que en su lugar producen hidrocarburos que sustancialmente no contienen oxígeno.

**Tabla II. Variación en el Rendimiento  $[H]$  vs Estado de Oxidación de Carbono Portador de Oxígeno.**

| Compuesto*                                 | Tipo de Compuesto | No. Ox. Prom.† | Rendimiento $[H]$ ‡ | Reacción AR Neta§                               |
|--------------------------------------------|-------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------------------|
| A. $R\text{CH}_3$                          | Alcano            | -3             | 6**                 | $A + H_2O \rightarrow RH + CO_2 + 6 [H]$        |
| B. $R\text{CH}_2\text{OH}$                 | Alcohol           | -1             | 4                   | $B + H_2O \rightarrow RH + CO_2 + 4 [H]$        |
| C. $R\text{CH}_2\text{OCH}_2R$             | Éter              | -1             | 4                   | $C + 3 H_2O \rightarrow 2 RH + 2 CO_2 + 8 [H]$  |
| D. $R\text{CH}(\text{OCH}_2R)_2$           | Acetal            | -0.33          | 3.33                | $D + 4 H_2O \rightarrow 3 RH + 3 CO_2 + 10 [H]$ |
| E. $R\text{CH}(\text{OH})(\text{OCH}_2R)$  | Hemiacetal        | 0              | 4                   | $E + 2 H_2O \rightarrow 2 RH + 2 CO_2 + 8 [H]$  |
| F. $R\text{C}(\text{OH})(\text{OCH}_2R)_2$ | Hemicetal         | +0.33          | 1.3                 | $F + 2 H_2O \rightarrow 3 RH + 2 CO_2 + 4 [H]$  |
| G. $R\text{C}(\text{O})\text{H}$           | Aldehído          | +1             | 2                   | $G + H_2O \rightarrow RH + CO_2 + 2 [H]$        |
| H. $R\text{C}(\text{O})R$                  | Cetona            | +2             | 0                   | $H + H_2O \rightarrow 2 RH + CO_2 + 0 [H]$      |
| I. $R\text{C}(\text{O})\text{OH}$          | Ácido Carboxílico | +3             | 0**                 | $I \rightarrow RH + CO_2 + 0 [H]$               |

\* R representa el resto de la molécula orgánica y los paréntesis alrededor de CO son incluidos para enfatizar que es un grupo carbonilo en el cual el enlace carbono-oxígeno es un enlace doble,  $C=O$ . Aunque R es el mismo en los ejemplos A – I, esto no debería entenderse para connotar que todos los

grupos-R son necesariamente los mismos ni que ninguna funcionalidad en ellos es capaz de someterse a Reacciones4.

† El estado de oxidación promedio para todo el carbono que porta oxígeno (subrayado) en el grupo funcional.

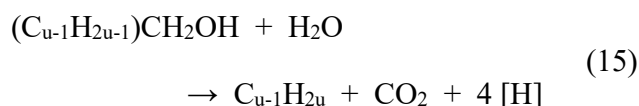
5 ‡ [H] total producido, cuando el grupo funcional es consumido por AR, dividido por el número total de átomos de carbono portadores de oxígeno en el grupo funcional.

\*\* Los valores para el rendimiento [H] corresponden a aquellos que aplicarían si el grupo funcional se consumiría a través de Reacciones4. (Provisto solo para comparación. El grupo metilo no contiene oxígeno, y ambos él y el grupo carboxilo son sustancialmente no susceptibles a Reacciones4.)

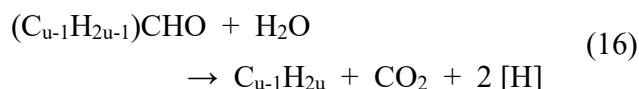
10 § En realizaciones que promueven terceras reacciones deseables.

### AR de Grupos Funcionales Oxigenados Terminales en Compuestos $C_uH_vO_w$ Saturados.

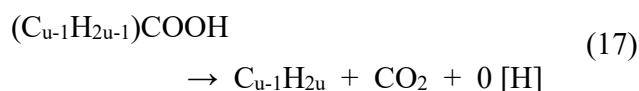
#### Alcohol Saturado



#### Aldehído Saturado



#### Ácido Carboxílico Saturado



15 La Tabla II, la discusión asociada con ella y la ecuación EA1T1 (17) también establecen que cuando los compuestos A3T1  $C_uH_vO_w$  contienen oxígeno no solo en grupos hidroxilo, sino también en funcionalidades de ácido carboxílico y cetona, estas últimas producen  $CO_2$  sin la producción beneficiosa de [H]. en realizaciones particulares que promueven Reacciones4. Por lo tanto, cuando  $C_uH_vO_w$  contiene la cantidad “a” de ácido carboxílico o equivalentes de  
20 cetona, la fórmula  $C_{(u-a)}H_vO_{(w-2a)}$  denota útilmente la porción de  $C_uH_vO_w$  que está disponible para funcionar como A3 productor de [H] y apunta a el requisito de que  $w > 2a$ . En realizaciones particulares que emplean A3, (i)  $C_uH_vO_w$  representa la fórmula de un compuesto específico y/o la composición agregada para una pluralidad de compuestos que juntos comprenden A3; (ii) los átomos de oxígeno están presentes en uno o más grupos funcionales

tomados del grupo que consiste en funcionalidades hidroxilo, éter, aldehído, acetal y hemiacetal; (iii) pueden estar presentes adicionalmente átomos de oxígeno en la funcionalidad ácido carboxílico y/o cetona siempre que  $w > 2a$ ; (iv) la relación  $(w-2a)/(u-a)$  está entre cerca de 0.1 y cerca de 1. En realizaciones particulares, A3 consiste en A3T1 para el cual  $(w-2a)/(u-a)$  está entre cerca de 0.25 y cerca de 1, mientras que los rendimientos de [H] son incluso más favorables cuando esa relación está entre cerca de 0.5 y cerca de 1 y son aún más favorables cuando la relación está entre cerca de 0.75 y cerca de 1. En otras realizaciones particulares, A3 consiste en A3T2 que carece de cantidades sustanciales de funcionalidad de ácido carboxílico. tal que  $a \ll w$ , y los valores para  $w/u$  están entre cerca de 0.5 y cerca de 2, mientras que los rendimientos de [H] son aún más favorables cuando esa relación está entre cerca de 0.5 y cerca de 1 y son aún más favorables cuando está entre cerca de 0.7 y cerca de 1.

La Tabla III presenta una caracterización alternativa del rendimiento de [H] para los compuestos A3 en realizaciones particulares, definiéndose ahora como [H] obtenido por mol de carbono en esos compuestos según la Ecuación (8). Por consiguiente, los valores de [H]/C en realizaciones particulares están entre alrededor de 4 y alrededor de 6 cuando los compuestos A3 incluyen A3T1 y A3T2 excepto lignina, donde A3T1 y A3T2 incluyen compuestos obtenidos a partir de A3T3 mediante Reacciones 1.

**Tabla III. Rendimiento Equivalente de Hidrógeno para A3T1 y A3T2, [H] por Mol de Carbono.**

| Segundo Agente*                    | Fórmula            | x | y | [H]/C |
|------------------------------------|--------------------|---|---|-------|
| Polisacáridos, Carbohidratos, etc. | $(C_x(H_2O)_y)_n$  | 6 | 6 | 4.00  |
| Celulosa                           | $(C_x(H_2O)_y)_n$  | 6 | 5 | 4.00  |
| Monosacáridos                      | $(C_xH_yO)_n$      | 1 | 2 | 4.00  |
| Sorbitol ( $x = y = 6$ )           | $C_xH_{(2x+2)}O_y$ | 6 | 6 | 4.33  |
| Sorbitán ( $x = 6, y = 5$ )        | $C_xH_{(2x+2)}O_y$ | 6 | 5 | 4.67  |
| Alcoholes ( $y = 1$ )              | $C_xH_{(2x+2)}O_y$ | 1 | 1 | 6.00  |
|                                    |                    | 2 | 1 | 6.00  |
|                                    |                    | 3 | 1 | 6.00  |
|                                    |                    | 4 | 1 | 6.00  |
| Trioles - glicerol                 | $C_xH_{(2x+2)}O_y$ | 3 | 3 | 4.67  |

| Segundo Agente*           | Fórmula               | x | y | [H]/C |
|---------------------------|-----------------------|---|---|-------|
| - butanotriol             |                       | 4 | 3 | 5.00  |
| Tetroles - eritritol      |                       | 4 | 4 | 4.50  |
| - pentaeritritol          |                       | 5 | 4 | 4.80  |
| Alcohol polivinílico      | $(C_xH_{2x}O_y)_n$    | 2 | 4 | 5.00  |
| Dioles de oxialquilenos y | $HO(C_xH_{2x}O_y)_nH$ | 1 | 2 | 4.00  |
| dioles de Poli            |                       | 2 | 2 | 5.00  |
| (oxialquilenos)           |                       | 3 | 2 | 5.33  |
| (A3T2)                    |                       | 4 | 2 | 5.50  |

\* Todos los ejemplos son A3T1 excepto como es notado.

Operación de Segundo Agente (A2). Mix1, la primera mezcla de reacción, se constituye mediante la combinación opcional de la materia prima preparada con A1T2 para obtener una premezcla, y la combinación adicional de la materia prima o la premezcla, según sea el caso, con A1T1 y A2. Ya se ha considerado la posibilidad de que el A2 pueda desempeñar un papel catalítico para promover la producción de  $H_2$  mediante mecanismos distintos de los subyacentes a las Reacciones4 para lograr resultados como los de las Reacciones3, en analogía con el hidrotratamiento convencional. Sin embargo, por las razones discutidas, que también son obvias para los expertos en la técnica, esto es poco probable y su relevancia es muy limitada, en la medida en que suceda. En cambio, los resultados de encarnaciones particulares que promueven Reacciones1 – Reacciones5 sugieren que, individualmente y en conjunto, las reacciones operan mediante mecanismos novedosos y no obvios. La Tabla IV presenta descripciones resumidas de las reacciones y sus resultados importantes, mientras que la Tabla V proporciona detalles adicionales sobre su realización en diversas realizaciones. Ambas tablas también presentan reacciones6 que no son reacciones quimiolíticas pero que funcionan para mejorar aún más el rendimiento líquido obtenido cuando las MM son residuos.

**Tabla IV. Descripción y Resumen de Resultados Importantes para Reacciones1 – Reacciones6.**

|                    | <b>Descripción</b>                                                                                                                                                                         | <b>Resultado</b>                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Reacciones1</b> | Desconstrucción quimiolítica de macromoléculas MM por la operación del primer y segundo agentes en una mezcla de reacción (Mix1) para obtener una primera mezcla de producto (Producto1)   | La formación de fragmentos de MW inferior que, en el caso de cierta materia prima MM, puede contener funcionalidad reactiva capaz de someterse a reacciones indeseables a través de la cual los fragmentos se recombinan |
| <b>Reacciones2</b> | Eliminación de grupos funcionales que contienen heteroátomos en ciertos fragmentos de MM en el Producto1, ej., alcoholes y aminas para obtener una segunda mezcla de productos (Producto2) | Formación de alquenos, los cuales son funcionalidades reactivas que pueden someterse a las reacciones indeseables                                                                                                        |
| <b>Reacciones3</b> | Extinción de funcionalidades reactivas en fragmentos de MM en el Producto2 por equivalentes de hidrógeno [H] para obtener una tercera mezcla de productos (Producto3)                      | Prevención de reacciones indeseables al eliminar sustancialmente las funcionalidades reactivas                                                                                                                           |
| <b>Reacciones4</b> | Reformado acuoso <i>in situ</i> de terceros agentes                                                                                                                                        | Producción de equivalentes de hidrógeno [H] requeridos en Reacciones3                                                                                                                                                    |
| <b>Reacciones5</b> | Eliminación de la funcionalidad carboxilo de fragmentos de MW inferior de cierta materia prima MM y la operación adicional de Reacciones3 y Reacciones4                                    | Producción de residuos de hidrocarburo saturado en fragmentos de MM                                                                                                                                                      |
| <b>Reacciones6</b> | High-severity thermolytic deconstruction of residue from Reactions5 when MM is residua                                                                                                     | Aumentar el rendimiento líquido obtenido a partir de residuos                                                                                                                                                            |

**Tabla V. Descripción y Resumen de Resultados Importantes para Reacciones1 – Reacciones6.**

| <b>Parámetro</b>           | <b>Reacciones1</b>      | <b>Reacciones2</b>  | <b>Reacciones3 &amp; Reacciones4</b> | <b>Reacciones5</b>        | <b>Reacciones6</b> |
|----------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------|
| Aplicabilidad <sup>a</sup> | Todo MM1 y MM2          | Para MM1 particular | Para MM1 y MM2 particular            | Para MM1 y MM2 particular | Para residuos      |
| Input                      | Materia Prima Preparada | Producto1           | Producto2                            | Producto3                 | Producto5          |
| Output                     | Producto1               | Producto2           | Producto3                            | Producto5                 | Producto6          |
| A1T1 <sup>b</sup>          | Requerida               | En Producto1        | En Producto2                         | In Producto3              | En Producto5       |
| A1T2                       | Según corresponda       |                     |                                      |                           |                    |

| <b>Parámetro</b>                  | <b>Reacciones1</b>                      | <b>Reacciones2</b>           | <b>Reacciones3<br/>&amp; Reacciones4</b> | <b>Reacciones5</b>                      | <b>Reacciones6</b>                      |
|-----------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| A2                                | Requerida                               | En Producto1                 | En Producto2                             | En Producto3                            | En Producto5                            |
| A3 <sup>c</sup>                   |                                         |                              | Requerida                                | Requerida                               | Requerida                               |
| T(rango)                          | T(rango)1                               | T(rango)2                    | T(rango)3                                | T(rango)5                               | T(rango)6                               |
| T(rango)<br>mínimo                | T1/min                                  | T2/min<br>≥ T1/min           | T3/min<br>≥ T2/min                       | T5/min<br>≥ T3/min                      | T6/min<br>≥ T5/min                      |
| T(rango)<br>máximo                | T1/max                                  | T2/max<br>≥ T1/max           | T3/max<br>≥ T2/max                       | T5/max<br>≥ T3/max                      | T6/max<br>≥ T5/max                      |
| T(rango) para<br>MM1 <sup>d</sup> | Cerca de 225 °C<br>a cerca de 370<br>°C |                              |                                          | Cerca de 325 °C<br>a cerca de 370<br>°C | No aplicable                            |
| T(rango) para<br>MM2 <sup>d</sup> | Cerca de 325 °C<br>a cerca de 370<br>°C |                              |                                          | Cerca de 325 °C<br>a cerca de 370<br>°C | Cerca de 370 °C<br>a cerca de 395<br>°C |
| Tiempo, t                         | t1                                      | t2                           | t3                                       | t5                                      | t6                                      |
| Rango para t<br>(minutos)         | Cerca de 2 a<br>cerca de 250            | Cerca de 2 a<br>cerca de 100 | Cerca de 2 a<br>cerca de 250             | Cerca de 2 a<br>cerca de 150            | Cerca de 2 a<br>cerca de 150            |

<sup>a</sup> Reacciones1 opera en todo MM mientras que la aplicabilidad de, y el requerimiento de Reacciones2 – Reacciones5 son determinados por la química del MM.

<sup>b</sup> A1T2 es agregado opcionalmente a la materia prima preparada para promover la desagregación de MM en la misma y así predisponerlos para someterse a Reacciones1.

5 <sup>c</sup> Reacciones1 puede obtener A3 a partir de ciertos MM1. Si la materia prima preparada también contiene otro MM1 que no produce A3, y/o contiene MM2, entonces A3 obtenido por Reacciones1 de ciertos MM1 están disponibles para Reacciones3/4. Alternativamente, A3 de fuentes externas puede ser agregado.

10 <sup>d</sup> Valores indicados para T/min y T/max son indicativos de aquellos que son aplicables con respecto a MM1 y MM2 y la diversidad de químicas representadas dentro de cada tipo.

La Tabla V muestra que todas las realizaciones comparten un punto de partida común, que es la deconstrucción de MM en la materia prima preparada mediante la operación de Reacciones1, donde las Reacciones1 se habilitan a través de A1T1 y A2 en T(rango)1, y donde T(rango)1 se selecciona con respecto a la susceptibilidad del MM a sufrir Reacciones1. Posteriormente, el destino de los fragmentos de MW menor en el Producto1 abarca una gama de posibilidades de acuerdo con la naturaleza química de la MM y de los fragmentos derivados de ellos, lo que a su vez determina las posibilidades de producir a partir de ellos aceites, productos químicos o combustibles de mayor valor. Las posibilidades de procesamiento adicional del Producto1 se han detallado anteriormente y se resumen en las Tablas IV y V. De

particular importancia es el hecho de que A1T1 y A2 persisten a través de todos y cada uno de los pasos de procesamiento posteriores a las Reacciones1, por ejemplo, en Producto1 – Producto5. Sin desear estar ligado a ninguna teoría de operación en particular, se cree que la actividad de esos agentes no solo es solitaria sino sinérgica, operando por separado y  
5 concomitantemente para permitir Reacciones2 – Reacciones5 a través de una variedad de mecanismos. Además, las Reacciones 1 a 5 ocurren en correspondencia nominal con aumentos de temperatura de T(rango)1 a T(rango)5. Por ejemplo, pueden ocurrir de manera algo o sustancialmente secuencial en realizaciones particulares donde  $T(\text{rango})1 < T(\text{rango})2 < T(\text{rango})3 < T(\text{rango})5$ , por ejemplo, las temperaturas mínima y máxima en un rango de  
10 temperatura dado son superiores a los del rango de temperatura anterior. Alternativamente, las reacciones ocurren sustancialmente al mismo tiempo en realizaciones particulares donde T(rango)1 a T(rango)5 son aproximadamente iguales, por ejemplo, alrededor de 325°C a alrededor de 375°C para MM1 y alrededor de 340°C a alrededor de 375°C para MM2.

La Tabla V también presenta las Reacciones6, que se aplican cuando los MM2 son  
15 residuos. Como se ha explicado, los mecanismos quimiolíticos para la deconstrucción molecular han disminuido su importancia en el régimen de temperatura más alto de T(rango)6 y dominan los mecanismos termolíticos. Sin embargo, las realizaciones particulares que promueven Reacciones6 se benefician de la operación tanto de A2 como de A3: A2 todavía desempeña un papel catalítico, promoviendo la deconstrucción de subestructuras residuales  
20 que resisten la quimiólisis con menor gravedad; y A3 sirve para apagar la funcionalidad reactiva de los fragmentos de MM resultantes producidos en condiciones de mayor gravedad. Las Reacciones6 operan efectivamente sobre lo que puede describirse como el residuo de los residuos, que es un líquido de alta viscosidad infundido con A2 que media las Reacciones4 *in situ* para generar equivalentes reductores por acción del agua en la fase de vapor.

25 Una pluralidad de cambios beneficiosos en las propiedades de A1T1 a temperaturas elevadas ya han sido notadas en relación con Reacciones1. De manera similar, se piensa que A2 opera en una o más de una pluralidad de modalidades posibles, de las cuales los siguientes cuatro ejemplos se ofrecen a modo de ilustración sin ninguna intención o deseo de ser limitante o vinculante en lo que respecta a la teoría de operación. En primer lugar, y de manera  
30 convencional, un ion metálico  $M_i^{+m}$  en compuestos  $(M_i)_aX_b$  puede funcionar como un ácido de Lewis capaz de asociarse con una funcionalidad rica en electrones, ej., con pares de electrones

solitarios en átomos de oxígeno y nitrógeno dentro de ciertos grupos funcionales en un determinado grupo MM o en algunos A3. La asociación sirve para cambiar la distribución de carga en el grupo funcional, creando así una reducción correspondiente en la densidad electrónica en otros lugares. Esto produce múltiples efectos, entre ellos, hacer que los grupos  
5 funcionales en MM1 sean susceptibles al ataque nucleofílico de A1T1, lo que resulta directamente en la deconstrucción de MM por Reacciones1; promover la deshidratación o desaminación en Reacciones2; y promover la desoxigenación en Reacciones5. En todos estos ejemplos,  $M_i^{+m}$  funciona como un catalizador simple. El segundo modo es similar al primero, pero en lugar de asociarse con el sustrato MM,  $M_i^{+m}$  forma un complejo con A1T1, siendo el  
10 efecto neto mejorar su  $pK_a$ , lo que sirve para aumentar la concentración de ambos iones de hidrógeno (disminución del pH). y la base conjugada, los cuales pueden mejorar las tasas de Reacciones1 – Reacciones5. Este modo puede ser interpretado de acuerdo con la teoría ácido-base dura-blanda (HSAB, por sus siglas en Inglés), que favorece la interacción entre los grupos hidroxilo duros de A1T1 y los metales más blandos  $M_i^{+m}$ .

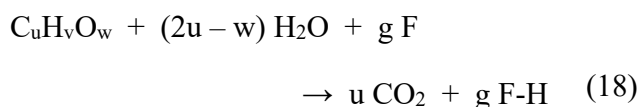
15 Los terceros modos de operación de A2 son relevantes en realizaciones en las que las macromoléculas son MM2 y las reacciones1 que producen fragmentos de MW bajo se producen mediante la escisión de enlaces carbono-carbono (C-C). En realizaciones particulares en las que las macromoléculas de materia prima son MM2/sint y MM2/residuo, el alcance y las velocidades de dicha escisión son apreciables cuando la primera mezcla de reacción se  
20 calienta a T(rango)1, pero no lo son cuando A2 es retirado de la primera mezcla de reacción. De hecho, en ausencia de A2, las Reacciones1 son sustancialmente inoperantes. Esto apunta al papel del A2 como catalizador cuando se disuelve o suspende en la mezcla de reacción, lo que puede explicarse en términos de la teoría del Orbital Molecular Fronterizo familiar para los expertos en la técnica, según la cual el orbital molecular más ocupado (HOMO, por sus siglas  
25 en Inglés) de C-C en MM2 interactúa con el orbital molecular más bajo ocupado (LUMO, por sus siglas en Inglés) del metal en  $(M_i)_aX_b$ , o viceversa, para reducir la energía de los intermedios que producen fragmentos incipientes.

En el cuarto modo,  $M_i^{+m}$  vuelve a funcionar como catalizador, pero a diferencia de los tres primeros modos, participa en la oxidación-reducción, sirviendo como vehículo para  
30 transferir equivalentes reductores de A3 a la funcionalidad reactiva en fragmentos MM, por ejemplo, en Producto1 o Producto2. En este modo,  $M_i^{+m}$  facilita las Reacciones3 y

Reacciones4, que son reacciones redox. Una consideración superficial de las ecuaciones (6), (7), (8), (11), (12), (15) y (16), y de las ecuaciones de la Tabla II, revela que todas implican oxidación y reducción: oxidación de átomos de carbono que contienen oxígeno en A3 a CO<sub>2</sub>, en la que el número de oxidación es +4; correspondiente reducción de hidrógeno para generar [H]; y reducción mediante este último para apagar las funcionalidades reactivas, por ejemplo, la extinción de radicales y alquenos en el Producto1, alquenos en el Producto2 y alquenos formados mediante descarbonilación en las Reacciones5.

La Figura 8 ilustra un esquema en el que  $M_i^{+m}$  sirve para transferir equivalentes reductores de compuestos A3  $C_uH_vO_w$  a fragmentos MM (F) que contienen dicha funcionalidad reactiva. La figura incorpora una modificación a la Ecuación (8) en la que los productos de la Reacción 4 incluyen  $H^+$  en lugar de [H], mientras que el CO<sub>2</sub> es común a ambos. El resultado es análogo al obtenido en el hidrotratamiento pero sin la participación de H<sub>2</sub> o hidrógeno atómico (H): la reducción de F a F-H está mediada por A2, que transfiere equivalentes reductores de A2 a F. La ecuación (18) da la reacción neta representada en la Figura 8.

#### 15 Extinción Neta de Fragmentos Reactivos F por Reacciones3 y Reacciones4.



donde  $g = (4u + v + 2w)$

En este esquema, la disponibilidad en los metales  $M_i$  de dos o más estados de oxidación, ej.,  $M_i^{+m}$  y  $M_i^{+m-n}$ , es fundamental para el funcionamiento de A2. Dos posibilidades son:  $m \neq n$  y  $m > n$ ; y  $m = n$  correspondiente al metal en su forma elemental. En ambos casos, el metal puede permanecer suspendido en la mezcla de reacción o en la mezcla de productos, según sea el caso, y está disponible para participar en el ciclo redox representado en la Figura 8. La Tabla VI muestra estados de oxidación positivos comunes y conocidos para metales de transición. en los períodos 4 y 5 de los grupos 3 – 12, así como para el aluminio (grupo 13, período 3) y el estaño (grupo 14, período 5). Todos tienen un mínimo de tres estados de oxidación positivos, a excepción del zinc y el cadmio, que solo tienen dos. Existe la posibilidad de que para un solo metal  $M_i$ , la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  correspondiente a la diferencia en el potencial del

electrodo entre los estados de oxidación  $M_i^{+m}$  y  $M_i^{+m-n}$  se corresponda favorablemente con  $\Delta G$  para las Reacciones3 y Reacciones4. Es decir,  $\Delta G = -n \cdot F \cdot E^0$  para la media reacción correspondiente al cambio de estado de oxidación del metal de  $+m$  a  $+m-n$  no es ni mucho mayor ni mucho menor que  $\Delta G$  para las Reacciones3 y Reacciones4. Pero en la medida en que

5 ese no sea el caso, entonces el desajuste puede presentar una barrera termodinámica a la reacción general dada por la Ecuación (18). Para evitar esta limitación y aliviar la dependencia de un emparejamiento fortuito de energía libre, A2 en realizaciones particulares contiene una pluralidad de metales  $M_i$  cuya pluralidad de estados de oxidación sirve para crear una “escalera redox” con pasos de oxidación-reducción de pequeños incrementos entre potenciales de

10 reducción estándar. A modo de ejemplo no limitativo, el emparejamiento de vanadio y níquel en una relación molar de entre alrededor de 2:1 y 1:1 es eficaz para permitir las Reacciones1 – Reacciones5, donde ese rango en V:Ni corresponde a la abundancia relativa de esos metales en ciertos petróleos pesados. Y en otras realizaciones particulares, A2 consta de metales de un primer y segundo tipo, y opcionalmente un metal de un tercer tipo, por ejemplo, Metales1,

15 Metales2 y Metales3, donde la relación de concentración molar agregada Metal1: Metal2 está entre alrededor de 1:4 y alrededor de 4:1 y (Metales1+Metales2):Metales3 está entre alrededor de 2:1 y 10:1.

**Tabla VI. Estados de Oxidación para Metales A2 Ejemplo  $M_i^{+m}$  de los Grupos 3 – 14.**

| Grupo | Elemento <sup>a</sup> | Período | Estados de Oxidación <sup>c</sup> |              | Elemento <sup>a</sup> | Período | Estados de Oxidación <sup>c</sup> |                    |
|-------|-----------------------|---------|-----------------------------------|--------------|-----------------------|---------|-----------------------------------|--------------------|
| 3     | Sc                    | 4       | 3                                 | (2, 1)       | Y <sup>b</sup>        | 5       | 3                                 | (2, 1)             |
| 4     | Ti <sup>b</sup>       | 4       | 4                                 | (3, 2, 1)    | Zr                    | 5       | 4                                 | (3, 2, 1)          |
| 5     | V <sup>b</sup>        | 4       | 5, 4, 3                           | (2, 1)       | Nb                    | 5       | 5                                 | (4, 3, 2, 1)       |
| 6     | Cr                    | 4       | 6, 3, 2                           | (5, 4, 1)    | Mo <sup>b</sup>       | 5       | 6, 4                              | (5, 3, 2, 1)       |
| 7     | Mn <sup>b</sup>       | 4       | 7, 4, 2                           | (6, 5, 3, 1) | Tc                    | 5       | 7, 4                              | (6, 5, 3, 2, 1)    |
| 8     | Fe <sup>b</sup>       | 4       | 3, 2                              | (6, 5, 4, 1) | Ru                    | 5       | 4, 3                              | (8, 7, 6, 5, 2, 1) |
| 9     | Co <sup>b</sup>       | 4       | 3, 2                              | (5, 4, 1)    | Rh                    | 5       | 3                                 | (6, 5, 4, 2, 1)    |
| 10    | Ni <sup>b</sup>       | 4       | 2                                 | (4, 3, 1)    | Pd                    | 5       | 4, 2                              | (6, 5, 3, 1)       |
| 11    | Cu <sup>b</sup>       | 4       | 2, 1                              | (4, 3)       | Ag                    | 5       | 1                                 | (4, 3, 2)          |
| 12    | Zn <sup>b</sup>       | 4       | 2                                 | (1)          | Cd                    | 5       | 2                                 | (1)                |
| 13    | Al <sup>b</sup>       | 3       | 3                                 | (2, 1)       |                       |         |                                   |                    |
| 14    |                       |         |                                   |              | Sn <sup>b</sup>       | 5       | 4, 2                              | (3, 1)             |

<sup>a</sup>Todos son metales de transición excepto para Al y Sn, los cuales son metales básicos.

<sup>b</sup> Encontrado en petróleos brutos en niveles de no traza (concentración máxima típica > 50 ppm ).

<sup>c</sup> Los estados de oxidación comunes se dan primero (otros estados de oxidación conocidos dados entre paréntesis). Los estados de oxidación negativos también son posibles; su exclusión no significa que no pueden participar en Reacciones3 y Reacciones4 como son representas en la Figura 8. Los valores  
5 positivos en la Tabla VI son ilustrativos.

Fuentes de A2. En realizaciones particulares, A2 proviene de la fase acuosa aislada mediante separación líquido-líquido del Producto1 obtenido mediante Reacciones1 cuando la  
10 materia prima preparada es MM2/resid. Y en otras realizaciones particulares, A2 proviene de una corriente de residuos de subproductos generados durante la producción de compuestos organoestaño usados como estabilizadores en compuestos de vinilo rígido incluyendo revestimientos de casas, marcos de ventanas y tuberías de PVC, en cuyo subproducto los niveles de estaño son relativamente altos y aquellos del hierro son moderados.

15

Desoxigenación por Reacciones5. Las reacciones1 operan sobre la funcionalidad éster en ciertos MM1 para obtener fragmentos con la correspondiente funcionalidad hidroxilo y ácido carboxílico, mientras que la funcionalidad carboxilato típicamente presente en MM2/resid ya existe en la forma ácida, por ejemplo, ácidos nafténicos, que son problemáticos  
20 en las operaciones de refinación posteriores. En ambos casos, dicha funcionalidad de ácido carboxílico se elimina sustancialmente en la última de las reacciones deseables promovidas por realizaciones particulares de la presente invención (Reacciones5). Para ciertos MM1 en los que las fracciones de MM que contienen carboxilo contienen menos de aproximadamente 25 átomos de carbono y el grupo carboxilo no está unido a un grupo aromático, el Producto5  
25 contiene hidrocarburos que están sustancialmente saturados y pueden aislarse para su uso como combustibles. Cuando las MM de la materia prima son MM2/resid, el Producto5 contiene fragmentos residuales en los que los ácidos nafténicos se han convertido en naftenos saturados.

## REALIZACIOES EJEMPLARES

Reactor. Los expertos en la técnica reconocerán la posibilidad de realizar resultados de  
30 las Reacciones1 a las Reacciones6 a través de una variedad de aparatos comunes implementados de acuerdo con prácticas comunes, que incluyen, entre otros, reactores discontinuos, reactores semicontinuos, reactores de flujo continuo, por ejemplo, reactores de

carcasa. reactores en tubo, y combinaciones de los mismos, cuando el significado y significado de esos términos se entiendan comúnmente. En realizaciones particulares que emplean reactores discontinuos, el ajuste de temperatura y la adición de los agentes A1, A2 y A3 se realizan en momentos que sean apropiados para promover reacciones para MM en la materia prima preparada. Lo mismo se hace en realizaciones ejemplares que emplean esquemas de flujo continuo y semicontinuo en los que el caudal es una variable adicional que se relaciona con el tiempo mientras que la temperatura aumenta a lo largo de la trayectoria del flujo según sea apropiado para promover Reacciones1 – Reacciones6, según sea el caso. Las reacciones ocurren sustancialmente al mismo tiempo en un único reactor o en una pluralidad de subsecciones de reactor comunicablemente acopladas en serie y que funcionan en un único rango de temperatura adecuado para promover todas las reacciones de interés. En otras realizaciones particulares, el reactor es una pluralidad de subsecciones de reactor acopladas comunicablemente en serie y configuradas para operar en rangos de temperatura sucesivamente más altos adecuados para promover progresivamente reacciones sucesivas en mezclas de productos obtenidos de cada reacción, por ejemplo, dos o más subsecciones de reactor operan a diferentes temperaturas. rangos, siendo cada uno adecuado para promover al menos una reacción de interés.

Condiciones de Proceso. Todas las realizaciones promueven resultados, según se desee, que corresponden a los de Reacciones1 y, opcionalmente, de Reacciones2 - Reacciones6, según sea el caso, configurando la temperatura, el tiempo y las cantidades de A1, A2 y A3 en relación con MM según corresponda, donde el tiempo necesario para promover las reacciones se determina tanto en función de la temperatura como de las características de la MM y de los fragmentos derivados de ellos, que determinan su susceptibilidad a sufrir las reacciones; y donde las cantidades A3 se suministran de acuerdo con la demanda definida por cantidades de funcionalidad reactiva en el Producto1 o Producto2, o en el Producto6 de Reacciones6, según sea el caso.

MM en Materia Prima Preparada. La discusión anterior sobre las realizaciones de la presente invención se realiza con miras a las características particulares de varios MM1 y MM2, incluida su susceptibilidad a sufrir una deconstrucción inicial mediante Reacciones1 y

también la aplicabilidad de Reacciones2-Reacciones6 con respecto a productos obtenidos mediante Reacciones1-Reacciones5. Esa discusión apunta a la posibilidad de co-procesar diferentes tipos de MM. Por ejemplo, en realizaciones particulares, los diversos MM identificados como MM1/sint o aquellos identificados como MM2 pueden combinarse en una  
5 materia prima preparada determinada. En un ejemplo no limitativo de este último, MM2/neumático y/o MM2/sint se combinan con MM2/resid. Y en realizaciones particularmente ventajosas, la materia prima preparada mixta contiene uno o más de MM2/sint, MM2/neumático y MM2/resid junto con MM1, incluyendo a modo de ejemplo no limitante uno o más tomados del grupo que consiste en celulosa; lignina; lignocelulosa; espuma de PU  
10 posconsumo; subproducto de glicerol de la conversión de aceites renovables en biodiesel; y etilenglicol subproducto de la despolimerización del PET. El beneficio de tales realizaciones reside en la deconstrucción simultánea mediante Reacciones1 de materiales MM1 y MM2 en la materia prima seguida de la generación *in situ* de equivalentes de hidrógeno a partir de fragmentos de MM1 y/o glicerol y/o EG.

15 Ciertos aspectos de la presente invención incluyen pasos de proceso e instrucciones descritas en el presente documento en forma de algoritmo. Cabe señalar que los pasos del proceso y las instrucciones de la presente invención podrían incorporarse en software, firmware o hardware, y cuando estén incorporados en software, podrían descargarse para residir y  
20 operarse desde diferentes plataformas utilizadas por sistemas operativos de red en tiempo real. Además, la denominación particular de los componentes, el uso de mayúsculas en los términos, los atributos, las estructuras de datos o cualquier otro aspecto estructural o de programación no es obligatorio ni significativo, y los mecanismos que implementan la invención o sus características pueden tener diferentes nombres, formatos o protocolos.

25 Se pueden realizar modificaciones, adiciones u omisiones a los sistemas, aparatos y métodos descritos en el presente documento sin apartarse del alcance de la divulgación. Por ejemplo, los componentes de los sistemas y aparatos pueden estar integrados o separados. Además, las operaciones de los sistemas y aparatos descritos en el presente documento pueden realizarse  
30 mediante más, menos u otros componentes y los métodos descritos pueden incluir más, menos u otros pasos. Además, los pasos pueden realizarse en cualquier orden adecuado.

Debe entenderse además que cualquiera de las características descritas con respecto a una de las realizaciones descritas en el presente documento se puede aplicar de manera similar a cualquiera de las otras realizaciones descritas en el presente documento sin apartarse del alcance de la presente invención. Tal como se utiliza en este documento, “cada uno” se  
5 refiere a cada miembro de un conjunto o cada miembro de un subconjunto de un conjunto.

Para ayudar a la Oficina de Patentes y a los lectores de cualquier patente emitida en esta solicitud a interpretar las reivindicaciones adjuntas, los solicitantes desean tener en cuenta que no tienen la intención de que ninguna de las reivindicaciones adjuntas o elementos de  
10 reivindicación invoquen 35 U.S.C. 112(f) a menos que las palabras “medio para” o “paso para” sean explícitamente utilizadas en la reivindicación particular.

Finalmente, cabe señalar que el lenguaje utilizado en la especificación ha sido principalmente seleccionado con fines de legibilidad e instrucción, y es posible que no se haya seleccionado para delinear o circunscribir la materia inventiva. Por consiguiente, la  
15 descripción de la presente invención pretende ser ilustrativa, pero no limitativa, del alcance de la invención, que se establece en las siguientes reivindicaciones. Debe entenderse además que cualquiera de las características descritas con respecto a una de las realizaciones descritas en el presente documento se puede aplicar de manera similar a cualquiera de las otras realizaciones descritas en el presente documento sin apartarse del  
20 alcance de la presente invención.

Habiendo así descrito la invención, lo que se reivindica es: