

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE RUTENIO  
SOPORTADOS EN  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{SiO}_2$  MESOPOROSOS**

**NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTÍA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2015**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE RUTENIO  
SOPORTADOS EN  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{SiO}_2$  MESOPOROSOS**

**NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTÍA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Química**

**Ph.D Verónica García Rojas**

**Directora**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ESTRUCTURAL (GIQUE)**

**BUCARAMANGA**

**2015**

QUIEN NO VIVE PARA SERVIR,  
NO SIRVE PARA VIVIR.

## AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por su amor y apoyo incondicional durante todo este proceso, el rodearme de esperanza y fuerza cuando más lo necesitaba; hoy puedo decirles que no estaría en ningún lugar sin ustedes. Mi Nona, por mostrarme que el ejemplo es la mejor forma de enseñanza, no sería nada sin sus consejos. Mis hermanitas, Natasha y Natzue: por ustedes me esfuerzo a ser mejor persona cada día. A mi madre por darme el mejor regalo del mundo: mis hermanas.

Asimismo, a la Universidad Industrial de Santander y al Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE), por formarme como profesional e investigadora, gracias por enseñarme a amar lo que hago.

En la misma forma, a mis compañeros y amigos de investigación: Jerfferson, Jessyka, Liliana, Martha y Diana; gracias a ustedes este camino fue ameno y descubrí lo mucho que se puede aprender cuando te rodeas de personas con tus mismas metas. A Zulma María, gracias por ser la mejor no co-directora más co-directora de todas, el conocimiento no es nada sino se puede compartir.

Mis amigos, los de siempre: Vianchá, Mónica, Silvia y José, gracias infinitas por hacer de mi paso por la universidad una época llena de buenos recuerdos, alegrías y por supuesto, una amistad incondicional.

Al equipo de trabajo SYSO, especialmente a Luz Helena por acogerme durante dos años, guiarme en mis últimos pasos de formación como profesional y sobre todo, por enseñarme a ser más humana, más persona.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Centro de Investigaciones en Catálisis, al Grupo de Investigación en Polímeros, al GIFTEX y el Laboratorio de Microscopía Electrónica por su colaboración en el desarrollo de esta investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	17
1 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	19
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
1.2. JUSTIFICACIÓN	21
1.3. HIPÓTESIS	22
2. OBJETIVOS	23
2.1. OBJETIVO GENERAL	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. MARCO TEÓRICO	24
3.1. CATALIZADORES PARA MEJORAR LA CALIDAD DE ACEITES PIROLÍTICOS Y BIOCOMBUSTIBLES	24
3.2. FASE ACTIVA: RUTENIO	26
3.3. SOPORTES: ALÚMINAS Y SÍLICAS	28
3.4. SÍNTESIS DE ALÚMINAS Y SÍLICAS	34
3.5. SECADO SUPERCRÍTICO	40
3.6. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS	42
3.6.1. Sistemas porosos	42
3.6.2. Técnicas de caracterización para sólidos porosos y catalizadores	44
3.7. ANTECEDENTES	52
4. METODOLOGÍA	55
4.1. PRIMERA ETAPA: Síntesis de los materiales	55
4.1.1. Soportes	55
4.1.1.1. Alúmina $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
4.1.1.2. Sílica SiO <sub>2</sub>	56
4.1.1.3. Secado supercrítico	57

4.1.2.	Precusores catalíticos	58
4.2.	SEGUNDA ETAPA: Caracterización de los materiales	59
4.2.1.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	60
4.2.2.	Difracción de Rayos X (XRD)	60
4.2.3.	Fisiorción de N <sub>2</sub> para determinación del área superficial (BET)	60
4.2.4.	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)	61
4.2.5.	Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPR-H <sub>2</sub> )	61
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
5.1.	SÍNTESIS DE LOS SOPORTES	62
5.1.1.	Efecto del método de síntesis	62
5.1.2.	Efecto del precursor y el uso de plantillas	67
5.1.3.	Efecto de la relación etanol:agua (E:W)	79
5.1.4.	Efecto del pH	81
5.1.5.	Efecto del secado: Fluido supercrítico	84
5.2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS	86
6.	CONCLUSIONES	95
7.	RECOMENDACIONES	97
8.	DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	98
	REFERENCIAS	99
	BIBLIOGRAFÍA	106
	ANEXOS	114

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Esquema general reacción HDO	25
<b>Figura 2.</b> Esquema de la reacción de hidrodeshidrosulfuración	25
<b>Figura 3.</b> Secuencia de deshidratación de los hidróxidos y óxidos de aluminio en aire	29
<b>Figura 4.</b> $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sistema hexagonal	30
<b>Figura 5.</b> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sistema cúbico centrado en las caras	31
<b>Figura 6.</b> Polimorfos de la sílica a) Cuarzo b) Cristobalita	33
<b>Figura 7.</b> Modelo de materiales con alta área superficial	34
<b>Figura 8.</b> Esquema general del proceso sol-gel	35
<b>Figura 9.</b> Hidrólisis en un proceso sol-gel	36
<b>Figura 10.</b> Condensación en un proceso sol-gel	37
<b>Figura 11.</b> Modelo de la conformación del estructurante en los poros de las muestras preparadas	39
<b>Figura 12.</b> Métodos de secado de un gel húmedo para dar un a) Aerogel b) Xerogel c) Criogel	41
<b>Figura 13.</b> Clasificación de los poros según su origen	43
<b>Figura 14.</b> Representación Ley de Bragg para el fenómeno de difracción de rayos X	45
<b>Figura 15.</b> Modelo de fisisorción	46

<b>Figura 16.</b> Clasificación de isothermas desarrollada por deBoer, Brunauer, Gregg y Sing	47
<b>Figura 17.</b> Clasificación IUPAC de histéresis para isothermas de adsorción	48
<b>Figura 18.</b> Termobalanza	50
<b>Figura 19.</b> Esquema general microscopio electrónico de barrido	51
<b>Figura 20.</b> Molécula de benzotiazol	52
<b>Figura 21.</b> Sistema para extracción con solventes supercríticos	58
<b>Figura 22.</b> Resumen metodología de síntesis de los precursores catalíticos	59
<b>Figura 23.</b> Difractogramas mezcla de fases $\alpha$ (azul) y $\gamma$ (rojo) alúmina obtenidas por el método de Pechini	64
<b>Figura 24.</b> Formación del complejo metálico por la ruta de autocombustión	65
<b>Figura 25.</b> Difractogramas para las fases $\alpha$ (azul) y $\gamma$ (rojo) alúmina obtenidas por autocombustión	66
<b>Figura 26.</b> Metodología sol-gel para la formación de alúminas	69
<b>Figura 27.</b> Gel de alúmina preparado a partir de IPA	70
<b>Figura 28.</b> Gel de alúmina preparado a partir de nitrato de aluminio	70
<b>Figura 29.</b> Difractogramas obtenidos para la $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizada a partir de IPA (superior) y Nitrato (medio)	71
<b>Figura 30.</b> Proceso de formación de las especies activas Al(OH) y su posterior condensación en especies Al-O-Al	72

<b>Figura 31.</b> Influencia de la plantilla en la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (tipo IV) y la distribución del tamaño de poro (recuadro interior) para la síntesis de alúminas $\gamma$	74
<b>Figura 32.</b> Gel de sílica preparado a partir de TEOS	76
<b>Figura 33.</b> Gel de sílica preparado a partir de silicato de sodio	76
<b>Figura 34.</b> Difractogramas $\text{SiO}_2$ vía sol-gel	77
<b>Figura 35.</b> Efecto de la incorporación de plantillas en la síntesis de sílicas	78
<b>Figura 36.</b> Efecto de la relación etanol:agua en el área superficial y distribución de tamaño de poros de alúminas y sílicas	81
<b>Figura 37.</b> Equilibrios que rigen la formación de sílicas en medio básico	81
<b>Figura 38.</b> Influencia del pH en la síntesis de óxidos de silicio. Glucosa (sup) y sacarosa (inf)	83
<b>Figura 39.</b> Precursores catalíticos de Ru soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2$ , identificación de la fase Ru	88
<b>Figura 40.</b> Micrografías FESEM de precursores catalíticos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ secado térmico b) $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ secado térmico c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ secado supercrítico d) $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ secado supercrítico	90
<b>Figura 41.</b> Precursores catalíticos soportados en sílica; a y b corresponde al $\text{SiO}_2$ antes de ser impregnado con la fase activa, c y d corresponde a los catalizadores $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ .	91
<b>Figura 42.</b> Análisis EDS de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (izq) y $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ (der)	92
<b>Figura 43.</b> Perfil de reducción $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1	93
<b>Figura 44.</b> Perfil de reducción $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ 1	94

<b>Figura 45.</b> Difractogramas catalizadores Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ru/SiO <sub>2</sub>	116
<b>Figura 46.</b> Perfil de reducción Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	117
<b>Figura 47.</b> Perfil de reducción Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3	117
<b>Figura 48.</b> Perfil de reducción Ru/SiO <sub>2</sub> 2	118
<b>Figura 49.</b> Perfil de reducción Ru/SiO <sub>2</sub> 3	118

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.</b> Propiedades del aceite pirolítico	24
<b>Tabla 2.</b> Resumen clasificación de poros según su tamaño	43
<b>Tabla 3.</b> Interpretación tipos de isoterma de adsorción-desorción	47
<b>Tabla 4.</b> Características e interpretación de los tipos de histéresis	49
<b>Tabla 5.</b> Resumen metodología de síntesis para la obtención de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63
<b>Tabla 6.</b> Resultados obtención de la fase $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vía sol-gel	67
<b>Tabla 7.</b> Resultados obtención de SiO <sub>2</sub> vía sol-gel	75
<b>Tabla 8.</b> Influencia de la temperatura de calcinación en las características texturales de las fases	79
<b>Tabla 9.</b> Efecto de la relación etanol:agua (E:W) en el área superficial de alúminas y sílicas	79
<b>Tabla 10.</b> Efecto del pH en el área superficial de las sílicas	82
<b>Tabla 11.</b> Resultados en la síntesis de sílicas combinando diferentes variables como relación E:W y pH	83
<b>Tabla 12.</b> Resultados para alúminas y sílicas secadas por extracción con CO <sub>2(sc)</sub>	84
<b>Tabla 13.</b> Resumen síntesis de soportes	86
<b>Tabla 14.</b> Precursores catalíticos de Ru soportados en alúmina y sílica	87
<b>Tabla 15.</b> Resultados análisis EDS para catalizadores de Ru soportados en alúmina y sílica	92
<b>Tabla 16.</b> Compuestos presentes en la fase liviana del aceite pirolítico proveniente de llantas usadas (temperatura pirólisis 466 °C)	114

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Compuestos presentes en la fase liviana del aceite pirolítico proveniente de llantas usadas (temperatura pirólisis 466 °C)	114
<b>Anexo B.</b> Difractograma catalizadores Ru/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ru/SiO <sub>2</sub>	116
<b>Anexo C.</b> Perfil de reducción Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (sup) Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 (inf)	117
<b>Anexo D.</b> Perfil de reducción Ru/SiO <sub>2</sub> 2 (sup) y Ru/SiO <sub>2</sub> 3 (inf)	118

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ru SOPORTADOS EN  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{SiO}_2$  MESOPOROSOS\*.

**AUTOR:** NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTIA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** RUTENIO,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$

### DESCRIPCIÓN

En el presente trabajo, se describen los resultados obtenidos en la preparación de los soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  utilizando IPA y TEOS como precursores de aluminio y silicio. Diferentes metodologías de síntesis como autocombustión, Pechini y sol-gel incorporando plantillas tipo carbohidratos, así como el empleo de un secado supercrítico, fueron implementados con el fin de evaluar la metodología más adecuada para desarrollar altas áreas superficiales en los óxidos objeto de estudio. Para la obtención de los precursores catalíticos, se utilizó la impregnación húmeda del Ru, a partir del precursor  $\text{RuCl}_3$ , seguido de una calcinación a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. Todos los soportes y precursores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (XRD), en las diferentes etapas de la preparación, para confirmar la obtención de las fases deseadas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , así como la incorporación del  $\text{RuO}_2$ . Así mismo, las técnicas de Análisis Termogravimétrico (TGA), fisiorción de nitrógeno (BET), Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Reducción a Temperatura Programada de  $\text{H}_2$  (TPR- $\text{H}_2$ ), fueron utilizadas para la determinación de la temperatura de calcinación, área superficial específica, morfología y temperatura de reducción de la especie activa, respectivamente.

En una última etapa, se hizo una reducción en un horno horizontal con flujo de hidrógeno diluido (concentración) para su posterior caracterización.

Los resultados indican que la metodología sol-gel con la incorporación de las plantillas glucosa y sacarosa, después de 48 horas de envejecimiento y calcinación a temperaturas entre  $400$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , permiten la obtención de materiales de considerable área superficial. El secado supercrítico favorece la mesoporosidad de los soportes sin afectar la cristalinidad de las fases. Además las micrografías FESEM de las muestras reducidas, revelan la presencia de partículas metálicas (Ru) de diferentes tamaños sobre los soportes.

---

\*Proyecto de Grado.

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE).  
Directora: PhD Verónica García Rojas

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ru CATALYST SUPPORTED ON MESOPOROUS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND SiO<sub>2</sub>\*

**AUTHOR:** NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTIA\*\*

**KEYWORDS:** RUTHENIUM,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>

### DESCRIPTION

In the present work, results of the synthesis of catalytic supports  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> employing AIP and TEOS as precursors of aluminium and silicon are described. Different synthesis methodologies as auto-combustion, Pechini and sol-gel with the incorporation of templates type carbohydrates, as well as supercritical drying, were implemented with the objective of evaluate the most suitable methodology that allowed the development of high surface areas on the previous mentioned oxides. The catalysts were obtaining by an incipient wetness impregnation with RuCl<sub>3</sub> as the precursor, followed by calcination at 450 °C. All the supports and catalysts were characterized by X Ray Diffraction (XRD), in their different states of preparation, in order to confirm the phase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> and the incorporation of RuO<sub>2</sub>. Techniques as Thermogravimetric Analysis (TGA), BET surface area measured by nitrogen physisorption, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Hydrogen Temperature-programmed Reduction (TPR-H<sub>2</sub>), were performed in order to determinate the effect of: calcination temperature, specific surface area, morphology and reduction temperature of the active species, respectively.

In the last stage, a reduction of the catalyst was performed in a horizontal oven with hydrogen flow (3% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>) and the final product was characterized.

The results point out that sol-gel methodology with the incorporation of template like glucose and sucrose as templates, after 48 hours of aging and calcination temperatures between 400 and 600 °C, lead to the formation of stable materials with considerable values in the surface area. Supercritical drying assist the formation of pores type meso without upset the crystallinity of the phases. The FESEM images shown the presence of metallic particles (Ru) of different sizes over the supports with a homogeneously distribution on the supports.

---

\*Bachelor Thesis

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE).  
Directora: PhD Verónica García Rojas

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la disminución de las reservas de petróleo acompañada de la creciente demanda energética mundial, ha motivado la búsqueda de nuevas fuentes de energía no convencionales y renovables, con menor impacto ambiental, que permitan el aprovechamiento inteligente de los desechos urbanos [1]. Las llantas usadas en los diferentes sistemas de transporte, representan una parte significativa del flujo de los residuos urbanos. No obstante, debido a que los neumáticos están compuestos de caucho natural, caucho sintético (estireno y butadieno), polibutadienos, y pequeñas cantidades de aditivos orgánicos e inorgánicos, su re-procesamiento representa una estrategia económicamente viable para valorizar los hidrocarburos que contienen [2].

Un mecanismo factible para transformar estos desechos y recuperar productos de mayor valor agregado, es la pirólisis. En dicho proceso se obtienen tres fracciones: una fase líquida que puede ser tratada y adecuada como combustible para motores de combustión interna (porción ligera) o bien como plastificante e incorporada a asfaltos (porción pesada). La fase gaseosa se encuentra compuesta principalmente por olefinas C2-C4, parafinas C1-C4, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S; mientras la fracción sólida, podría ser empleada como precursor de materiales carbonosos de alta área superficial [3]. La proporción de todos estos productos, depende de variables de operación tales como temperatura, presión, tipo de reactor, empleado de catalizadores, entre otros, lo cual ha desplazado el desarrollo tecnológico del proceso, hacia la catálisis heterogénea y el diseño de reactores.

Las altas temperaturas requeridas para llevar a cabo la pirólisis, conllevan a un gran consumo energético, el cual puede ser mitigado realizando un proceso catalítico. Los catalizadores empleados para esta clase de reacciones, son zeolitas o metales de transición depositados sobre soportes ácidos, los cuales promueven el rompimiento de las cadenas poliméricas; resaltando que dichos

sistemas, favorecen el rendimiento de la fase gaseosa en detrimento de la fracción líquida.

La fracción líquida posee un alto valor calorífico y por ello su estudio en los últimos años, como potencial combustible para motores de combustión interna. Sin embargo un alto contenido de azufre, oxígeno y nitrógeno producen gases azufrados y nitrogenados durante la combustión, y por ende impactos negativos a nivel de la corrosión del motor. Estos inconvenientes limitan la aplicación directa del aceite en automotores, son eludidos llevando a cabo procesos de refinamiento como los utilizados en la hidrosulfuración o hidrotratamiento de derivados del petróleo, donde el empleo de hidrógeno gaseoso y catalizadores sulfurados tipo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorecen la eliminación del azufre, entre otros. Por otro lado, sistemas catalíticos que incorporan metales nobles como el rutenio (Ru), paladio (Pd), rodio (Rh) y platino (Pt) han sido investigados para la remoción de los compuestos azufrados, nitrogenados e insaturados, permitiendo de manera simultánea mejorar las propiedades del combustible líquido en términos del número de cetano y contenido de aromáticos [4].

## 1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

### 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los residuos más importantes de la sociedad moderna, tan dependiente del automóvil, son los neumáticos fuera de uso. Aunque se trata de un desecho no peligroso, su alta capacidad calorífica (33 MJ/Kg) dificulta su extinción en caso de incendios, además de no ser degradable [5]. El diseño y propiedades de las llantas, las hacen resistentes a degradación por luz, ozono y bacterias. Después de completar su vida útil; cada año, aproximadamente  $7 \times 10^6$  toneladas de llantas son desechadas a nivel mundial, representando el 2% en masa, del total de residuos anuales en el mundo (2013) [9].

La disposición final que actualmente se da a estos residuos es inapropiada; ya sea porque terminen en un vertedero, donde debido a su tamaño y composición son difícilmente compactables y se convierten en refugio de insectos y roedores; o porque se utilicen como combustibles en calderas, generando gases tóxicos como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{VO}_x$ , entre otros [6-8]. Razones como estas, han motivado al estudio de tecnologías que no solo posibiliten la eliminación de los neumáticos usados de manera segura sino que además, permitan dar a estos desechos un valor suplementario.

El caucho de los neumáticos está formado por largas cadenas de hidrocarburos, unidos mediante enlaces de azufre en un proceso denominado vulcanización, el cual le brinda elasticidad y resistencia mecánica. No obstante, este material puede ser recuperado por medio de tratamientos térmicos como la pirólisis.

La pirólisis es un proceso de transformación termoquímica que asegura la descomposición de la materia orgánica en productos de interés industrial. Se considera una herramienta de valorización, ya que permite recuperar hasta un

70% de la capacidad energética de las llantas, además de ser una alternativa amigable con el medio ambiente [9]. Innumerables estudios de la pirólisis de llantas usadas se han originado, a partir del trabajo pionero de Miley y Henne en 1920 [10].

La manipulación correcta de las condiciones de operación, favorece la producción de un efluente líquido de alto poder calorífico y de un sólido con buenas propiedades texturales, para su aplicación final como combustible y carbón activado, respectivamente [1]. De hecho, para la obtención del producto líquido en mayor proporción, se recomienda llevar a cabo la pirólisis en un rango de temperaturas de 300 - 740°C, y presiones de 6400 Pa hasta  $27.6 \times 10^6$  Pa [2].

El combustible líquido también designado STPO (Scrap Tire Pyrolysis Oil), es una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los compuestos oxigenados se encuentran mayoritariamente presentes en la fracción caracterizada por su insolubilidad en éter y representan el 50% del contenido total de oxígeno del combustible. Una cantidad tan alta de oxígeno, así como la elevada concentración de azufre, de hasta un 50% del valor inicial (0.129 – 0.87%), limita la utilización directa del aceite en motores de combustión interna.

En este sentido, el proceso de hidrotratamiento constituye una alternativa para disminuir los niveles de azufre, nitrógeno y oxígeno de los aceites pirolíticos y por ende, mejorar la calidad de los mismos. En un tratamiento normal, se requieren fuertes condiciones de reacción con temperaturas entre 200-400 °C, presiones entre 100-200 bar e de hidrógeno gaseoso [4], [10]. De esta forma, la incorporación de catalizadores al proceso, se convierte en un mecanismo necesario para suavizar las condiciones de reacción, aumentar la producción de los compuestos deseados y mejorar la calidad del producto final [4], [9], [5].

## 1.2. JUSTIFICACIÓN

Durante muchos años se han estudiado catalizadores soportados basados en metales de transición como el níquel, cobre y hierro, los cuales exhiben un buen comportamiento en términos de conversión y selectividad en reacciones de hidrodesulfuración y Fischer-Tropsch, entre otras [4], [11], [12].

Entre las múltiples investigaciones realizadas para el hidrotratamiento de derivados del petróleo, los catalizadores sulfurados tipo Co-MoS<sub>2</sub> y Ni-MoS<sub>2</sub> soportados en alúminas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), son los más destacados [13]–[15]. Desde una perspectiva industrial, el empleo de la alúmina como soporte es deseable ya que permite la formación de pequeños clústeres de MoS<sub>2</sub> con alta dispersión, fomentando el aumento del número de sitios activos del catalizador [9]. Se destaca el trabajo de I Hita y colaboradores, sobre el efecto del soporte en la reacción de hidrodesulfuración del aceite pirolítico. Dichos autores, reportan que la actividad catalítica de las fases Co-MoS<sub>2</sub> y Ni-MoS<sub>2</sub> se favorece cuando se utilizan alúminas, sílicas (tipo MCM-41) y aluminosilicatos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) como soportes. Una disminución del 99% del azufre en una muestra modelo y del 80% en una carga real del aceite pirolítico al igual que la obtención de un combustible considerado como Diesel de muy bajo contenido de azufre (ULSD), son algunos de los resultados reportados.

Sin embargo, en la mayoría de investigaciones realizadas con este tipo de catalizadores, se presenta una acelerada desactivación debido a la acumulación de material carbonoso, conocido como coque [16]. Dicho inconveniente es mitigado en su mayoría, cuando los catalizadores tradicionales, son reemplazados por metales nobles como el Pd, Ru, Rh o Pt.

Entre los metales nobles se destaca el rutenio, debido a su habilidad para ceder electrones, justificando su uso frecuente en reacciones quimiosselectivas. Del

mismo modo, catalizadores basados en rutenio han sido estudiados en reacciones de reformado de metano, síntesis de Fischer-Tropsch y pirólisis catalítica de llantas usadas. Para las dos primeras reacciones, los catalizadores se destacaron por su alta actividad y estabilidad [11]. Mientras en la pirólisis catalítica, el empleo del Ru/MCM-41, condujo a una disminución de la fracción líquida [2].

Por otro lado, catalizadores como el rutenio soportado en carbón activado (Ru/C) han mostrado una potencial actividad en procesos de hidrotratamiento del aceite pirolítico obtenido a partir de lignocelulosa. En este sentido, ha sido reportado un considerable aumento de la relación hidrógeno/carbono (H/C) en la fase líquida. Entre los diferentes catalizadores de rutenio reportados, aquellos preparados empleando el precursor  $\text{RuCl}_3$  (aproximadamente 5% en peso), mostraron mayor actividad hacia la hidrogenación [4].

Todas las características anteriormente descritas, justifican el estudio de catalizadores de rutenio soportados en alúmina y sílica mesoporosas, para el hidrotratamiento del aceite pirolítico obtenido a partir de llantas usadas. De esta forma, en la presente propuesta se plantea la síntesis y caracterización de materiales basados en rutenio soportado en alúmina y sílica, como potenciales catalizadores para mejorar la calidad del aceite pirolítico.

### **1.3. HIPÓTESIS**

Las propiedades fisicoquímicas del rutenio acopladas a las características texturales de soportes como la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y la sílica ( $\text{SiO}_2$ ), pueden ser utilizadas para la obtención de potenciales catalizadores para el hidrotratamiento de aceite pirolítico obtenido a partir de llantas usadas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores de rutenio soportados en *gamma*-alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y sílica ( $\text{SiO}_2$ ) mesoporosos.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1. Sintetizar y caracterizar los soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  mesoporosos.

2.2.2. Preparar los precursores catalíticos de rutenio, mediante impregnación húmeda de los soportes.

2.2.3. Caracterizar los materiales obtenidos, utilizando diferentes técnicas instrumentales.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. CATALIZADORES PARA MEJORAR LA CALIDAD DE ACEITES PIROLÍTICOS Y BIOCOMBUSTIBLES

Los aceites pirolíticos, son combustibles de segunda generación, obtenidos por un proceso de pirólisis de productos como la biomasa (lignocelulosa o desechos) y las llantas usadas, entre otros. En la Tabla 1 se describe la composición y propiedades de un aceite pirolítico proveniente de lignocelulosa, del cual se destacan el contenido total de oxígeno  $\approx 40\%$  y  $\text{pH} \approx 2.5$ ; ya que dichos valores no permiten su utilización en motores de combustión interna sin un refinamiento previo [4]. La alta concentración de oxígeno en los biocombustibles y aceites pirolíticos, disminuye la relación aire/carburante durante la combustión interna; en comparación con la gasolina, esto significa que es necesario un mayor consumo del combustible para obtener la misma velocidad de operación del motor, el mismo nivel de carga y la misma masa de aire [17].

**Tabla 1.** Propiedades del aceite pirolítico.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Densidad (kg/L)	1.15-1.2
Viscosidad a 40 °C	40-100
Contenido de humedad (% peso)	20-30
Acidez (pH)	2-3
Flash Point (°C)	40-65
C (%p/p)	$\approx 52$
H (%p/p)	$\approx 6.4$
O (%p/p)	$\approx 40$
N (%p/p)	$\approx 0.2$
Contenido de cenizas (%p/p)	0.1
Capacidad calorífica (MJ/kg) LHV	13-19

Adaptado [4]

De esta forma, modificaciones químicas como la hidrodeshidroxigenación y la hidrodeshidrosulfuración, constituyen procedimientos atractivos para mejorar las propiedades de los biocombustibles y aceites pirolíticos.

El proceso de desoxigenación debe ser preferiblemente, llevado a cabo en compañía de un proceso que permita reducir las cantidades de componentes de alto peso molecular presentes en los aceites. En este sentido la opción más viable es el hidrotratamiento o hidrogenación catalítica (HDO), en el cual se emplean altas presiones de hidrógeno (100-200 bar) y altas temperaturas (250-400 °C), que permiten remover el oxígeno en forma de agua (Figura 1) por la acción de un catalizador [4].

**Figura 1.** Esquema general reacción HDO

Fuente: [4]

Otro tratamiento utilizado en los aceites pirolíticos, es la hidrodeshidrosulfuración (HDS). En este proceso los átomos de azufre presentes en el aceite pirolítico, se combinan con el hidrógeno en un lecho catalítico, produciendo sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y en consecuencia un combustible con menor contenido de azufre (Figura 2).

**Figura 2.** Esquema de la reacción de hidrodeshidrosulfuración

Fuente: [4]

Las reacciones de HDO y HDS se llevan a cabo usualmente, utilizando catalizadores como el NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o el CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurados. Entre estos dos, el catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta mejor actividad de desoxigenación y desulfuración [4]. Sin embargo, estos catalizadores pierden su actividad catalítica después de cierto tiempo debido a problemas como: Bloqueo de los poros del soporte y/o sitios activos por reacciones de polimerización del aceite, envenenamiento irreversible por compuestos nitrogenados, formación de coque y deposición de metales provenientes de las llantas [4].

Por otro lado, catalizadores que incorporan metales nobles como Ru, Pd, Rh, Pt soportados en sílicas o carbón activado han sido reportados. Dichos catalizadores demuestran mayor resistencia frente al envenenamiento por coque, con similar o superior desempeño en la producción de aceites más livianos de mejor calidad [4], [18].

Entre los aspectos que permiten modular la actividad de los catalizadores, se encuentra la metodología de síntesis. Propiedades físicas que dependen en gran medida del método de preparación, como el área superficial, tamaño y distribución de poros, tamaño de partícula y dispersión de la fase activa, convergen en la determinación de las características más importantes de un catalizador: Actividad, selectividad y estabilidad [19].

Para los catalizadores soportados y/o impregnados, el soporte es responsable de propiedades como: Textura, resistencia mecánica y provee el área superficial necesaria para la distribución de la fase activa. Entre los metales más destacados por su actividad catalítica, se encuentran los elementos de transición.

### 3.2. FASE ACTIVA: RUTENIO

El rutenio es el elemento 44 de la tabla periódica y forma parte de los metales de transición (grupo 8). Fue descubierto en 1826 por G.W. Osann y caracterizado por K.K. Klaus en 1844, su nombre proviene de *ruthenia*, romanización de Russia. Al igual que los demás metales de transición, se caracteriza por la aparición del orbital *d* parcialmente lleno, dureza, gran densidad que le permite adoptar estructuras tipo *hcp*, alto punto de fusión (2310 °C) y ebullición (3900 °C).

Este metal es insoluble en cualquier ácido incluyendo el agua regia y por lo general, tiende a formar una capa protectora de dióxido que inhibe los ataques de oxígeno, cloruro y fluoruro por debajo de los 600 y 300°C, respectivamente.

Sus estados de oxidación pueden variar desde 0 hasta +8 y -2, aunque los más comunes son +2, +3, +4. El estado de oxidación +8 es poco común, pero se encuentra presente en compuestos volátiles y tóxicos como los tetróxidos. El RuO<sub>4</sub> presenta una menor estabilidad que la de su homónimo OsO<sub>4</sub>, lo que hace de él un agente oxidante mucho más fuerte y menos selectivo[20].

La configuración electrónica del rutenio presenta una particularidad, ya que no posee dos electrones en su capa más externa como es de esperarse, sino uno de esos electrones transferido a una capa menor. Esta configuración atípica le da al rutenio características como: Alta habilidad para transferir electrones, alta acidez de Lewis y bajos potenciales redox [21].

La mayoría de los complejos de Ru utilizados hoy en día, presentan estados de oxidación +2 y +4. Estos complejos son mayoritariamente utilizados como catalizadores debido a la fácil química redox entre los dos estados que por lo tanto, presentan mayor actividad en ciclos catalíticos. A su vez, este tipo de catalizadores son preferidos para hidrogenaciones quimioselectivas [11], [12].

En catálisis heterogénea, es reconocido que el Ru es el metal más activo en la reacción de hidrogenación de CO, entre todos los metales del grupo 8 de la tabla periódica.

### **3.3. SOPORTES: ALÚMINAS Y SÍLICAS**

Estudios previos han comprobado que uno de los parámetros que afecta el desempeño de los catalizadores utilizados para reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración, es la naturaleza del soporte sobre el que se depositan las partículas metálicas. Fenómenos como: Interacciones electrónicas, formación de centros activos en la interfase metal-soporte, descenso del área superficial de Ru debido a la migración de cristales de óxidos reducibles del soporte, entre otros, son los responsables de dichas variaciones. Óxidos aceptores de electrones como el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorecen la actividad de los catalizadores, gracias a sus propiedades de ácidos de Lewis. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta un mayor carácter ácido (Lewis) debido a los defectos estructurales generados durante la calcinación. El átomo de Al es menos estable y puede migrar entre coordinaciones octaédricas y tetraédricas, produciendo vacantes catiónicas en la red; mientras el Si prefiere mantener su coordinación octaédrica.

#### **3.3.1 ALÚMINAS**

El óxido de aluminio, es un material con una amplia gama de aplicaciones como catalizador, soporte y adsorbente, debido a sus propiedades ácidas, resistencia a condiciones hidrotermales severas y área superficial específica, entre otras [22].

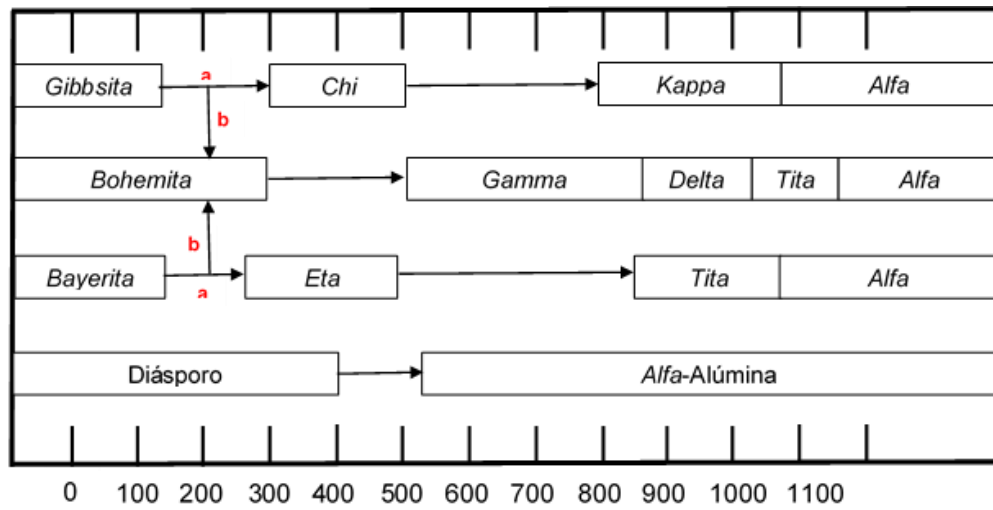
Conocido comúnmente como alúmina, conforma múltiples polimorfos y especies hidratadas, tanto cristalinas como amorfas, cuyas propiedades son muy diferentes entre sí. Por ello, el estudio de las características estructurales de algunas de las

formas cristalinas, es útil para comprender sus propiedades y sus métodos de preparación.

La alúmina puede presentar estequiometrías  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que corresponden a un distinto grado de hidratación y cuyas formas también pueden escribirse como  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con  $n = 0, 1$  y  $3$ , respectivamente.

Por deshidratación de los oxo/hidroxos de aluminio se obtienen distintas fases cristalinas del óxido de aluminio anhidro, dependiendo del precursor de aluminio empleado y de las condiciones de preparación como la temperatura de calcinación. Termodinámicamente, la forma cristalina más estable es la  $\alpha$ -alúmina, la cual se encuentra en la naturaleza formando parte del corindón, mientras el resto de fases se denominan en general alúminas de transición. Lippens [23], las clasificó en dos grupos: i) alúminas de transición de bajas temperaturas, que se deshidratan por debajo de los  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y contienen hasta un 0.6% de agua ( $\eta, \gamma, \chi, \rho$ ), y alúminas de transición de altas temperaturas, prácticamente anhidras, obtenidas entre  $900$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\delta, \kappa, \theta$ ). Donde las diferentes formas cristalinas pueden ser favorecidas, dependiendo del precursor de partida, es decir de la fuente mineral empleada, ya sea la Gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o la Diásporo  $\text{AlO}(\text{OH})$  y la presión utilizada para la preparación de la alúmina anhidra, tal como puede apreciarse en la Figura 3. Las áreas encerradas indican rangos de estabilidad, las flechas rangos de transición; la ruta *a* se favorece bajo condiciones de  $P = 1$  bar, con tamaños de partícula inferiores a 10 micras. La ruta *b* es favorecida bajo presiones superiores a 1 bar, desarrollando partículas con tamaños superiores a 100 micras.

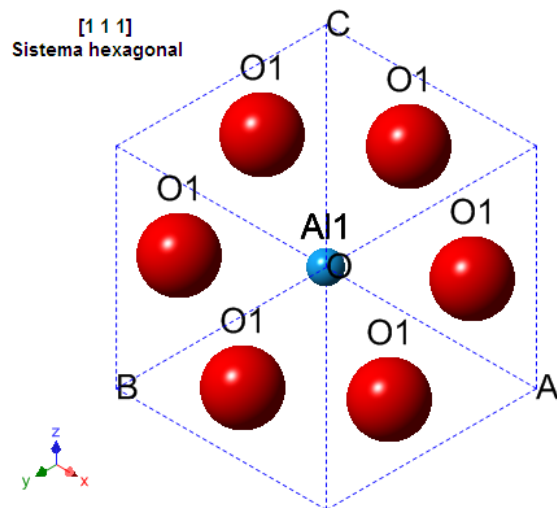
**Figura 3.** Secuencia de deshidratación de los hidróxidos y óxidos de aluminio en aire, el eje X representa temperatura



Fuente: [24].

En la Figura 4 se describe la estructura del corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la cual puede ser descrita como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones  $\text{O}^{2-}$ , donde los cationes  $\text{Al}^{3+}$  ocupan 2/3 de los huecos octaédricos. Por otro lado, las alúminas  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  presentan estructuras tetragonales, que pueden ser consideradas como redes tipo espinela distorsionada, presentando defectos estructurales.

**Figura 4.**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sistema hexagonal.



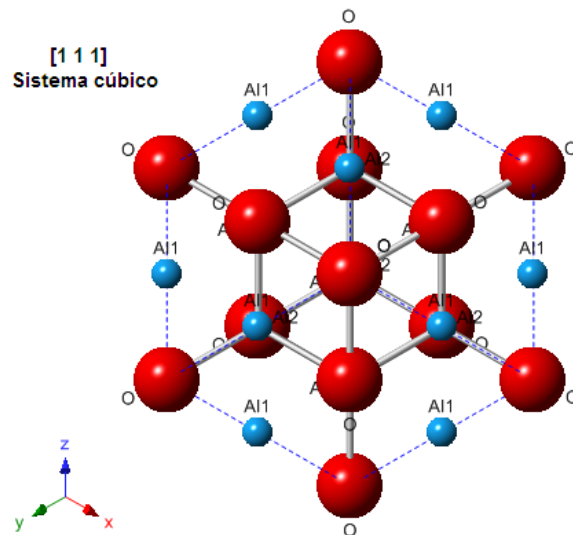
Modificado de [25]

Generalmente el empleo de precursores hidratados favorece la formación de óxidos más abiertos y con una estructura tridimensional menos fuerte. Por ello el empleo de la Gibbsita y Bohemita favorecen la obtención de la gamma alúmina, que es un material menos compacto y más reactivo que la alfa alúmina.

En el caso de la gamma alúmina, los átomos de oxígeno ocupan las posiciones de una red cúbica centrada en las caras, y los cationes aluminio ocupan huecos tanto de coordinación octaédrica como tetraédrica, por lo que existen vacantes catiónicas (representadas como  $\diamond$ ) que mantienen la neutralidad eléctrica del sólido  $Al_{8/3}\diamond_{1/3}O_4$  [26]. Los huecos, son los defectos cristalinos más importantes en las alúminas. Cuando aparecen en la superficie cristalina, sitios ácidos y básicos se generan, los cuales determinan sus propiedades catalíticas [27]. El bloqueo de los sitios ácidos, incorporando metales alcalinos y alcalinotérreos como Na, Mg, Mn o K, produce una alúmina que puede ser utilizada como catalizador básico, para la obtención de gas de síntesis a partir del reformado seco de metano [12].

En conclusión, la estructura de la gamma-alúmina es menos densa, se hidrata fácilmente y se disuelve en ácidos, respecto a la inercia del corindón. Luego la alfa alúmina se utiliza como material refractario o abrasivo. Mientras la alta área específica de la gamma explica su empleo como catalizador, soporte o fase estacionaria en cromatografía. La actividad de la gamma alúmina en estas aplicaciones, depende del grado de hidratación y las características ácido-base.

**Figura 5.**  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sistema cúbico centrado en las caras.



Modificado de [28]

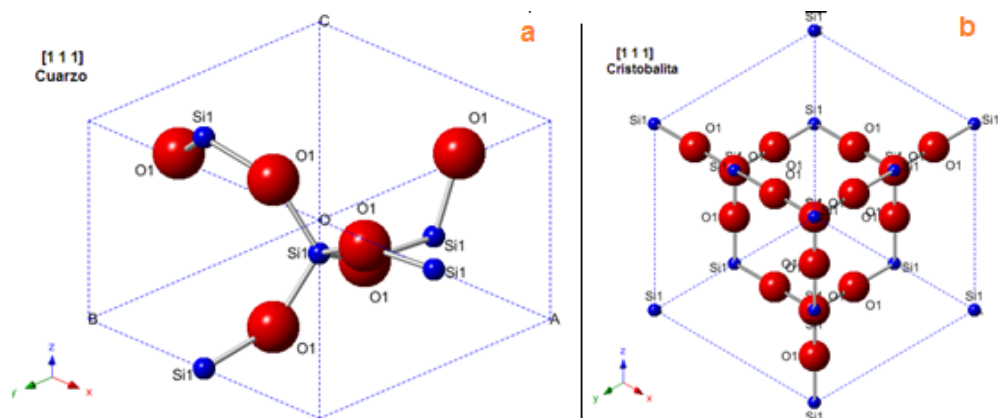
### 3.1.2 SÍLICAS

El óxido de silicio o sílica puede ser de origen natural o sintético, con estructura cristalina o amorfa. La estructura primaria de la sílica está formada por tetraedros tipo  $\text{SiO}_4$ , donde cuatro átomos de oxígeno en las esquinas de un tetraedro regular rodean un ion silicio en el medio de la cavidad. El ion de oxígeno es mucho más grande que el ion  $\text{Si}^{4+}$ , tanto que los cuatros oxígenos de una unidad  $\text{SiO}_4$  están

en contacto mutuo y se dice que el ion de silicio se encuentra en un hueco tetraédrico[29].

Diferentes acoplamientos de las unidades tetraédricas  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , permiten a la sílica presentar diferentes tipos de estructuras, denominadas polimorfos. En todas las estructuras está presente la unidad fundamental  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , pero en el conocido Cuarzo el empaquetamiento es más denso, mientras que la Tridimita y Cristobalita exhiben estructuras más abiertas (Figura 6). Estas tres formas existen en variaciones  $\alpha$  y  $\beta$  que corresponden a transiciones de baja y alta temperatura respectivamente. Las modificaciones  $\alpha$  y  $\beta$  difieren solo un poco, en las posiciones relativas de los arreglos tetraédricos. No obstante la conversión es una transformación de desplazamiento rápido que ocurre a temperaturas bajas [29].

**Figura 6.** Polimorfos de la sílica a) Cuarzo b) Cristobalita



Fuente: [30], [31].

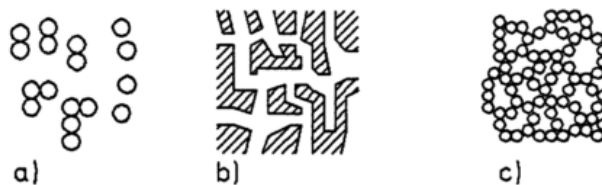
Debido a las propiedades del silicio, su óxido puede ser un candidato adecuado en catálisis, ya sea como soporte para catalizadores tipo  $\text{M}/\text{SiO}_2$  o como catalizador ácido en reacciones de deshidratación.

Los materiales basados en sílica con alta área específica son muy utilizados adicionalmente en biomedicina, como adsorbentes y en cromatografía de columna etc; puesto que desarrollan superficies de contacto y morfologías adecuadas para este tipo de aplicaciones [32].

Un gran número de poros y/o áreas superficiales altas pueden ser obtenidos según la metodología de síntesis y/o técnicas de procesado, como la lixiviación de fases separadas de vidrio boro-silicato. En la Figura 7 se pueden apreciar los tres modelos de formación y desarrollo de áreas superficiales en las sílicas: en la primera pequeñas partículas se unen formando unidades de mayor tamaño; en la segunda, denominada "sistema inverso", pequeños poros son formados y por último, en la agregación de pequeñas partículas, los poros son generados por la unión aleatoria de unidades.

Sin embargo, para evitar el colapso de los poros de la estructura durante el proceso de síntesis (específicamente en el proceso de secado) [33], es necesario que el material presente una alta rigidez, la cual resulta del entrecruzamiento tridimensional de los tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

**Figura 7.** Modelo de materiales con alta área superficial. a) pequeñas partículas, b) sistema "inverso" de pequeños poros y c) porosidad generada por agregación de pequeñas partículas



Fuente: [33]

### 3.4. SÍNTESIS DE ALÚMINAS Y SÍLICAS DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL

Como se mencionó en párrafos previos, existen diversas rutas sintéticas para obtener óxidos inorgánicos, como alúminas y sílicas. Entre las metodologías reportadas, se destacan las rutas: co-precipitación, sol-gel, así como el uso de plantillas como agentes estructurantes [32–36]. En el método de co-precipitación, el sistema mesoporoso colapsa durante el proceso de calcinación, lo que lleva a una pérdida significativa del área superficial. Por este motivo, la síntesis sol-gel y el empleo de plantillas, son los procedimientos más utilizados para la obtención de soportes con alta área superficial y en ellos se enfoca la siguiente descripción.

El proceso sol-gel es un método atractivo para la síntesis de óxidos metálicos y catalizadores soportados tipo metal/óxido, que ocurre a través de una ruta coloidal, pasando por los estados sol y gel. El estado sol es definido como la dispersión de partículas coloidales en un líquido mientras un gel es una red rígida interconectada de cadenas poliméricas con una dimensión superior a un micrómetro [37].

De este método particular se conocen tres variaciones: el primero emplea *alcóxidos*-como precursores metálicos, cuya fórmula general es  $M(OR)_x$ , donde M es el metal, la R representa el grupo alquilo y x el estado de oxidación del metal. Todos los alcóxidos son rápidamente hidrolizados a sus correspondientes hidróxidos u óxidos por cambios de pH. El proceso global es representado en la Figura 8, resaltando que el subproducto ROH es un alcohol alifático que puede ser fácilmente removido por evaporación.

**Figura 8.** Esquema general del proceso sol-gel

Fuente: [38]

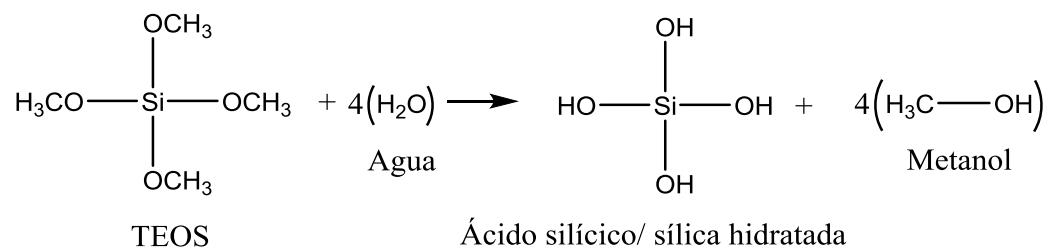
En el método *sales metálicas*- el precursor metálico es una sal, usado especialmente para la obtención de materiales basados en elementos alcalinos y alcalinotérreos, cuyos alcóxidos son sólidos, no volátiles y de baja solubilidad, en cuyo caso resulta más apropiado utilizar nitratos o acetatos. Por último se encuentran todos los métodos que no aplican en las categorías anteriores, pero que durante el proceso de preparación incluyen la formación de un sol y un gel, como por ejemplo una sal disuelta en alcohol [38].

Cualquiera sea el método utilizado, el proceso ocurrirá en cuatro etapas:

- Mezclado, aquí los precursores metálicos son diluidos en solventes como agua, alcohol y en algunas ocasiones benceno, dando paso a reacciones de hidrólisis y poli-condensación. Propiedades como pH, cantidad de solvente, tiempo de hidrólisis y condensación pueden ser controladas para determinar la estructura del gel.
- Gelación, donde el *sol* compuesto de partículas coloidales dispersas en el líquido, se convierte en una red rígida tridimensional de cadenas poliméricas que aumenta la viscosidad total de la solución.
- Envejecimiento, también llamada *sinéresis*, involucra mantener el gel por un periodo determinado de tiempo, completamente inmerso en líquido. Durante este periodo la poli-condensación continúa al igual que la precipitación de la red. La dureza y resistencia de la red aumenta con el tiempo de envejecimiento, evitando así el colapso durante el proceso de secado.
- Secado, durante el cual se remueve el líquido de los poros de la red. En esta etapa el gel puede colapsar, disminuyendo su área superficial y porosidad. El colapso de la estructura interna se debe a la distribución de las presiones capilares del líquido contenido en los poros de diferente diámetro [37].

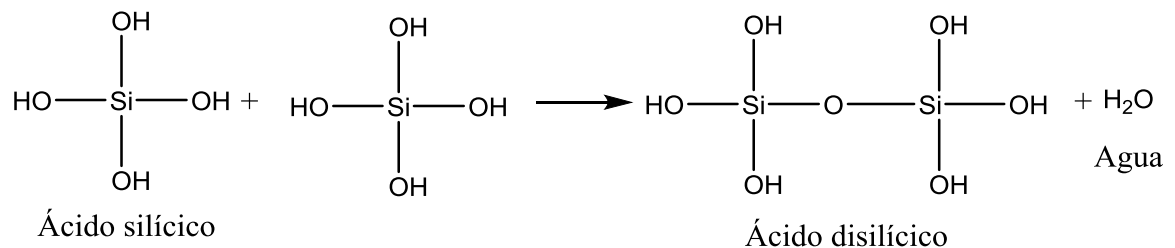
Las reacciones de hidrólisis y poli-condensación son descritas en las Figuras 9 y 10. En la hidrólisis, el precursor metálico es disuelto en agua o alcohol bajo un pH que prevenga la precipitación del metal. Las unidades formadas durante la hidrólisis, interactúan entre sí en una reacción de condensación, dando origen a enlaces tipo M-O-M. La poli-condensación se da, cuando los enlaces M-O-M se unen entre sí, formando una red conocida como  $MO_2$ . El agua y alcohol producidos durante las reacciones de hidrólisis y condensación, se quedan en los poros de la red [39].

**Figura 9.** Hidrólisis en un proceso sol-gel



Fuente: [38]

**Figura 10.** Condensación en un proceso sol-gel



Fuente: [38].

En el caso de las sílicas y alúminas, la metodología sol-gel es una de las más utilizadas, especialmente cuando es mediada por la incorporación de plantillas [32], [34]–[36], [40], [41]. Los templates (plantillas) o directores estructurales, son moléculas que gracias a su composición y distribución espacial, pueden ser utilizadas como la estructura primaria sobre la cual, el soporte de interés va a crecer y formarse.

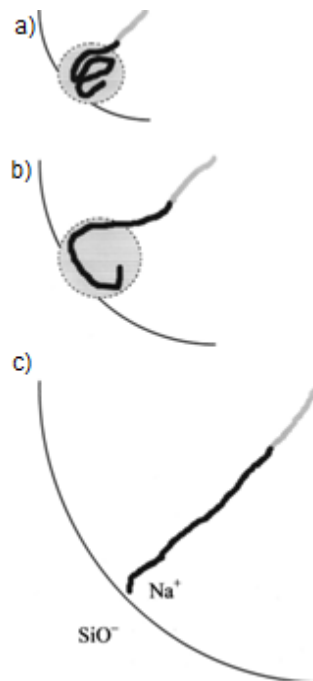
Para las alúminas, las plantillas usadas con mayor frecuencia son monolitos [40], moléculas orgánicas como: Tanino de mirto [42] y carbohidratos [22]. Para las sílicas, plantillas como el Pluronic P123, Triton X100, óxido de polietileno y CTAB [32], [35], [36].

*Huo et al.* explicó la formación de sílicas porosas a través de una auto-organización cooperativa entre las micelas del estructurante (plantilla) y especies inorgánicas. Dichos autores propusieron cuatro rutas posibles basadas en interacciones directas:  $S^+I^-$  o  $S^-M^+I^-$ , donde S e I son el estructurante y la especie inorgánica y M representa un catión alcalino. También se reportan, rutas en medios neutros  $S^0I^0$  o  $N^0I^0$  a través de puentes de hidrógeno entre plantillas con aminas no cargadas ( $S^0$ ) u óxidos de polietileno ( $N^0$ ) y especies inorgánicas neutras ( $I^0$ ) [35].

Sierra & Guth investigaron las variables que pueden afectar la porosidad de las redes  $SiO_2$  cuando se utiliza el óxido de polietileno como plantilla. Los resultados sugieren que la temperatura de calcinación y el pH de síntesis juegan un papel importante en el desarrollo de la porosidad y el área superficial. Respecto a la temperatura, el valor límite de calcinación está determinado por el grado de condensación de los grupos silanol o la eficiencia de poli-condensación de la sílica. El valor de pH también influye el grado de poli-condensación y la estabilidad durante el proceso de calcinación, asociado a las interacciones entre el estructurante y las especies de silicato.

En la Figura 11 se representan las conformaciones del estructurante en los poros de las muestras preparadas. La línea delgada representa la plantilla, con la cabeza hidrofílica en negro y la cola hidrofóbica en gris. Entretanto, el círculo gris delimitado por puntos representa el dominio de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua, los grupos etoxi del óxido de polietileno y los ácidos polisílicos.

**Figura 11.** Modelo de la conformación del estructurante en los poros de las muestras preparadas a) pH= 6 b) pH=8 c) pH= 10



Fuente: [35].

Para valores de pH entre 5-6, la pobre estabilidad térmica debida a la poli-condensación incompleta y a la temprana remoción del estructurante, son las responsables del cierre de los poros. Las especies ácidas polisílicas se unen fuertemente a las moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno, sin una notable unión a la plantilla, debida a la acidez de la solución.

Cuando el pH aumenta, la poli-condensación ocurre de manera más rápida debido al efecto catalítico de las especies  $\text{OH}^-$ , en la formación de  $\text{SiO}^-$  y a la disminución de los puentes de hidrógeno que involucran moléculas de agua. Todas estas consecuencias permiten una formación cooperativa de meso-estructuras bien organizadas por encima de valores de  $\text{pH}=6.5$ .

Otros factores que se deben tener en cuenta son la temperatura de poli-condensación y el tiempo de envejecimiento. Estas variables favorecen la formación de micelas del estructurante, aumentando la interacción plantilla-soporte y a su vez previniendo el colapso de la red durante la calcinación. En general, a valores de pH inferiores a 7 se obtienen materiales poco estables, con menor grado de poli-condensación e interacciones débiles, respecto a las sílicas obtenidas a pH mayores [35].

### **3.5. SECADO SUPERCRÍTICO**

Los óxidos pierden gran parte de su área superficial en el proceso de secado [36]. Si la velocidad de secado es muy rápida, el solvente se evaporará antes de que la estructura se forme por completo, desencadenando el colapso de la misma. Si por el contrario el secado es insuficiente o a velocidades bajas, el solvente saldrá de manera parcial y el restante quedará en la estructura, aumentando el volumen total del sólido y disminuyendo el número de poros disponibles [39].

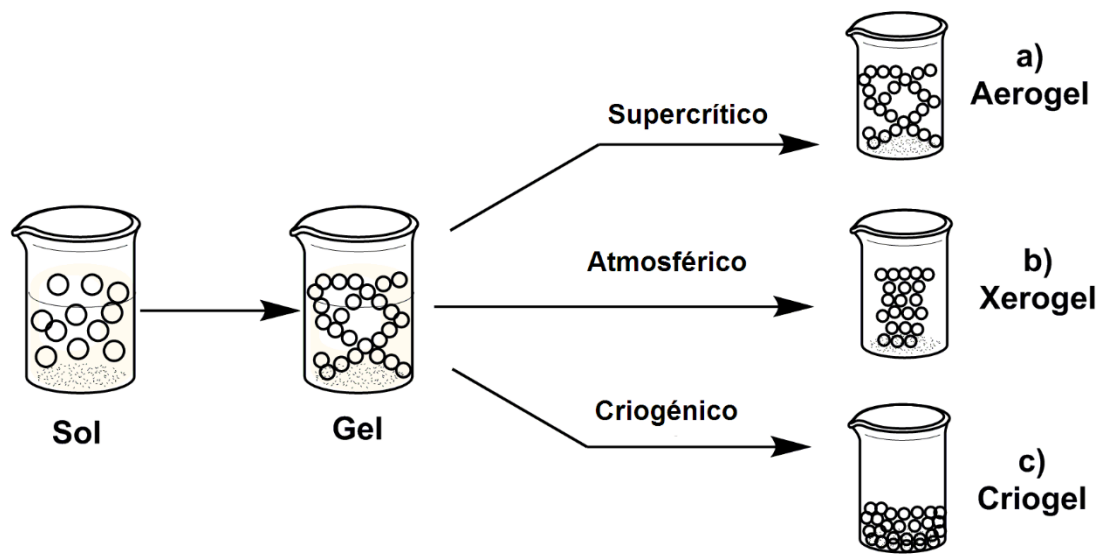
El secado supercrítico es una técnica asistida por el uso de fluidos supercríticos como el  $\text{CO}_2$ . Esta técnica sobrepone los problemas convencionales de la eliminación del solvente y permite preservar propiedades texturales superiores así como un alto número de poros. En este proceso se evita la presencia de cualquier etapa intermedia vapor-líquido y las tensiones superficiales en los poros del gel, previendo que sufra el colapso del sistema poroso durante la eliminación del solvente [43].

En la Figura 12 se presenta una descripción de los tipos de geles obtenidos dependiendo de la técnica de secado. Los geles secados por evaporación, denominados xerogeles, experimentan contracción volumétrica y por ende disminución de la porosidad y del área superficial. Sufren de fracturación cuando se calientan entre temperatura ambiente y 500°C debido al incremento de la presión interna que ocasiona el elevado volumen de los gases producidos[39].

Los aerogeles, obtenidos con fluidos supercríticos, favorecen la obtención de materiales de baja densidad, producto de una estructura abierta de alta porosidad y área superficial. El calentamiento reviste menores problemas ya que la acumulación de los gases es inferior y su flujo más fácil a través de poros grandes[39].

Por último, los criogeles son el resultado de la disminución de la temperatura del gel a valores inferiores de la temperatura de cristalización del solvente. El solvente es removido en forma de vapor, reduciendo la presión (sublimación). Sin embargo, un sin número de inconvenientes se presentan en el proceso: se necesita una baja velocidad de sublimación, intercambio de solventes, aumento del volumen del solvente una vez se ha cristalizado. En especial, este último induce un estrés dirigido desde la superficie hacia el interior del gel, fracturando la estructura y favoreciendo la obtención de un sólido formado por partículas pequeñas[43].

**Figura 12.** Métodos de secado de un gel húmedo para dar un a) Aerogel b) Xerogel c) Criogel



Modificada de [43]

### 3.6. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS Y CATALIZADORES

#### 3.6.1. SISTEMAS POROSOS

La clasificación de los poros es uno de los requisitos básicos a la hora de comprender y definir la porosidad de un material. Aunque en la literatura se pueden encontrar varias categorías, todas ellas se basan en sus características más comunes como son: estructura, tamaño, accesibilidad, forma, etc. A continuación, se resumen las principales categorías de clasificación para un sistema poroso, teniendo en cuenta solo aquellas que aplican a los sólidos utilizados en catálisis heterogénea.

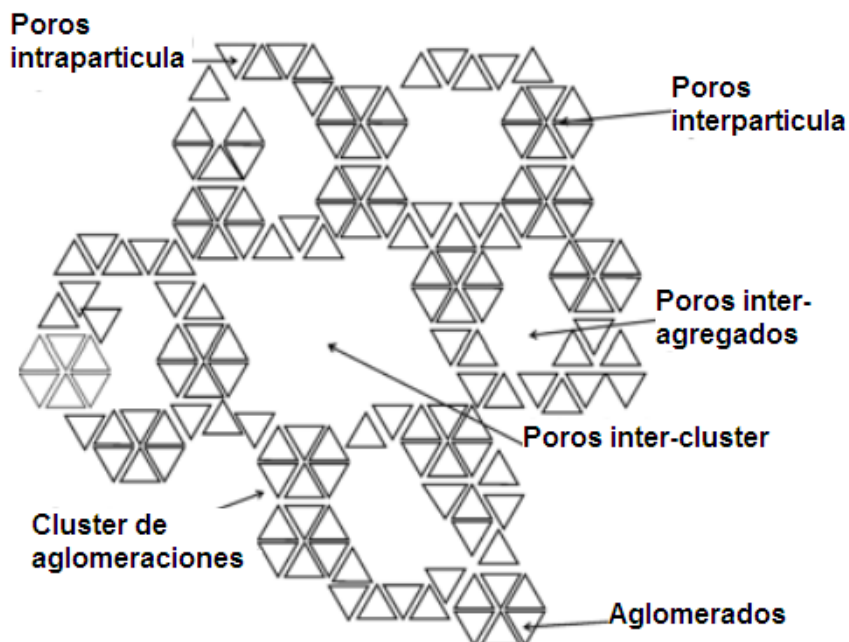
#### **Según su origen**

Aunque existen numerosos estudios de clasificación basados en características físicas o de comportamiento, una de las más acertadas y generales fue dada por Kaneko en 1994 [44] y es representada en la Figura 13. Con respecto a su

estructura y origen se pueden definir dos grandes grupos: poros intra-particulares y poros inter-particulares. Los primeros, localizados en partículas individuales y conformados por poros intrínsecos (tipo zeolita) y poros extrínsecos, formados por reacciones en las cuales una sustancia exterior es impregnada en el material de síntesis previa su modificación, y luego removida de manera total. Este caso particular es el de los poros formados con el uso de plantillas.

En el segundo grupo, partículas primarias se unen para formar una partícula secundaria, dependiendo de su composición química, forma y tamaño. En la química de coloides, existen dos tipos principales de conformación: aglomeraciones y agregaciones. Las partículas agregadas están unidas débilmente unas con otras y el ensamblaje final se puede romper fácilmente. El calentar o aplicar presión a las partículas primarias da como resultado el primer grupo de partículas aglomeradas.

**Figura 13.** Clasificación de los poros según su origen.



Adaptado de [45]

## Según su tamaño

Por último y tal vez la clasificación más importante para los fines de este trabajo, se encuentra la división según el tamaño. Existen varias definiciones en la literatura, razón por la cual en la Tabla 2 se presenta un resumen de las más importantes.

**Tabla 2.** Resumen clasificación de poros según su tamaño

Clasificación	Tamaño $d$ (nm)					
	Macro-	Meso-	Micro-	Supermicro-	Ultramicro-	Submicro-
<b>IUPAC</b>	>50	2-50	<2 (0.4- 2)	0.7-2	< 0.7	< 0.4
<b>Dubinin</b>	>200- 400	200- 400>d > 3- 3.2	< 1.2- 1.4	3-3.2>d>1.2- 1.4	-	-
<b>Cheremskoj</b>	> 2000		2000 > d > 200		< 2-4	< 200
<b>Kodikara</b>	$10^4$ - $10^6$		$10^3$ - $3 \times 10^4$	$25 \cdot 10^3$	< 3-4	

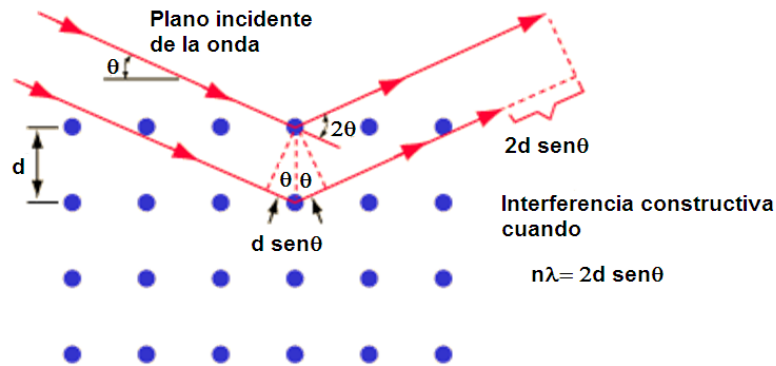
Adaptado de [45]

En el área de catálisis, la definición más utilizada es la de Dubinin [46], la cual tiene en cuenta el diámetro en un poro cilíndrico, la distancia entre dos lados de un poro laminar o la dimensión más pequeña de un poro tipo fisura.

### 3.6.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA SÓLIDOS POROSOS Y CATALIZADORES

3.6.2.1. *Difracción de Rayos X (XRD)*: técnica no destructiva que permite la identificación de fases cristalinas en un sólido mediante el fenómeno de difracción. En el caso de los materiales objeto de estudio, XRD es la herramienta primaria de reconocimiento y confirmación de la obtención de las fases deseadas ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ). El principio básico de la técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra; el cual es reflejado en varias direcciones debido a la simetría y naturaleza química del material, formando así un patrón de difracción único para cada fase cristalina. La interpretación del patrón de difracción es posible gracias a la Ley de Bragg, la cual considera el fenómeno como el resultado de una interferencia constructiva, dada por la reflexión en planos reticulares paralelos de un cristal perfecto (Figura 14).

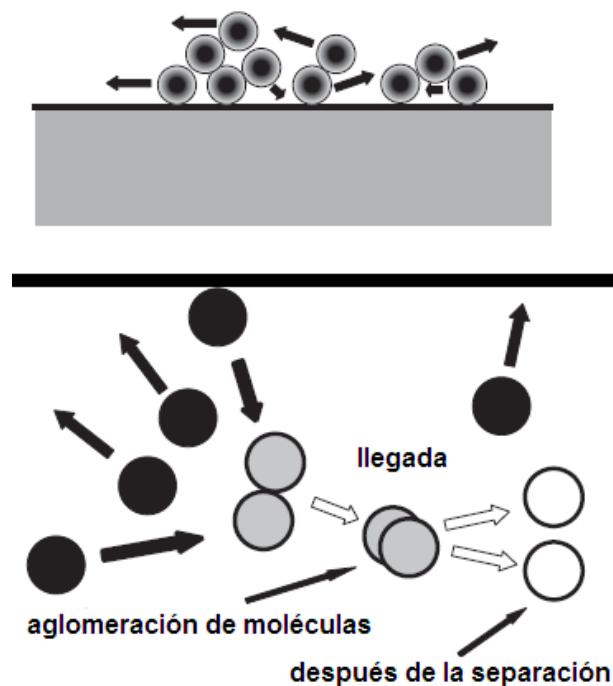
**Figura 14.** Representación Ley de Bragg para el fenómeno de difracción de Rayos X.



3.6.2.2. *Fisisorción de nitrógeno*: el término “adsorción física” o “fisisorción” se refiere al fenómeno por el cual moléculas de gas se adhieren a la superficie de un sólido a una presión menor que la presión de vapor. Las fuerzas de atracción entre las moléculas que son adsorbidas (adsorbato) y la superficie del sólido (adsorbente) son generalmente débiles y clasificadas como fuerzas de Van der Waal (incluyendo dipolo-dipolo, fuerzas de London y en ocasiones enlaces de

hidrógeno). Para la mayoría de los análisis, la temperatura a la cual es realizada la medición es menor al punto triple del gas, pero mayor a su punto de congelamiento. El gas a utilizar, es escogido dependiendo de la naturaleza del adsorbato, por lo que se debe tener en cuenta características como: el tamaño de los poros del adsorbente y la reactividad del material.

**Figura 15.** Modelo de fisisorción, ● antes de llegar a la superficie del sólido, ○ después de salir de la superficie, durante la interacción con la superficie.



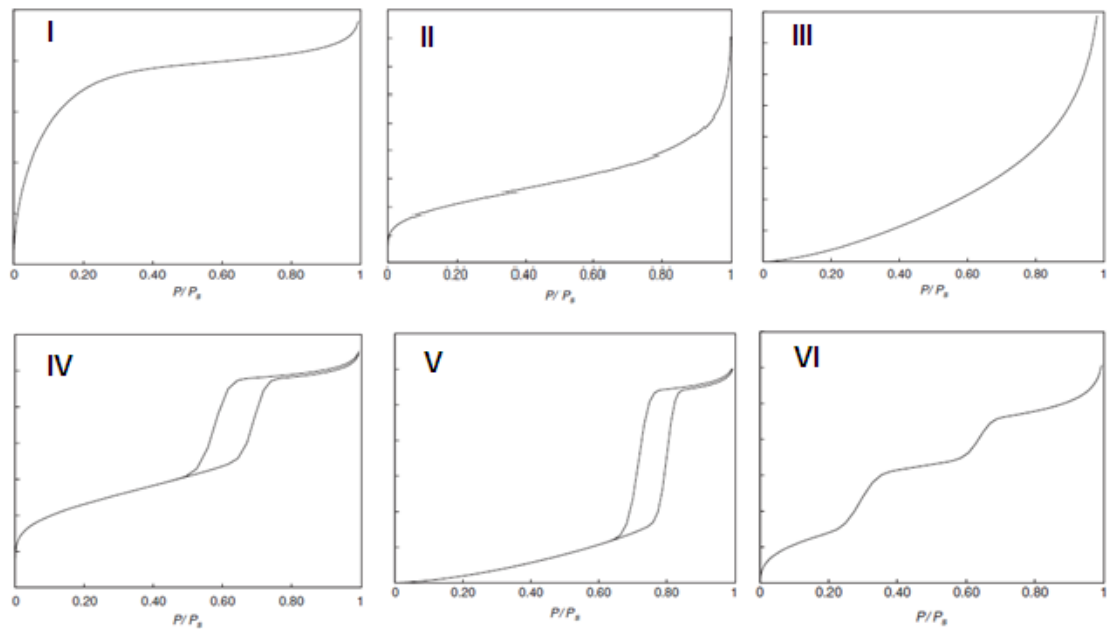
Adaptado de [47]

La medida de la cantidad de gas adsorbida versus la presión del gas, a una temperatura constante, es una isoterma de adsorción. Existen dos métodos de medición de isotermas, volumétrico y gravimétrico. En ambos procedimientos, el adsorbente se mantiene a una temperatura constante, usualmente cerca al punto de ebullición del adsorbato; la presión de adsorción se incrementa de manera escalonada y luego se mantiene constante por un periodo de tiempo definido para

permitir que ocurra la adsorción y la temperatura del absorbente vuelva al equilibrio. La cantidad adsorbida es cuantificada midiendo el cambio de presión y comparándolo con el cambio esperado si el adsorbato no estuviera presente.

Algunos de los tipos de isothermas son mostradas en la Figura 16, demarcadas desde I hasta IV según la clasificación desarrollada por deBoer, codificada por Brunauer y complementada por Gregg y Sing. Las características generales de cada tipo de isoterma son expuestas en la Tabla 3.

**Figura 16.** Clasificación de isothermas desarrollada por deBoer, Brunauer, Gregg y Sing



Fuente: [47].

**Tabla 3.** Interpretación tipos de isoterma de adsorción-desorción.

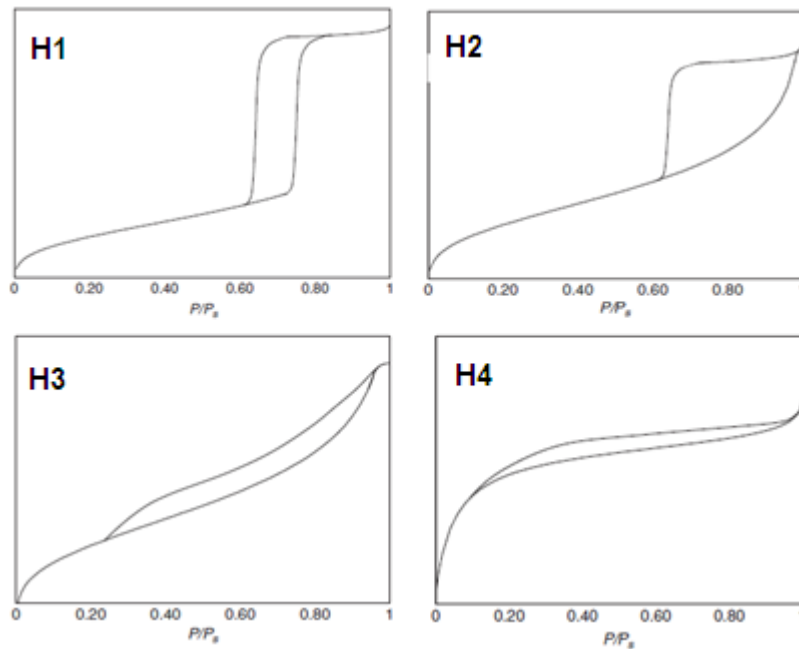
Tipo	Interpretación
I	Fisisorción de un material con poros extremadamente finos
II	Característico de un material no poroso o macroporoso con energías altas de adsorción

III	Característico de un material no porosos o macro-poroso con energías bajas de adsorción
IV	Característico de un material mesoporoso con energías altas de adsorción. La isoterma usualmente presenta histéresis.
V	Característico de un material mesoporoso con energías bajas de adsorción. La isoterma usualmente presenta histéresis.
VI	Atribuida a varias posibilidades, entre ellas que la temperatura de análisis esté debajo del punto triple del adsorbato, que el adsorbato se comporte como un sólido formado una capa. Otra posibilidad es que el material posea múltiples tamaños de poro.

Adaptado de [47]

Otra característica importante en las isotermas es su histéresis, la cual es definida como la diferencia entre la isoterma de adsorción y la isoterma de desorción, como consecuencia de una mayor interacción entre el adsorbato y la superficie durante la desorción. En la Figura 17 y la Tabla 4 se pueden observar los diferentes tipos de histéresis así como sus características principales.

**Figura 17.** Clasificación IUPAC de histéresis para isotermas de adsorción



Adaptado de [47]

**Tabla 4.** Características e interpretación de los tipos de histéresis

<b>Tipo</b>	<b>Características</b>	<b>Interpretación</b>
H1	Desviaciones de adsorción y desorción casi verticales y paralelas	Poros regulares sin canales de interconexión
H2	Desviación de adsorción tipo “pendiente” y vertical en la desorción	Poros con secciones angostas y anchas; posibles canales interconectados
H3	Desviaciones de adsorción y desorción tipo “pendiente” que cubren un gran rango de $P/P_s$ , característico de isothermas tipo II	Poros laminares atribuidos a isothermas tipo II
H4	Especial de isothermas tipo II con una gran curva de histéresis	Poros laminares

Adaptado de [47]

Para determinar el área superficial específica ( $m^2/g$ ) a partir de la isoterma de adsorción, es necesario conocer la cantidad de material en una mono-capa de

adsorbato. Una de las teorías más conocidas y mejor desarrolladas fue propuesta por Brunauer, Emmett y Teller también conocida como la ecuación de BET o el método BET. En esta teoría, se asume que las moléculas de adsorbato se pueden encontrar en dos sitios específicos: en la superficie del adsorbente o encima de otra molécula de adsorbato. La ecuación BET se define como:

$$\frac{P}{P_s} = \frac{C n_{ad}}{n_m + C n_{ad}}$$

Donde  $n_{ad}$  es la cantidad de adsorbato,  $C$  es la constante de BET,  $n_m$  el número de moles de adsorbato en una monocapa,  $P/P_s$  la presión relativa. Algunas de las limitaciones del método BET son:

- Adsorciones de alta energía, en materiales mesoporosos
- Un rango de presión relativa entre 0.05-0.35 ( $P/P_s$ ).

Finalmente, es posible conocer el área superficial específica de un material poroso por medio de la adsorción de nitrógeno (líquido) a la superficie del mismo. El análisis de la isoterma al igual que el tipo de histéresis nos permite clasificar el sólido como mesoporoso y conocer el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

*3.6.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA):* en esta técnica la masa de una sustancia es monitoreada como función del tiempo o la temperatura, mientras la muestra es expuesta a un programa de temperatura determinado (enfriamiento o calentamiento) bajo una atmósfera controlada. Como resultado, se obtiene una gráfica de %masa o %pérdida de masa en función de la temperatura o tiempo; denominada termograma, útil para conocer los diversos fenómenos asociados al tratamiento térmico.

Un equipo para análisis termogravimétrico o termobalanza, consiste en un porta-muestras soportado en una balanza de precisión. El porta-muestras se encuentra dentro de un horno y es calentado o enfriado durante la corrida del análisis (Figura 18). El cambio de masa de la muestra es monitoreado durante el experimento, bajo una atmósfera controlada [48].

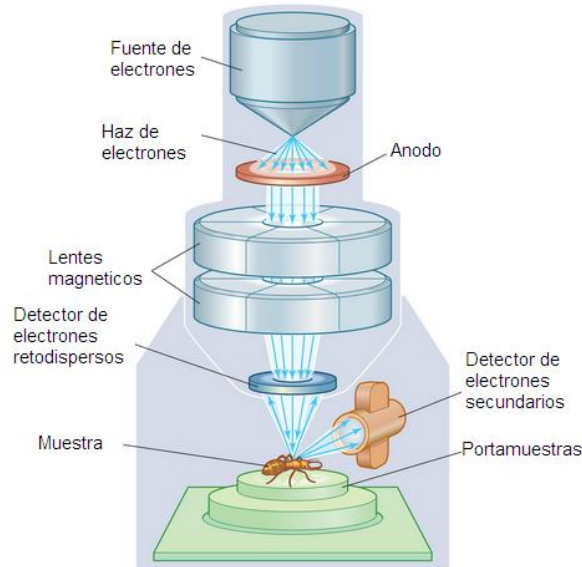
**Figura 18.** Termobalanza. Laboratorio de Polímeros-UIS-EDI 303



3.6.2.4. *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)*: es una herramienta no destructiva que permite conocer la morfología de los granos de un sólido, si el tamaño supera  $1\mu\text{m}$ , a partir de una imagen magnificada. La microscopía SEM se fundamenta en la radiación de la muestra con un haz focalizado de electrones que escanea la superficie del sólido generando electrones secundarios, electrones retrodispersos y rayos X. Las señales son recogidas por un detector que forma imágenes de la muestra en una pantalla de tubos de rayos catódicos. Las imágenes obtenidas a través de la emisión de electrones secundarios (SE) muestran la topografía de la superficie, mientras que los electrones retrodispersos (BSE) se encargan de mostrar la distribución espacial de los elementos o compuestos en la superficie de una micra de muestra (Figura 19).

Las siglas FE hacen referencia a un cátodo de emisión de campo ubicado en la fuente de electrones del equipo. Dicho cátodo permite obtener imágenes con mejor resolución espacial, disminuyendo la carga parcial de las muestras (menor voltaje) y evitando el daño de las mismas.

**Figura 19.** Esquema general microscopio electrónico de barrido



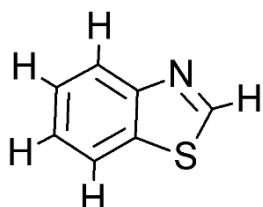
3.6.2.5. *TPR-H<sub>2</sub>*: los análisis de reducción a temperatura programada permiten conocer los sitios reducibles presentes en la superficie de un material. Las temperaturas de reducción (picos en la gráfica), representan reacciones en las cuales el hidrógeno (agente reductor) ha sido oxidado al interactuar con las especies reducibles del sólido. En un análisis TPR es necesario medir el cambio en la concentración del gas reductor (H<sub>2</sub>), por lo cual se utiliza un detector tipo TCD (Thermal Conductivity Detector) con una trampa para agua [49].

### 3.7 ANTECEDENTES

El primer tratamiento de pirólisis para neumáticos usados fue reportado en 1998 por A. Cunliffe y P. Williams, quienes reconocieron varias similitudes entre la

fracción líquida obtenida y las de un combustible ligero común[50]. En 2004, Laresgoiti y colaboradores[51], dan más detalles sobre la caracterización de este líquido, determinando su poder calorífico (42 MJ/Kg) y destacando que la cantidad de azufre presente (1-1.4%) sobrepasaba los valores permisibles para un combustible comercial. El principal compuesto responsable por el contenido de azufre, es conocido como benzotiazol (0.74-1.98%) y posee la siguiente estructura:

**Figura 20.** Molécula de benzotiazol



Con base en los resultados descritos anteriormente y muchos otros referenciados, como los de M. R. Islam y colaboradores [52], surge la necesidad de realizar modificaciones a la fracción líquida con el fin de viabilizar su empleo como combustible para motores de combustión interna. La disminución del contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como el aumento del octanaje son algunos de los desafíos que deben superar los materiales a utilizar.

La reacción más común para la remoción de compuestos azufrados es la hidrodesulfuración (HDS), en donde las moléculas que contienen azufre sufren una hidrogenación dando como resultados final  $H_2S$  (Figura 2). El dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son los compuestos azufrados más comúnmente encontrados en los combustibles y aceites pirolíticos. En 2004, M. Egovora y R. Prins reportaron la implementación de la HDS para la remoción de estas dos moléculas utilizando catalizadores tipo  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  y  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ , y encontraron que el catalizador CoMo presentaba una mejor actividad catalítica y

un menor envenenamiento por la formación de  $H_2S$ . Además, las autoras sugieren que la reacción de HDS para compuestos de tetrahidrobenzotiofeno seguía un mecanismo de hidrogenólisis en vez del mecanismo de hidrogenación usualmente esperado [13].

En otra investigación, se encontró que el 4,6-DMDBT puede ser convertido a través de dos mecanismos de reacción: desulfuración directa que produce 3,3-dimetilbifenil (3,3-DMBPh) y desulfuración después de hidrogenación (también conocida como HYD) con obtención del 3-(3-metilciclohexil) tolueno (3,3-MCHT); los experimentos fueron llevados a cabo utilizando NiMoP/ $Al_2O_3$  y zeolitas tipo HY y H $\beta$ , donde los sitios ácidos y porosidad de las zeolitas aumenta la reactividad del 4,6-DMDBT dando lugar a productos más reactivos por un mecanismo de isomerización.

En la UIS el Centro de Investigaciones en Catálisis, ha dedicado los últimos 8 años al estudio de la remoción de compuestos como el DBT por medio de catalizadores tipo Pd-Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  y Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  utilizando mecanismo de HDS y HYD. Entre los resultados más destacados, se encuentra elucidación de un efecto inhibitor por parte del  $H_2S$  sobre el catalizador frente al conocido envenenamiento, como es reportado en la literatura. Los catalizadores reducidos mostraron un mejor desempeño y selectividad, así como una preferencia por la ruta de HDS sobre la HYD, que aquellos catalizadores activados con  $H_2S$  o no activados. La razón, es atribuida a la distribución de las partículas de  $Pt^0$  depositadas en la superficie del catalizador [53]. Otro estudio realizado muestra que el uso de precursores metálicos tipo cloruros, induce cambios en el estado químico de los metales y en las propiedades ácidas de los catalizadores soportados. Sin embargo, estos cambios afectan de manera positiva la conversión de DBT sobre sistemas mono-metálicos [54].

En la búsqueda de catalizadores que presenten una mayor reactividad en las reacciones mencionadas, se abre la posibilidad de utilizar metales nobles con mayor poder de hidrogenación como el rutenio. La tesis de doctorado publicada por Jelle Wildschut, realiza un estudio detallado de los diferentes catalizadores utilizados para el hidrotratamiento de aceites pirolíticos. Entre los sólidos utilizados ( $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}/\text{C}$ ,  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) aquellos con Ru como su fase activa, mostraron un mejor desempeño en la disminución del contenido de oxígeno. A su vez, se demuestra la importancia del área superficial del soporte. Como conclusión, el aceite obtenido después de un hidrotratamiento con  $\text{Ru}/\text{C}$  como catalizador, resulta ser adecuado como sustituto de una mezcla de gasolina/diésel [4]. En este sentido, existe gran potencial de obtener un producto con características similares a las reportadas, o incluso mejores, utilizando un catalizador con la misma fase activa (Ru), por lo cual se propone explorar diferentes soportes que exhiban altas áreas superficiales como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , motivando el desarrollo de esta tesis de investigación.

## **4. METODOLOGÍA**

### **4.1. PRIMERA ETAPA: SÍNTESIS DE LOS MATERIALES**

#### 4.1.1. SOPORTES

4.1.1.1. *Alúminas: ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*: Las alúminas de este trabajo fueron sintetizadas por las rutas autocombustión, Pechini y sol-gel, incorporando en esta última plantillas como agentes estructurantes. Los reactivos utilizados fueron: Isopropóxido de aluminio (IPA, Merck), nitrato de aluminio nonahidratado (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Merck), glicina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, Merck), D (+) glucosa anhidra (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Panreac), sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, Panreac), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65% Merck), ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, Merck), etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Merck) etanol absoluto (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, Merck) y agua desionizada Mili Q.

Las alúminas obtenidas por las metodologías autocombustión y Pechini, se sintetizaron así: 14.7 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O fueron disueltos en 17 mL de agua y agitados hasta disolución completa para agregar 8.9 g de glicina. La solución fue calentada a 120 °C hasta la formación de un sólido compacto (~ 4 horas) y secado una hora más a la misma temperatura. Se realizó un incremento súbito de la temperatura al máximo de la placa de calentamiento y agitación, hasta la obtención de las cenizas, producto de la autoignición de la glicina.

En el método de Pechinni, 8 g de IPA fueron disueltos en etanol a 80 °C bajo agitación vigorosa. Una solución de 23 g de ácido cítrico y agua hasta disolución completa. La solución de ácido cítrico fue agregada a la solución de IPA aumentando la temperatura a 100 °C, con la posterior adición de 10 mL de etilenglicol. La mezcla final con proporción 1:3:3,5 para el IPA:AC:Etilenglicol. El calentamiento da lugar a la formación de una resina, que posteriormente se convierte en cenizas(dos días después).

El sol-gel se preparó de acuerdo al procedimiento descrito por Dong Jin Suh et al. [39] utilizando plantillas tipo carbohidratos de acuerdo a lo publicado por Sifontes et al. [22]. Una solución de relación 1:1:75 IPA:Plantilla:Agua fue preparada

mezclando 8 g de IPA, 7.2 g de glucosa o 13.7 g de sacarosa y 54 g de agua desionizada. La suspensión fue sometida a agitación continua por 45 minutos, ajustando el pH a 5 con una solución de  $\text{HNO}_3$  2.4 N. Después de un calentamiento a 80 °C bajo agitación, se forma el gel y éste es dejado envejecer por 5 horas a temperatura ambiente. Finalmente se realiza un secado en dos etapas a 80 °C/18 horas y 115 °C/2 horas para la remoción total de las plantillas.

Una metodología convencional (sin la incorporación de plantillas) fue llevada a cabo. En este caso se utilizaron 60 mL de etanol en caliente y 5.9 g de IPA. Mientras una segunda solución de 40 mL de etanol, 54  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  65% y 255  $\mu\text{L}$  de agua desionizada, fue incorporada a la primera solución. El sol se formó luego de 2 horas de agitación vigorosa a 80 °C. Posterior a la maduración del sistema a temperatura ambiente por 3 horas, el gel fue secado a 110 °C/12 horas y luego a 300 °C/2 horas.

Todos los sólidos obtenidos en las diferentes metodologías, fueron calcinados en atmósfera de aire por 9 horas a 600 °C y/o 800 °C.

4.1.1.2. *Sílicas: ( $\text{SiO}_2$ ):* La ruta sintética propuesta para las sílicas es una combinación de los procedimientos descritos por *Sifontes et al* y *Sierra et al* [22][35]. Los precursores de silicio y reactivos utilizados fueron: Tetraetilortosilicato (TEOS, >99%, Merck), silicato de sodio en solución ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Merck), glicina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ , Merck), D (+) glucosa anhidra ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , Panreac), sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , Panreac), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65% Merck), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 25% Merck), etanol absoluto ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), Merck) y agua desionizada Mili Q.

Al igual que en las alúminas, se realizó una modificación al método sol-gel, en el cual se incluían las plantillas (glicina, glucosa y sacarosa). Una solución primaria compuesta por el precursor metálico, la plantilla y agua en relación 1:1:75 fue preparada utilizando 7.4 mL de TEOS, 11.29 g de sacarosa y 45 mL de agua

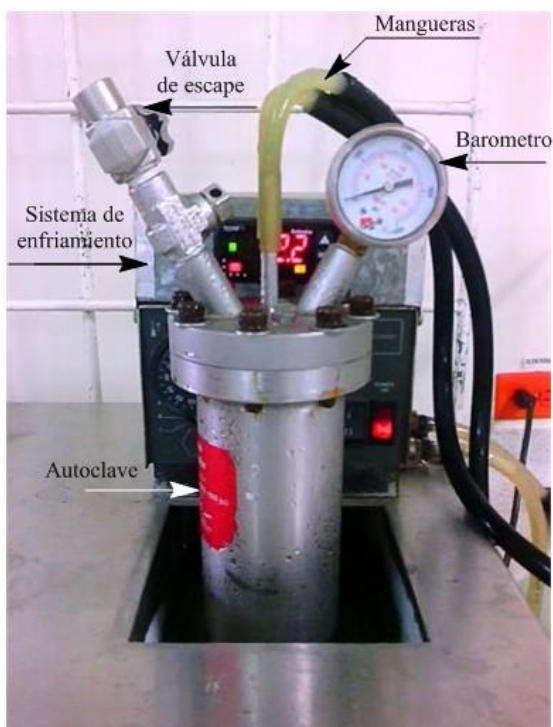
desionizada. El pH de la solución fue ajustado a 2-3 utilizando  $\text{HNO}_3$  2.4 N, mientras se calienta el sistema a 30 °C, reajustando el pH reajustado a un valor entre 2-7 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%. El gel fue madurado por un periodo de 48 horas para su posterior secado en mufla a 80°C/18 horas y 115 °C/2 horas. La ruta sin modificar fue llevada a cabo del mismo modo que en las alúminas, con el cambio del precursor metálico por 6 g de TEOS.

Todos los sólidos obtenidos fueron calcinados a 480 °C en una mufla con atmósfera de aire por 2 horas.

*4.1.1.3. Secado supercrítico:* Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica, en términos de las propiedades texturales deseables de sílicas y alúminas respecto al área superficial, el secado convencional fue reemplazado por el uso de fluidos supercríticos como el  $\text{CO}_2$ . Solo los sólidos que exhibieron las mejores áreas superficiales por secado convencional, fueron preparados utilizando el secado supercrítico.

En la Figura 21 se puede observar el montaje para extracción con fluido supercrítico, compuesto por: autoclave, micro extractor tipo soxhlet (30 mL), baño térmico, sistema de enfriamiento. El equipo, ubicado en el edificio CENIVAM de la Universidad Industrial de Santander (UIS) fue operado bajo las siguientes condiciones: fluido supercrítico:  $\text{CO}_2$ ; Presión: 1100 psi; temperatura baño: 323 K; temperatura sistema de enfriamiento: 275 K; tiempo de secado: 1 hora [43], [55].

**Figura 21.** Sistema para extracción con solventes supercríticos. La cámara soxhlet, no se aprecia ya que está dentro del autoclave



#### 4.1.2. PRECURSORES CATALÍTICOS

Los catalizadores fueron preparados siguiendo el método de *impregnación húmeda incipiente* descrito por *Geus et al* [12] utilizando los soportes que exhibieron las áreas superficiales más altas. Para ello, 1 g del soporte tamizado a un tamaño de 75 micras y bajo agitación constante, fue impregnado con una solución acuosa del precursor ( $\text{RuCl}_3$ ) al 2% gota a gota, hasta la formación de una pasta, a dicha pasta se agregó un exceso de 300  $\mu\text{L}$ , para asegurar la impregnación total del sólido. El volumen adicionado es igual al denominado volumen de mojado descrito por la relación:

---

El sistema fue secado a temperatura ambiente durante 24 horas para una posterior calcinación a 450 °C/2 horas con una rampa de 5 °C/minuto.

El producto final contiene el precursor de Ru en forma de RuO<sub>2</sub>, por lo que fue necesaria una reducción del metal en un horno con atmósfera de hidrógeno (3% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>) a 673 °C/ 2 horas.

En la Figura 22, se hace un resumen de la metodología utilizada para la obtención de los precursores catalíticos, detallando la ruta sol-gel con incorporación de plantillas y el secado a temperatura ambiente.

**Figura 22.** Resumen metodológica de síntesis de los precursores catalíticos



## 4.2. SEGUNDA ETAPA: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

**4.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA):** Esta técnica permitió determinar la temperatura de calcinación de los precursores para la obtención de los óxidos deseados. Los análisis fueron llevados a cabo en un equipo TA INSTRUMENTS TGA Discovery ubicado en el laboratorio de polímeros de la Universidad Industrial de Santander (UIS) sede Guatiguará – EDI 303. Las condiciones del análisis fueron: flujo de nitrógeno 10 mL/minuto, rampa de calentamiento 5 °C/minuto, intervalo de temperatura 30 °C – 900 °C.

*4.2.2. Difracción de Rayos X (DRX):* Esta técnica permitió identificar las fases cristalinas presentes en los sólidos, bajo los diferentes parámetros de síntesis evaluados [26], [37], [38]. Las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro de Polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci; ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander (UIS), sede Guatiguará - EDI 104. Las condiciones de operación del equipo son las siguientes: Voltaje: 40 kV; Corriente: 30 mA; Rendija de Divergencia: 0.6 mm; Rendijas Soller Primario: 2.5°; Muestreo: 0.01526° 2theta; Rango de Medición: 5-90° 2theta; Radiación: CuK $\alpha$ 1; Filtro: Níquel; Detector: Lineal LynxEye; Tipo de barrido: A pasos (0.015° 2theta) y Tiempo de muestreo: 0.4 segundos/paso. Para el análisis de los difractogramas se utilizaron los programas Search-match y EVA.

*4.2.3. Fisisorción de N<sub>2</sub> para determinación del área superficial (BET):* La determinación de la superficie específica de los soportes y precursores catalíticos se llevó a cabo mediante el empleo de adsorción de nitrógeno líquido (77 K) aplicando del método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) de 5 puntos. En el equipo marca Micromeritics 3FLEX, la muestra se sometió a un vacío de 3.75 x 10<sup>-10</sup> mmHg y una temperatura de desgasificación de 456 K. Para la determinación del volumen y la distribución del tamaño se utilizó el método FTD con poros tipos laminares; área superficial específica BET. Los análisis fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Análisis superficial de la Universidad Industrial de Santander (UIS), sede Guatiguará - EDI 105 como parte de los servicios de colaboración brindados por el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT).

*4.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM):* La morfología de los soportes y catalizadores fue estudiada, empleando un equipo Joel Quanta 650 FEG equipado con un detector de energía dispersiva (EDS) que se encuentra ubicado en el laboratorio de Microscopía electrónica de la UIS, sede Guatiguará EDI-102.

*4.2.5. Reducción a Temperatura Programa de Hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>):* Esta herramienta permite conocer la temperatura de reducción de la fase activa en el precursor catalítico. Los análisis fueron parte de la colaboración brindada por el Grupo de Investigación en Procesos Catalíticos y Valorización de Residuos, asociado al departamento de Ingeniería Química en la Universidad del País Vasco-España, en un equipo Micromeritics AutoChem II RS232 bajo las siguientes condiciones: temperatura y tiempo de limpieza 200°C/1 hora, concentración H<sub>2</sub>-Ar 10% v/v, rango de análisis 45 – 400 °C.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. SÍNTESIS DE LOS SOPORTES

Estudios previos han comprobado que uno de los parámetros que afecta el rendimiento de los catalizadores activos utilizados para reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración, es la naturaleza del soporte sobre el que se depositan las partículas metálicas. Fenómenos como: Interacciones electrónicas, formación de centros activos en la interfase metal-soporte, descenso del área superficial de Ru debido a la migración de cristales de óxidos reducibles del soporte, entre otros, son los responsables de dichas variaciones. Óxidos aceptores de electrones como el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favorecen la actividad de los catalizadores, gracias a sus propiedades de ácidos de Lewis. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta un mayor comportamiento como ácido de Lewis debido a los defectos estructurales generados durante la calcinación. El átomo de Al es menos estable y puede migrar entre coordinaciones octaédricas y tetraédricas, produciendo vacantes catiónicas en la red; caso contrario al Si que prefiere mantener su coordinación octaédrica rodeado por átomos de oxígeno.

Existen infinitas variables de estudio en la síntesis de soportes ( $\text{SiO}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), sin embargo para fines de este trabajo el método de síntesis, el precursor, la plantilla, la relación etanol:agua y el pH son los principales efectos a estudiar. A continuación se realiza una descripción detallada de los resultados obtenidos para cada uno de los aspectos anteriormente mencionados.

#### 5.1.1. EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

La metodología de síntesis juega un rol fundamental en la obtención de materiales con características específicas como una morfología definida o una alta área

superficial. En este trabajo, se evaluaron tres protocolos para la preparación de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporosa, a partir de dos precursores y dos tratamientos térmicos diferentes. En la Tabla 5 se resumen los resultados de las fases cristalinas obtenidas por análisis por difracción de rayos X, según la metodología descrita en la sección experimental.

**Tabla 5.** Resumen metodologías de síntesis para la obtención de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

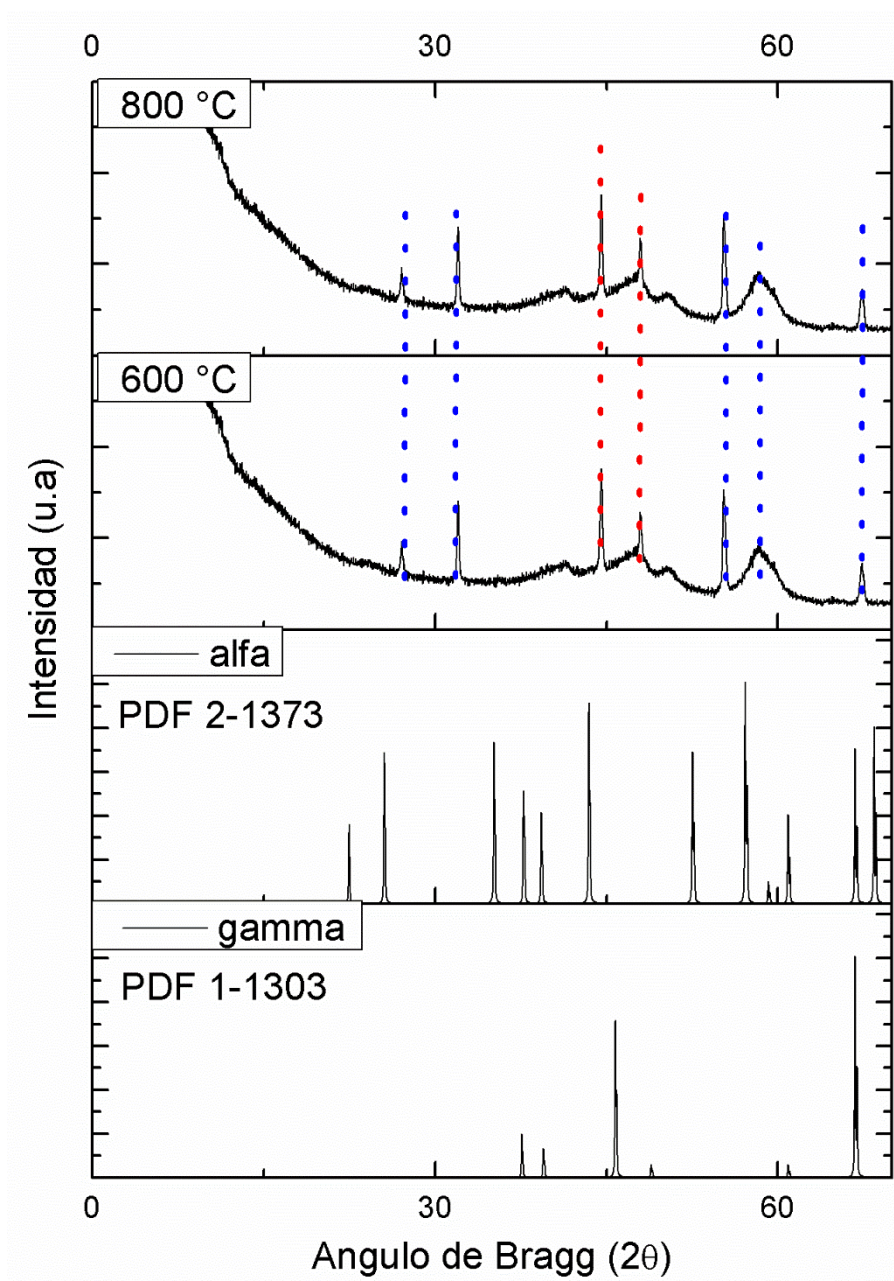
Procedimiento	Precursor Al	Temperatura calcinación (°C)	Fase obtenida (XRD)
Auto-combustión	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	600	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Auto-combustión	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	800	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Pechini	IPA	600	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Pechini	IPA	800	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Sol-gel	IPA	600	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Sol-gel	IPA	800	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Como puede apreciarse en esta tabla la fase deseada  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  solo pudo ser obtenida por el método sol-gel. En el protocolo de Pechini, el primer paso involucra la formación del citrato metálico (complejo), producto de la interacción entre el ácido cítrico y especies  $\text{Al}^{3+}$  en solución. Sin embargo, en este trabajo fue utilizado el IPA disuelto en etanol y no existen iones  $\text{Al}^{3+}$ , ya que los alcoholes favorecen la formación de la especie  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  y crean un medio adecuado para la obtención de la fase  $\alpha$  a bajas temperaturas. Después de calcinación, se consigue una mezcla de la alúmina:  $\gamma$  y  $\alpha$ , ésta última en mayor proporción. La fase  $\gamma$  puede sufrir una sinterización a su homónima más estable después de un tratamiento térmico a mayor temperatura.

La Figura 23 muestra los resultados de XRD obtenidos por la ruta de Pechini, en ellos se puede evidenciar la presencia de las dos fases  $\alpha$  y  $\gamma$  como parte del producto final, a su vez es posible observar como las señales de la fase  $\alpha$

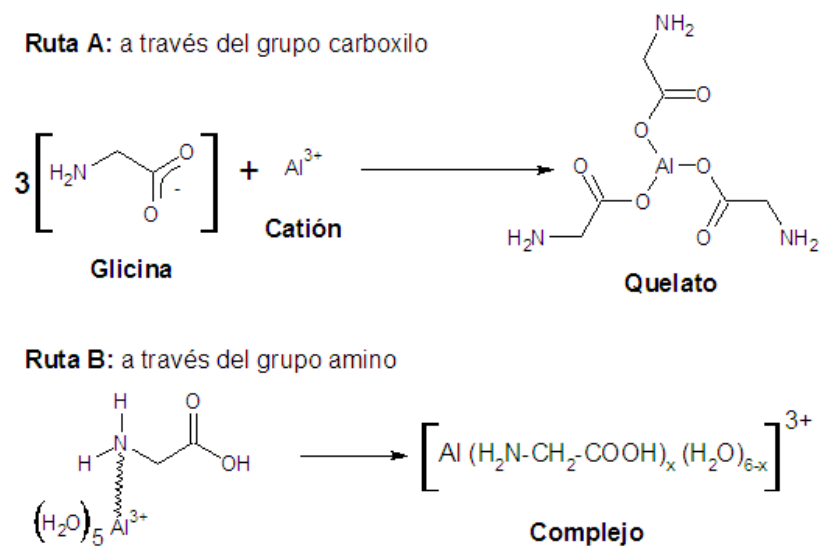
incrementan su intensidad en detrimento de las señales para la fase  $\gamma$ , fenómeno de sinterisis muy común en las alúminas.

**Figura 23.** Difractogramas mezcla de fases  $\alpha$  (azul) y  $\gamma$  (rojo) alúmina obtenidas por el método de Pechini



En la autocombustión la glicina desempeña dos roles, por un lado en la formación de un complejo con el catión metálico, el cual previene la precipitación de especies metálicas durante la evaporación del solvente. Este proceso de formación del complejo (Figura 24) se puede dar por los dos extremos, gracias a la habilidad de la glicina de comportarse como un “zwitterion” con sus grupos carboxilo y amino terminales. En el caso de los metales alcalinos y alcalinotérreos es reconocida la tendencia hacia la formación de quelatos por el grupo carboxilo [56].

**Figura 24.** Formación del complejo metálico por la ruta de autocombustión.

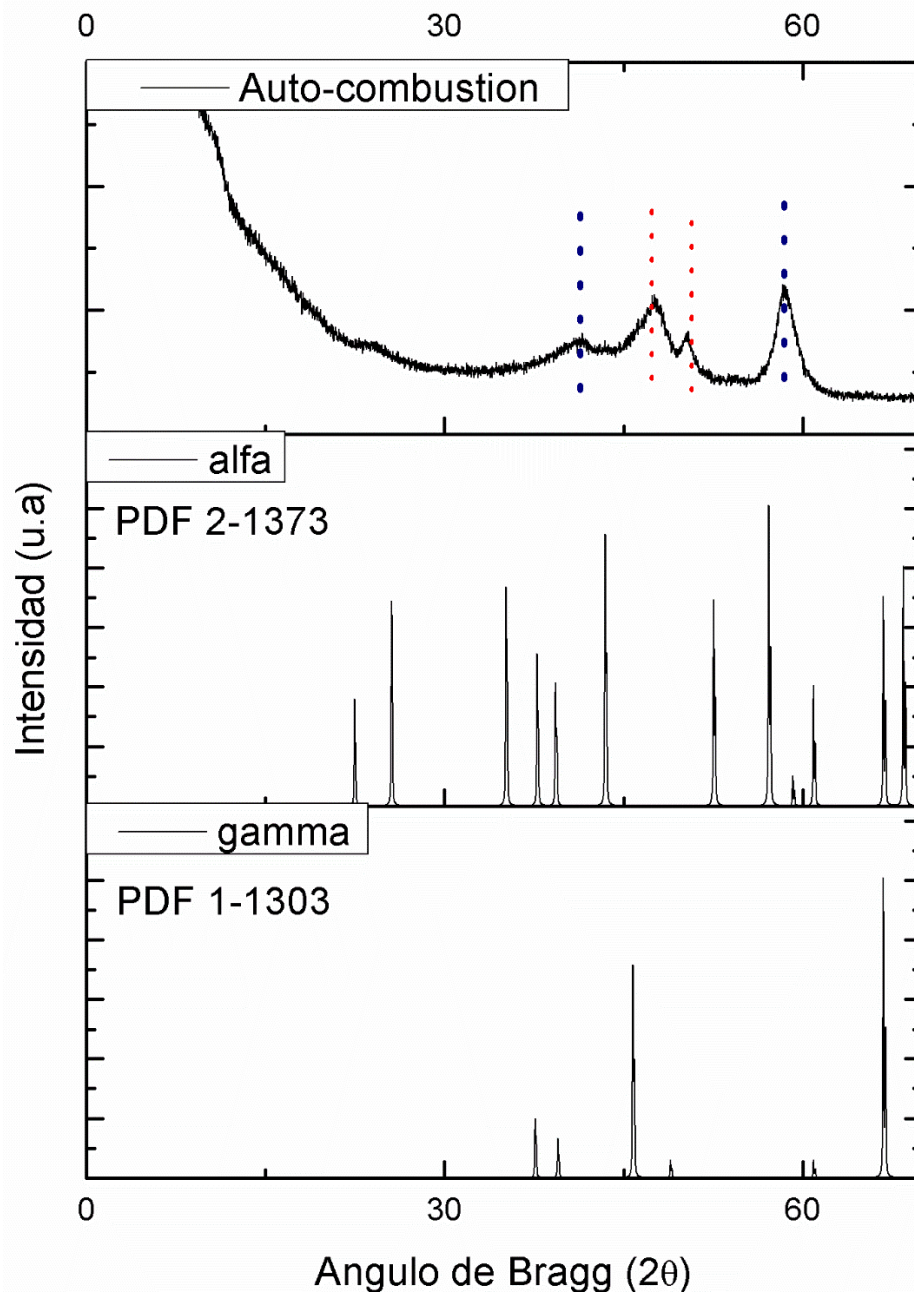


Adaptado de [56]

Por otro lado, este aminoácido sirve como combustible de la reacción, ya que es oxidado por acción de los grupos nitratos presentes en la solución [56]. Una vez se ha dado la formación del quelato, se procede a evaporar el agua de la solución por encima de los 90 °C y luego se induce un aumento súbito de la temperatura, hasta

alcanzar la autoignición. En esta etapa, la temperatura puede alcanzar los 1300 °C en tiempos muy cortos, por lo que se presume que esta temperatura sería la responsable de la obtención de la fase  $\alpha$  después de calcinación, como se observa en la Figura 25.

**Figura 25.** Difractogramas para las fases  $\alpha$  (azul) y  $\gamma$  (rojo) de la alúmina obtenidos por autocombustión



De acuerdo a los resultados descritos en la sección anterior, la ruta más apropiada para la preparación de la  $\gamma$ -alúminas fue la sol-gel. Luego por cuestiones de tiempo, para la obtención de las sílicas solo se utilizó esta metodología. Los resultados a presentar a continuación, son el estudio de las variables que tienen

como fin mejorar las características texturales de los soportes, puntualmente el área superficial específica, que será tomada como criterio de selección de los soportes a utilizar en la síntesis de los precursores catalíticos.

### 5.1.2. EFECTO DEL PRECURSOR Y EL USO DE PLANTILLAS

#### *Alúminas*

Se realizó la síntesis de alúminas y sílicas por el método sol-gel convencional y se hicieron algunas variaciones mediante la incorporación de plantillas, como agentes directores de estructura, para estudiar su efecto en la cristalinidad y área superficial de los materiales objeto de estudio. La glucosa, sacarosa y glicina fueron seleccionadas con base en la literatura consultada, específicamente en la referencia *Sifontes et al* [22] debido a que representan una opción de bajo costo y con características estructurantes similares a las plantillas como Triton X100, P123, entre otras. Los resultados se encuentran expuestos en las Tablas 6 (alúminas) y 7 (sílicas).

**Tabla 6.** Resultados obtención de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vía sol-gel

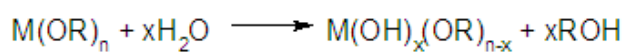
<b>Plantilla</b>	<b>Precursor</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Glicina	IPA	73
Glicina	Nitrato	-
Glucosa	IPA	162
Glucosa	Nitrato	5
Sacarosa	IPA	239
Sacarosa	Nitrato	45
Ninguna	IPA	65

En la síntesis de alúminas, precursores como el nitrato no favorecen la formación de especies oxo-hidroxo, las cuales son necesarios para que se lleven a cabo las

reacciones de alcoxlación y olación, basados en el mecanismo descrito por Tarova y que se puede apreciar en la Figura 26. Esto implica que el nitrato de aluminio disuelto en agua sigue un proceso sol-gel coloidal, mientras precursores como el IPA siguen la ruta sol-gel polimérica [24]. Los resultados obtenidos por análisis termogravimétricos, muestran una pérdida de masa casi continua hasta los 900 °C, con un cambio de pendiente cercano a los 600 °C (Figuras 27 y 28). Del mismo modo, el análisis por XRD de las muestras calcinadas a esta temperatura, sugiere la presencia de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resaltando una mayor cristalinidad para la muestra preparada empleando el IPA como precursor de aluminio (Figura 29).

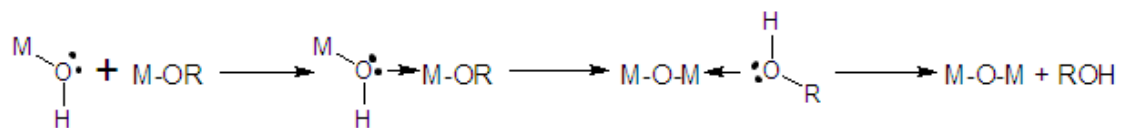
**Figura 26.** Metodología sol-gel para la formación de alúminas.

### A) Hidrólisis

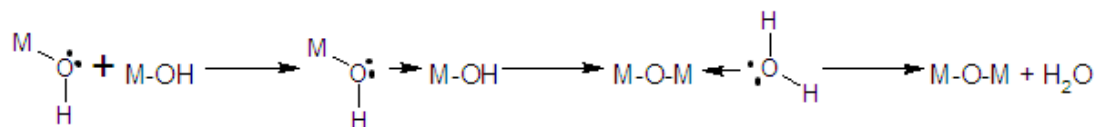


### B) Condensación

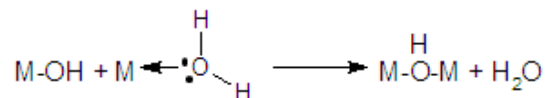
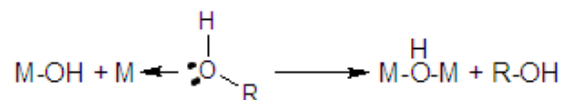
Alcoxolación con eliminación de alcohol



Oxolación con eliminación de agua

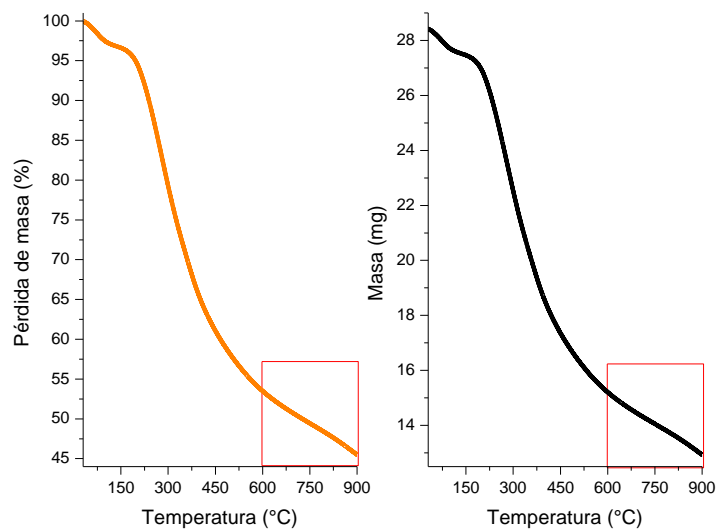


Olación con eliminación de molécula de solvente (alcohol o agua)

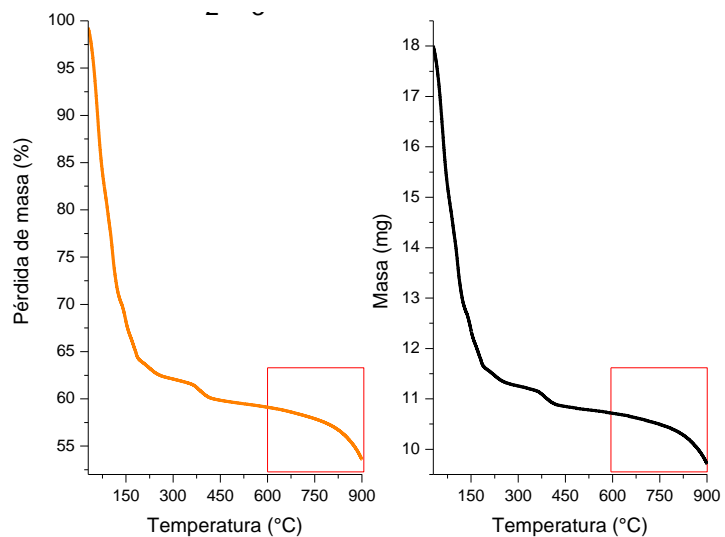


Adaptado de [57]

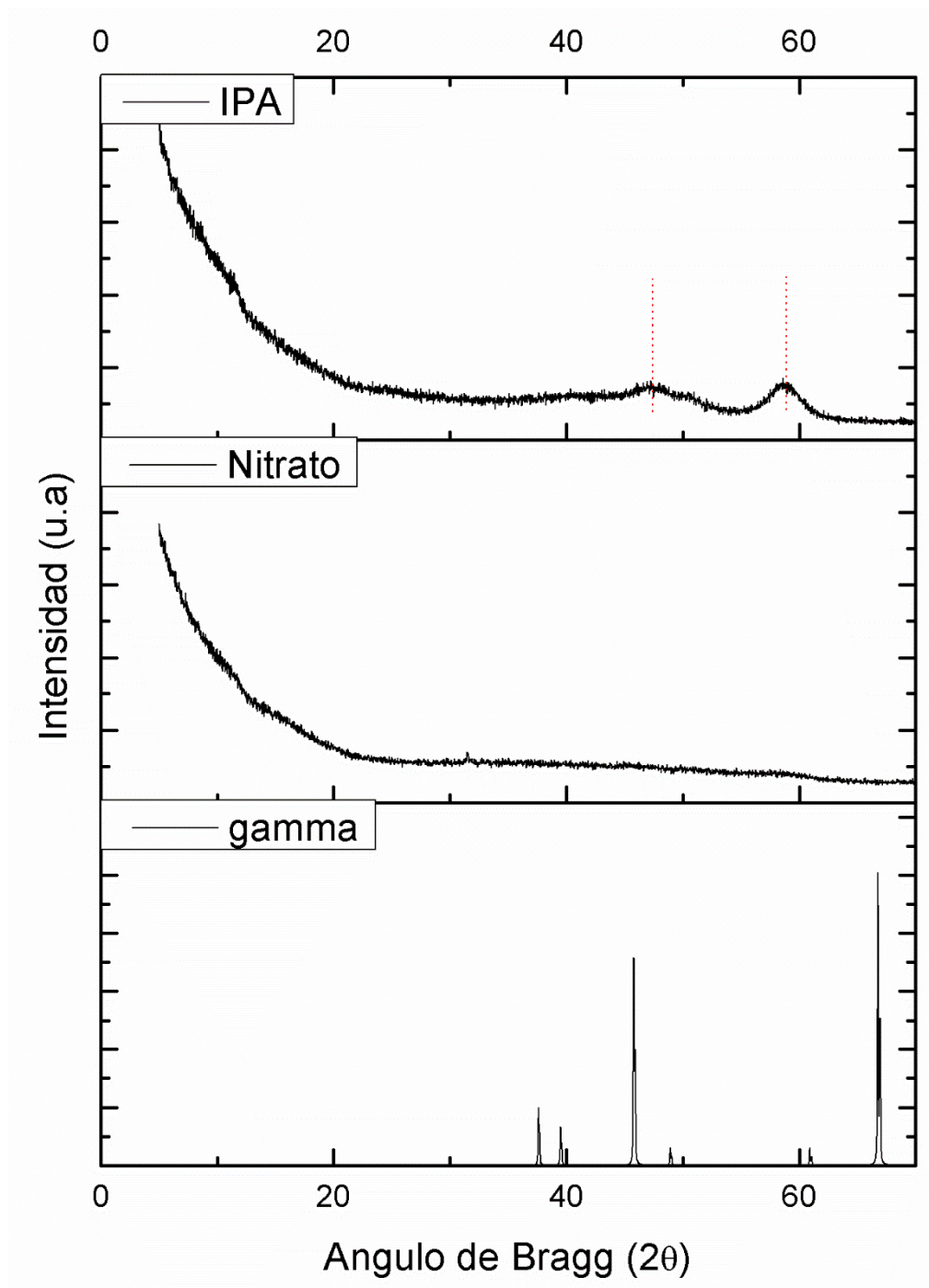
**Figura 27.** Gel de alúmina preparado a partir de IPA



**Figura 28.** Gel de alúmina preparado a partir de nitrato de aluminio



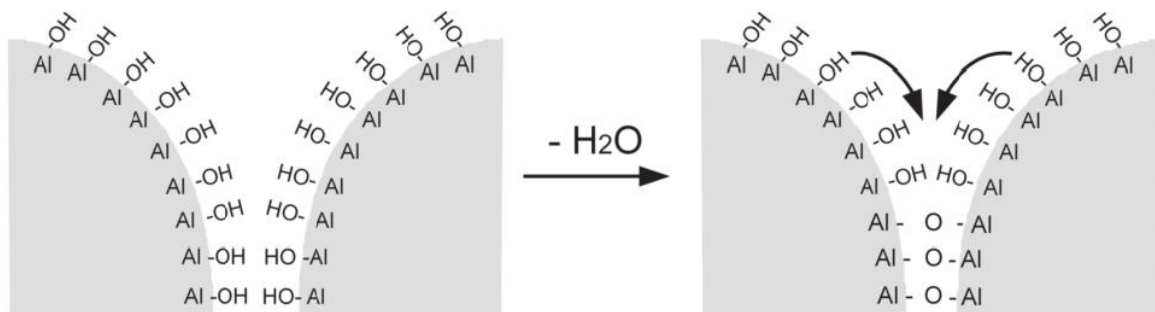
**Figura 29.** Difractogramas obtenidos para la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintetizada a partir de IPA (superior) y Nitrato (medio)



En la Figura 30 se puede observar el proceso de hidrólisis de precursores  $\text{Al}^{3+}$  en soluciones acuosas [24]. A la izquierda, se aprecian las especies reactivas  $\text{Al-OH}$

(sol); relacionadas con el ion tridecamérico  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  también conocido como  $Al_{13}$ , el cual es representado como un átomo de aluminio en coordinación tetraédrica, rodeado de 12 sitios octaédricos de Al. Morgado y col [58] sugieren que si la relación molar Al/OH permanece estable durante la hidrólisis, se forma un gel amorfo debido a la condensación del ion con otras moléculas (muy probablemente del tipo  $Al(OH)_4^-$ ). Durante esta síntesis se observó que el valor del pH disminuía de forma significativa, siendo necesario basificar con  $NH_4OH$ ; lo cual estaría relacionado con la naturaleza ácida del precursor nitrato.

**Figura 30.** Proceso de formación de las especies activas  $Al(OH)$  y su posterior condensación en especies  $Al-O-Al$ .



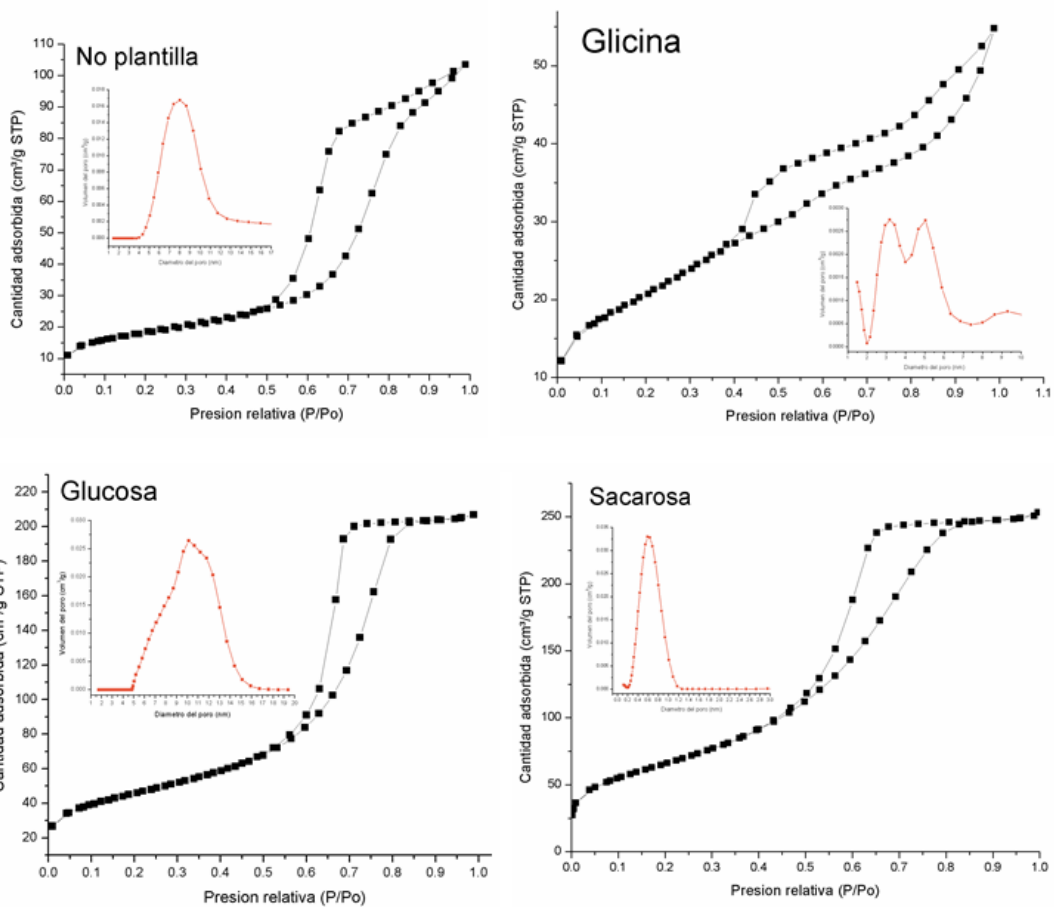
Adaptado de [24]

La incorporación de plantillas en el proceso sol-gel, es uno de los métodos más estudiados para la generación de porosidad controlada en las alúminas [22], [24], [42], [55], [59], [60]. Una molécula o macromolécula es empleada como endomáscara (endotemplating) sobre la cual crece la estructura del óxido. En este trabajo, se implementó el uso de carbohidratos tales como la glucosa y sacarosa para favorecer la mesoporosidad y el área superficial de los materiales. Los

monosacáridos y disacáridos presentan un grupo funcional carbonilo y varios grupos hidroxilo terminales, siendo estos últimos los encargados de coordinarse con los átomos de aluminio en la superficie del óxido metálico (Tabla 6).

En la Figura 31 se pueden apreciar las isothermas de adsorción de nitrógeno, todas tipo IV, obtenidas para las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleando las tres plantillas. La sacarosa parece beneficiar el área superficial, con tamaños de poro un poco superiores a los obtenidos con la glucosa, pero con una distribución mucho más estrecha. Las diferencias en la velocidad de hidrólisis de los carbohidratos y su tamaño, serían responsables de este fenómeno. Mientras para la glicina no se aprecia un efecto favorable en las propiedades texturales del óxido.

**Figura 31.** Influencia de la plantilla en la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (tipo IV) y la distribución del tamaño de poro (recuadro interior) para la síntesis de  $\gamma$ -alúmina.



## Sílicas

Todos los óxidos de silicio sintetizados presentaron un bajo grado de cristalinidad; una única señal entre 20-28° 2θ sirvió como referencia para su identificación como cristobalita beta, de simetría cúbica con grupo espacial Fd-3m (PDF 01-0424).

En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos para la síntesis de sílicas con y sin incorporación de plantillas. Las fases preparadas utilizando silicato presentaron áreas superficiales bajas en concordancia con lo reportado en la literatura.

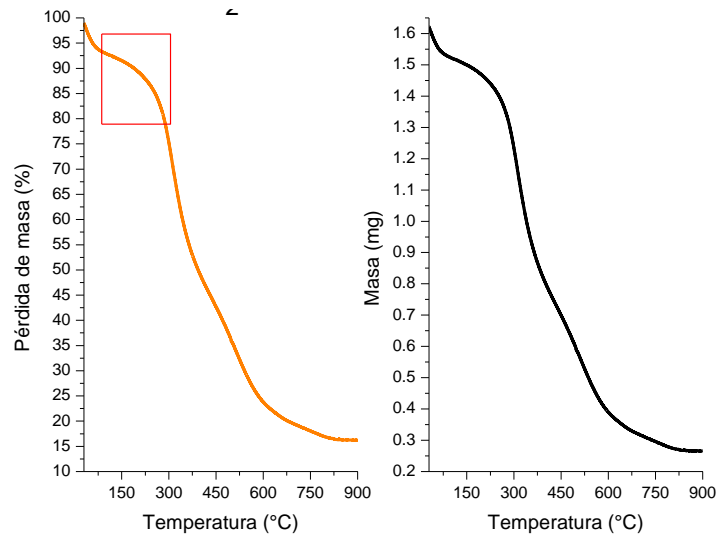
**Tabla 7.** Resultados obtención de SiO<sub>2</sub> vía sol-gel.

<b>Plantilla</b>	<b>Precursor</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Glicina	Silicato	-
Glicina	TEOS	273
Glucosa	Silicato	31
Glucosa	TEOS	350
Sacarosa	Silicato	-
Sacarosa	TEOS	363
Ninguna	TEOS	500

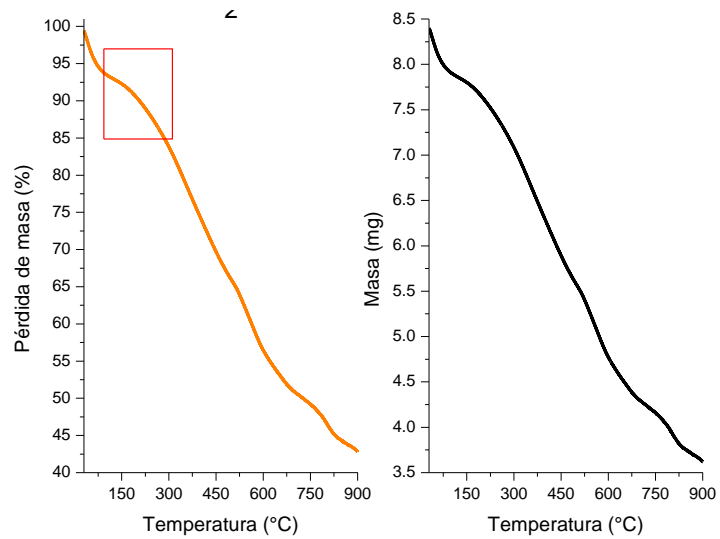
El silicato de sodio utilizado como precursor, es muy inestable en soluciones acuosas. Además los iones Na<sup>+</sup> compiten por los sitios ácidos de la plantilla, destinados al crecimiento de las unidades de SiO<sub>2</sub>, limitando la formación de la sílica.

En los termogramas de los geles preparados a partir del silicato de sodio y TEOS, Figura 32 y 33, se aprecian pérdidas de masa hasta los 900 y 750 °C, respectivamente. Esto sugeriría que el gel proveniente del silicato no logra cristalizarse de forma conveniente.

**Figura 32.** Gel de sílica preparado a partir de TEOS

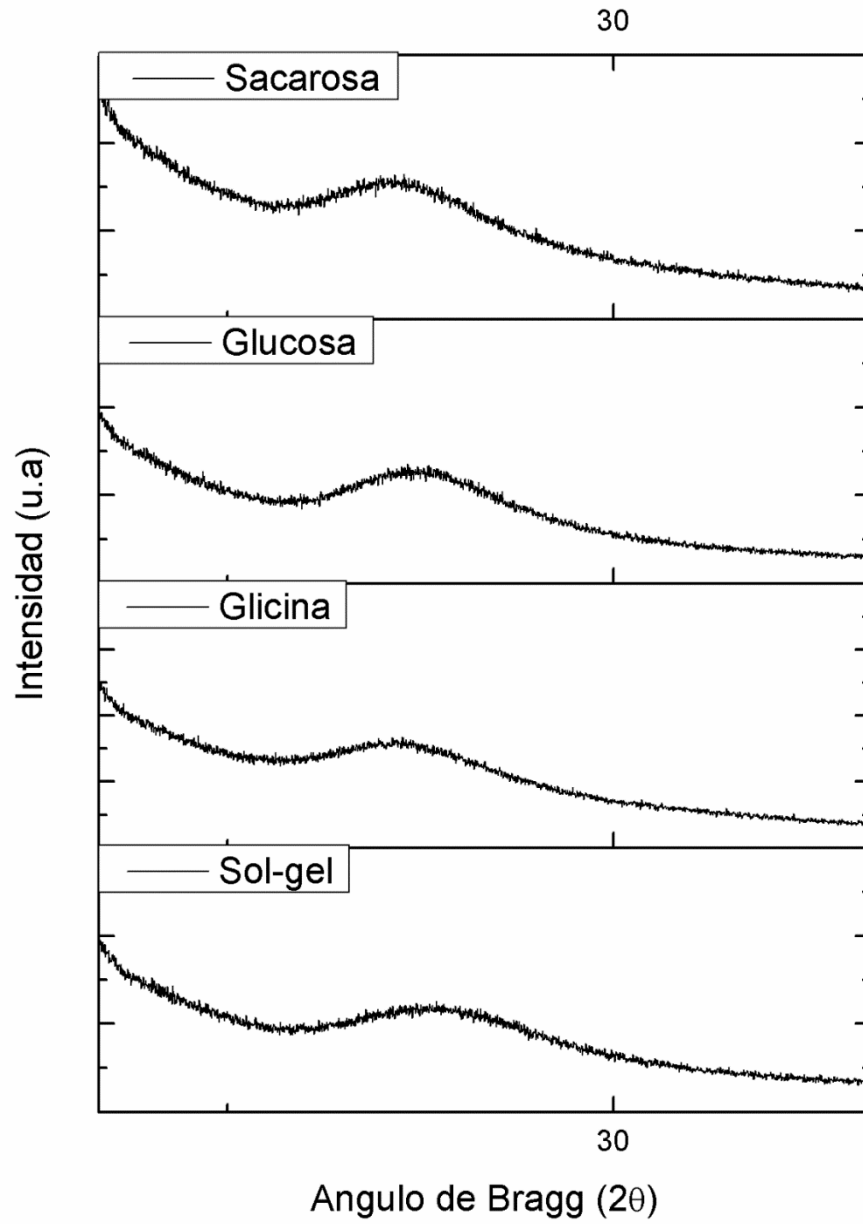


**Figura 33.** Gel de sílica preparado a partir de silicato de sodio



Por otro lado la incorporación de plantillas, no parece tener efecto en la cristalinidad de las sílicas, como puede ser observado en la Figura 34; mientras respecto al área superficial parece tener un efecto negativo.

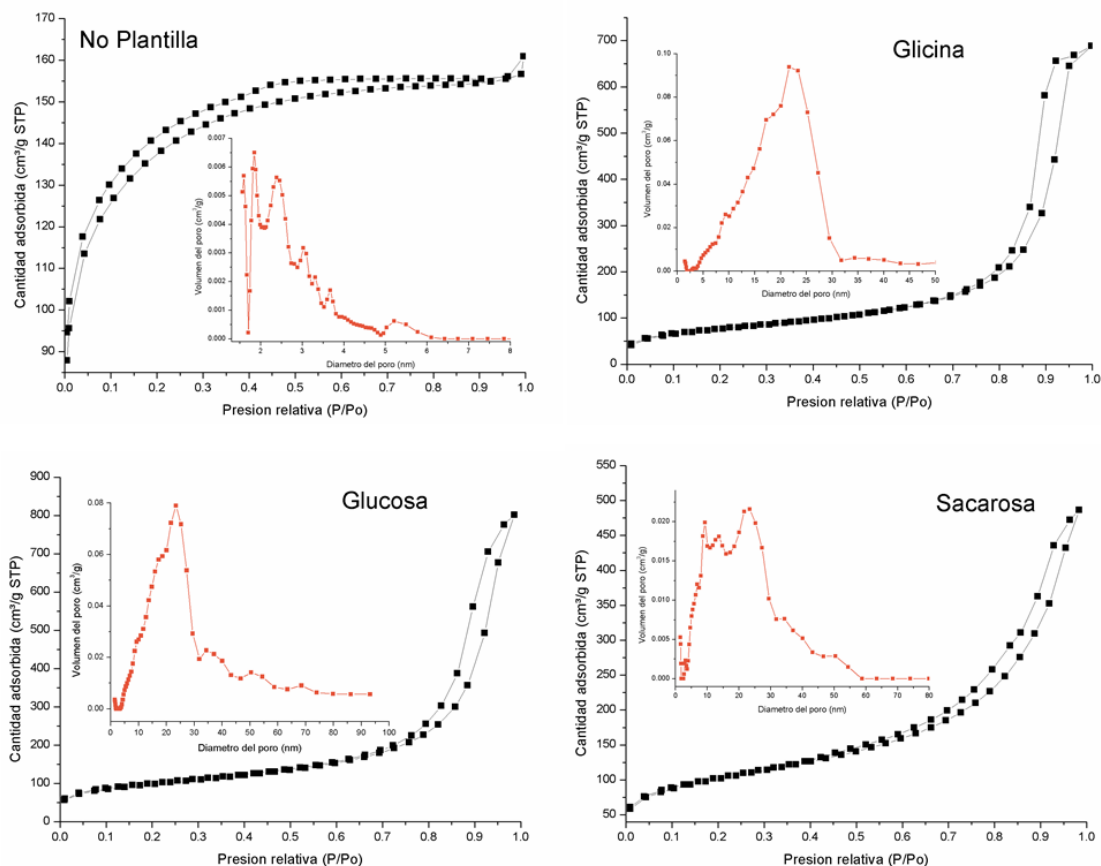
**Figura 34.** Difractogramas SiO<sub>2</sub> vía sol-gel



Las isotermas de adsorción de los materiales preparados sin y con plantillas, ver la Figura 35, reflejan cambios importantes en la microestructura. En el primer caso

se obtiene una isoterma tipo I, con tamaños de poro muy pequeños, y en el segundo una tipo IV, con una distribución más amplia del orden mesoporoso.

**Figura 35.** Efecto de la incorporación de plantillas en la síntesis de sílicas.



Por último, la influencia de la temperatura de calcinación en el área superficial de los sólidos se resume en la Tabla 8. Las alúminas calcinadas a 600 °C presentan áreas mayores que las tratadas a 800 °C, así como para las sílicas calcinadas 480 °C respecto a las de 600 °C. Estos resultados son coherentes con los TGA y XRD, en términos de la estabilidad térmica y cristalinidad de las muestras, producto de la sinterización que genera cualquier tratamiento térmico, lo cual justifica las

temperaturas elegidas para la preparación de los materiales que se prepararon posteriormente.

**Tabla 8.** Influencia de la temperatura de calcinación en las características texturales de las fases.

Fase	600 °C		800 °C	
	ASE (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V poro <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	ASE (m <sup>2</sup> /g)	V poro (cm <sup>3</sup> /g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	287	0.4	165	0.3
	480 °C		600 °C	
SiO <sub>2</sub>	363	0.5	277	0.8

<sup>a</sup> método BET, <sup>b</sup> método DFT

En conclusión, los resultados obtenidos hasta este punto, permitieron definir las condiciones más apropiadas para favorecer la mesoporosidad. De esta forma se aclara que todos los materiales que se presentan a continuación, fueron preparados por el método sol-gel, utilizando precursores de aluminio y silicio tipo alcóxidos, incorporando plantillas: glucosa y sacarosa, y calcinados a 600 °C para las alúminas y 480 °C para las sílicas.

### 5.1.3. EFECTO DE LA RELACIÓN ETANOL:AGUA (E:W)

En la preparación de alúminas y sílicas, hay una reconocida importancia de la presencia de grupos OH en los estados intermedios de formación de los óxidos, debido a que estos proveen las condiciones de formación de las unidades primarias. En este sentido, se realizaron experimentos donde el solvente universal (agua) fue reemplazado parcialmente por etanol, empleando relaciones 1:3 y 4:1[61-62]. La Tabla 9 contiene los resultados de área superficial para estos materiales, según la relación etanol:agua empleada (E:W).

**Tabla 9.** Efecto de la relación etanol:agua (E:W) en el área superficial de alúminas y sílicas

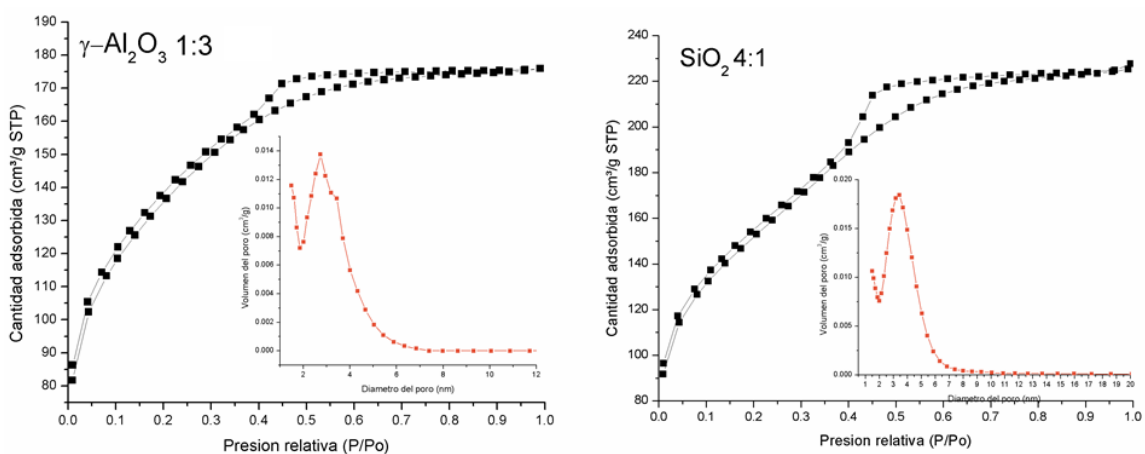
<b>ALÚMINAS</b>		
<b>Plantilla</b>	<b>Relación E:W</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Glucosa	0:1	162
Glucosa	1:3	482
Glucosa	4:1	89
Sacarosa	0:1	239
Sacarosa	1:3	254
Sacarosa	4:1	236
<b>SÍLICAS</b>		
Glucosa	0:1	350
Glucosa	1:3	290
Glucosa	4:1	538
Sacarosa	0:1	363
Sacarosa	1:3	315
Sacarosa	4:1	292

Para las alúminas, el área superficial se favorece cuando la cantidad de alcohol en la mezcla es 1:3, especialmente si la plantilla utilizada es la glucosa. Los resultados concuerdan con los expuesto por *E. Morgado et al*, quienes reportan que en ausencia de suficiente grupos OH<sup>-</sup> (relación 0:1) no se da la formación del ion Al<sub>13</sub>, mientras que un exceso de grupos OH<sup>-</sup> en el medio (relación 4:1), conduce a la generación de especies Al(OH)<sup>-</sup><sub>4</sub>, responsables de la formación de un precipitado Al(OH)<sub>3</sub>.

En el caso de las sílicas, una mayor concentración de grupos alcohol beneficia significativamente el área superficial. Las especies de Si en solución están regidas por dos equilibrios, esquematizados en la Figura 33. Como resultado del aumento de pH se hacen más estables especies con mayor número de SiO<sub>3</sub> agregados, evitando así la precipitación de sólidos y aumentando el carácter mesoporoso de la fase final.

La Figura 36 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  obtenidas en su mejor relación E:W. Es evidente el cambio en la distribución de tamaños de poros para las sílicas, en comparación con los resultados mostrados cuando el etanol no era parte de la mezcla disolvente.

**Figura 36.** Efecto de la relación etanol:agua en el área superficial y distribución de tamaño de poros de alúminas y sílicas

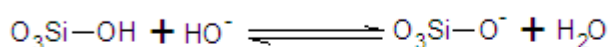


#### 5.1.4. EFECTO DEL pH DE SÍNTESIS

Como se aprecia en la Figura 37, el pH tiene una gran influencia en las especies primarias que conforman las sílicas, soluciones acuosas que contienen cantidades significativas de  $\text{SiO}_3$  solo pueden existir a altos valores de pH.

**Figura 37.** Equilibrios que rigen la formación de sílicas en medio básico

### Equilibrio ácido-base



### Equilibrio polimerización-despolimerización



Teniendo en cuenta el precedente del efecto del pH en la morfología y características texturales de las sílicas, se estudió bajo las condiciones de preparación el efecto a valores de 2, 4 y 7 [32], [36], [61], [63]. En la Tabla 10 se resumen los resultados obtenidos.

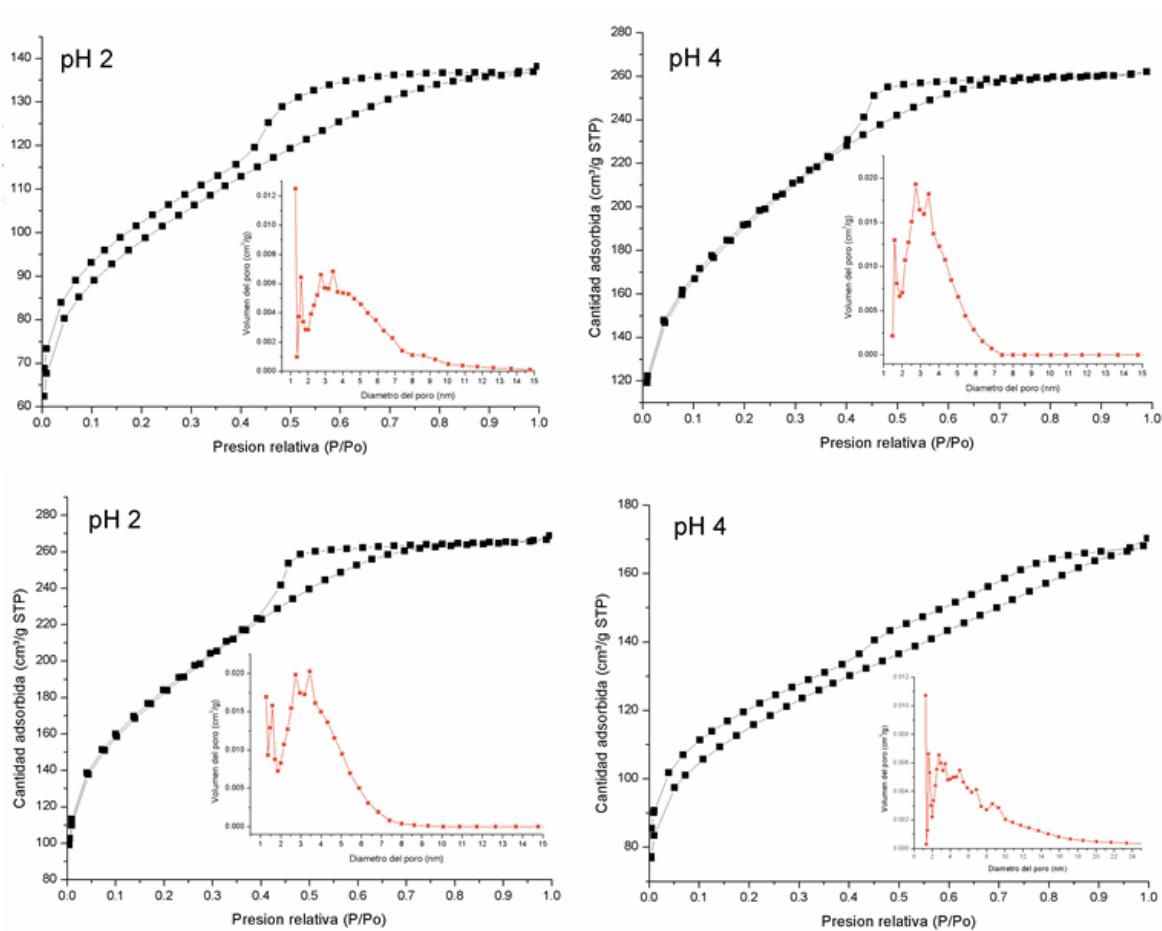
**Tabla 10.** Efecto del pH en el área superficial de las sílicas

Plantilla	pH	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
Glucosa	2	351
Glucosa	4	675
Glucosa	7	350
Sacarosa	2	643
Sacarosa	4	416
Sacarosa	7	363

Las áreas superficiales más altas fueron obtenidas a pH ácidos, ya que cuando el pH es menor a 2 la velocidad de hidrólisis aumenta a expensas de la disminución en la velocidad de condensación. Para pH intermedios (3-8) un espectro de estructuras de transición pueden tener lugar, y aunque el mecanismo de formación de dichas estructuras no está bien definido, los resultados indican que las áreas superficiales y el diámetro de poro se centran en la región mesoporosa [61].

Otro efecto a destacar es la estructura de la plantilla utilizada, la sacarosa por ser un disacárido tiende a hidrolizarse mejor a pH bajos, lo que explicaría las áreas obtenidas para este plantilla a un pH de 2. Cuando ocurre la hidrólisis, los monómeros constituyentes (glucosa y fructosa) son los encargados de direccionar la estructura de la sílica [22]. Caso contrario al de la glucosa, que al ser un monómero en solución solo cambia su estructura cerrada por una abierta (Figura 38).

**Figura 38.** Influencia del pH en la síntesis de óxidos de silicio. Glucosa (sup) y sacarosa (inf)



Considerando todos los resultados obtenidos, se realizaron experimentos que combinaran las variables descritas, a continuación se hace un resumen de los resultados en la síntesis de sílicas:

**Tabla 11.** Resultados en la síntesis de sílicas combinando diferentes variables como relación E:W y pH

Plantilla	Relación E:W	pH	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
Ninguna	1:3	2	289
Ninguna	1:3	4	559
Ninguna	4:1	2	77
Sacarosa	1:3	2	315

Para una metodología de síntesis sin la incorporación de plantillas, con relación 1:3 etanol:agua y a un pH 2, el área superficial encontrada no supera los 559 m<sup>2</sup>/g. Aunque son 59 unidades superiores los resultados obtenidos para un pH de 7 con agua como solvente, el aumento no parece significativo si se compara con resultados anteriormente obtenidos para rutas donde se incorporan plantillas.

#### 5.1.5. EFECTO DEL SECADO: FLUIDO SUPERCRÍTICO

Teniendo en cuenta que la extracción del solvente tiene un efecto determinante en las propiedades texturales finales del óxido, algunos de los geles preparados fueron sometidos a una extracción con solvente supercrítico (CO<sub>2</sub>). La extracción fue llevada a cabo en una autoclave a una presión de 1100 psi, temperatura de 50 °C por un tiempo de 2 horas como se mencionó en la sección experimental.

**Tabla 12.** Resultados para alúminas y sílicas secadas por extracción con CO<sub>2(sc)</sub>

---

### ALÚMINAS

---

Plantilla	Relación E:W	pH	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	
			Supercrítico	Térmico
Sacarosa	4:1	5	250	236
Sacarosa	1:3	5	266	254
Glucosa	1:3	5	276	482
<b>SÍLICAS</b>				
Sacarosa	4:1	7	544	292
Glucosa	1:3	7	777	290

En las sílicas, se aprecia un mayor efecto de la extracción del solvente por medio de fluidos supercríticos que para las alúminas. El empleo de este solvente, generalmente resulta positivo ya que evita la formación de meniscos vapor-líquido de solvente en los poros del gel, y una vez removido el solvente, la tensión superficial del líquido contenido en los poros induce un gradiente de presión capilar en las paredes de los poros alcanzando valores de 100-200 MPa que desencadenan el colapso de los poros y con ellos la estructura inicial [43].

En las alúminas, los resultados no concuerdan con los reportes ni con lo esperado para la formación de un aerogel. El secado supercrítico depende de un mecanismo transferencia de masas entre el CO<sub>2</sub> (l) y el solvente, desde y hacia los poros del gel. Sin embargo, esta transferencia de masa se ve afectada por fenómenos ligados al precursor metálico, pH de formación del gel, cantidad y naturaleza del solvente al interior de los poros y por supuesto, el uso de plantillas orgánicas. Una de las hipótesis que puede explicar la disminución en el área, es la función que cumple el etanol en preservar la estructura del gel, inhibiendo la extracción del solvente, debido a la interacción de los grupos hidroxilo del etanol y las plantillas (sacarosa y glucosa). Así, la extracción no se da por completo y por el contrario se obtiene un gel con propiedades mixtas: aerogel y xerogel [43]. Cuando la etapa de calcinación es llevada a cabo, la estructura del gel colapsa mucho más rápido debido a la presencia de etanol al interior y la presión capilar producida por el agua.

Para finalizar, se presenta un resumen de todos los resultados obtenidos en la síntesis de soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> (Tabla 13). Se puede apreciar la relación del tamaño del poro BJH y el volumen total de poro DFT con el área superficial específica, a su vez todas las isotermas encontradas clasifican como tipo IV, no obstante, la variación en el tipo de histéresis indica que los materiales presentan poros de diferentes tamaños y/o geometrías.

**Tabla 13.** Resumen síntesis de soportes

Muestra	pH	Plantilla	E:W	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Al-1	5	Glicina	0:1	73	5.07	0.06
Al-2	5	Glucosa	0:1	162	7.23	0.31
Al-3	5	Sacarosa	0:1	239	5.44	0.37
Al-4	5	-	0:1	65	9.25	0.15
Al-5	5	Glucosa	1:3	482	2.64	0.23
Al-6	5	Glucosa	4:1	89	5.17	0.11
Al-7	5	Sacarosa	1:3	254	4.91	0.32
Al-8	5	Sacarosa	4:1	236	5.22	0.33
Al-9*	5	Sacarosa	1:3	266	5.72	0.47
<b>SÍLICAS</b>						
Si-1	7	Glicina	0:1	273	16.03	1.04
Si-2	7	Glucosa	0:1	350	16.84	1.11
Si-3	7	Sacarosa	0:1	363	9.99	0.47
Si-4	7	-	0:1	500	2.62	0.23
Si-5	7	Glucosa	1:3	290	5.23	0.45
Si-6	7	Glucosa	4:1	538	2.95	0.30
Si-7	7	Sacarosa	1:3	315	3.50	0.16
Si-8	7	Sacarosa	4:1	292	3.56	0.17
Si-9	2	Glucosa	0:1	351	3.25	0.18
Si-10	4	Glucosa	0:1	675	2.83	0.35
Si-11	2	Sacarosa	0:1	643	2.95	0.36
Si-12	4	Sacarosa	0:1	416	3.73	0.23
Si-13	2	-	1:3	289	2.63	0.10
Si-14	4	-	1:3	559	2.35	0.23
Si-15*	7	Sacarosa	4:1	544	2.80	0.30
Si-16*	7	Glucosa	1:3	777	2.66	0.42

\*secado con CO<sub>2</sub> (sc)

## 5.2. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS

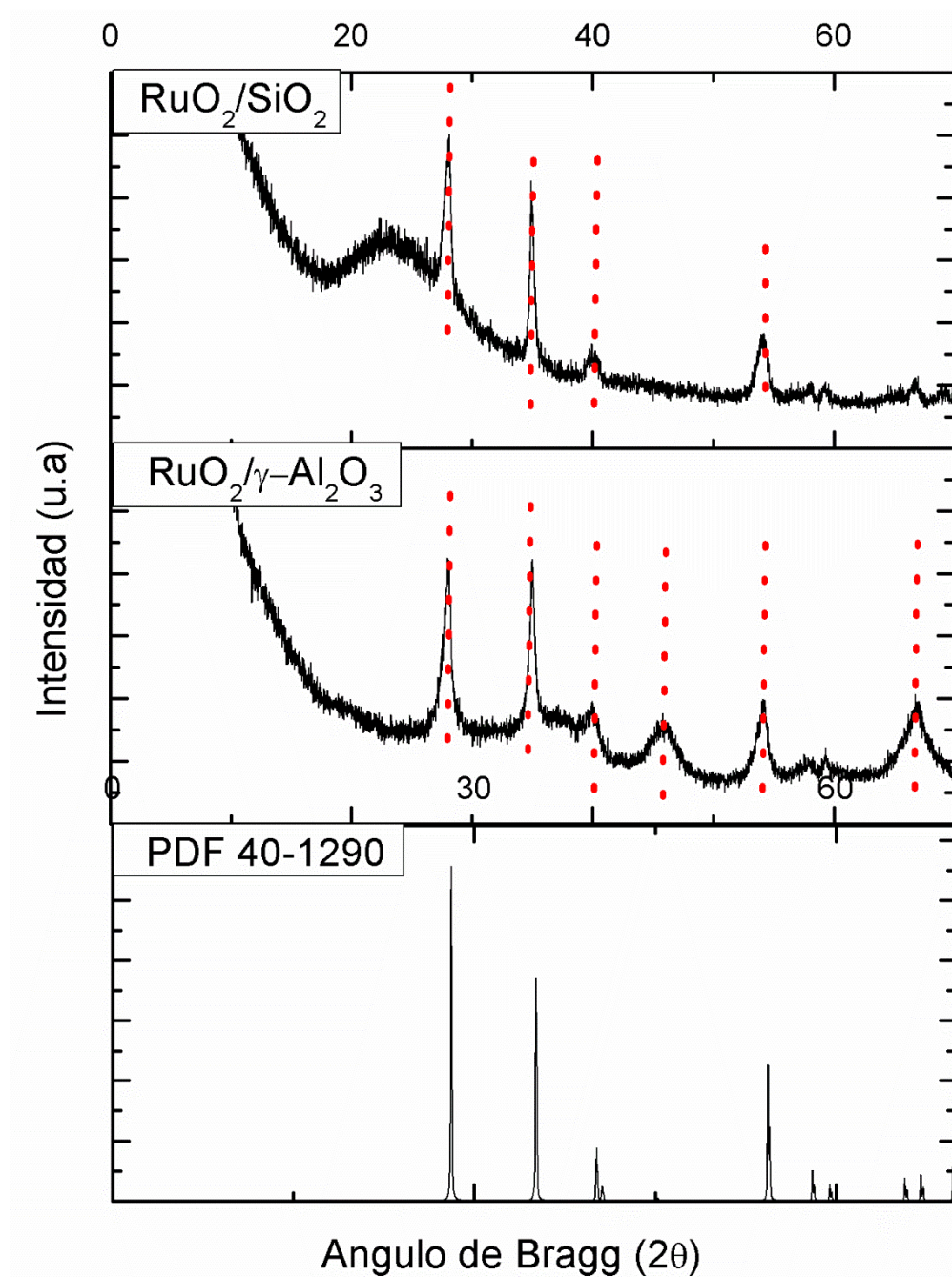
Los precursores catalíticos fueron preparados por impregnación húmeda incipiente, con un valor nominal de 2% de Ru, empleando el  $\text{RuCl}_3$  como precursor. La Tabla 14 hace una descripción de las características de preparación de los soportes y las áreas superficiales de los mismos, antes de la impregnación. Posterior a un secado, los materiales fueron calcinados a 450 °C por 3 horas para la obtención de los denominados precursores catalíticos.

**Tabla 14.** Precursores catalíticos de Ru soportados en alúmina y sílica

Plantilla	Precursor	E:W	pH	Secado	AS ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Catalizador
Glucosa	IPA	1:3	5	Normal	482	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1
Glucosa	IPA	1:3	5	Supercrítico	276	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2
Sacarosa	IPA	1:3	5	Supercrítico	266	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3
Glucosa	TEOS	0:1	4	Normal	675	$\text{Ru}/\text{SiO}_2$ 1
Glucosa	TEOS	1:3	7	Supercrítico	777	$\text{Ru}/\text{SiO}_2$ 2
Sacarosa	TEOS	0:1	2	Normal	643	$\text{Ru}/\text{SiO}_2$ 3

Los precursores catalíticos fueron caracterizados por difracción de rayos X, lo resultados mostrados en la Figura 39 confirman la presencia de la fase de  $\text{RuO}_2$  en los dos soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

**Figura 39.** Precursores catalíticos de Ru soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , identificación de la fase  $\text{RuO}_2$ .



### 5.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (FESEM)

Debido al limitado acceso al microscopio electrónico de barrido, solo algunos materiales fueron caracterizados por esta técnica. Como se verá a continuación,

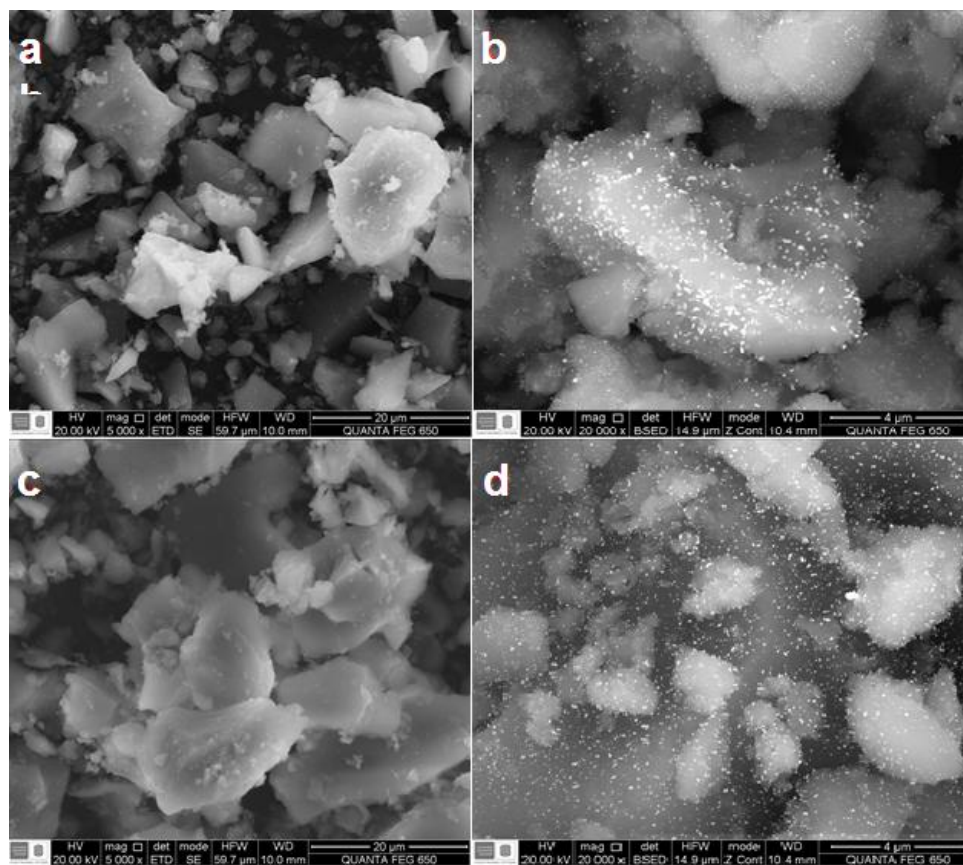
se incluyen las micrografías de los catalizadores, es decir, de los precursores catalíticos ( $\text{RuO}_2/\text{soporte}$ ) después de la reducción en atmósfera de hidrógeno a  $673\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas y de los soportes para su comparación.

En las figuras 41 (a y c) y 42 (a y b) pueden advertirse que los soportes, tanto las alúminas como las sílicas, no presentan una morfología definida ni homogénea. No se aprecia un defecto del método de secado (térmico y supercrítico) en la síntesis, sobre la morfología de los granos. Tan solo son observados, granos de tamaños variados con formas irregulares y agudas.

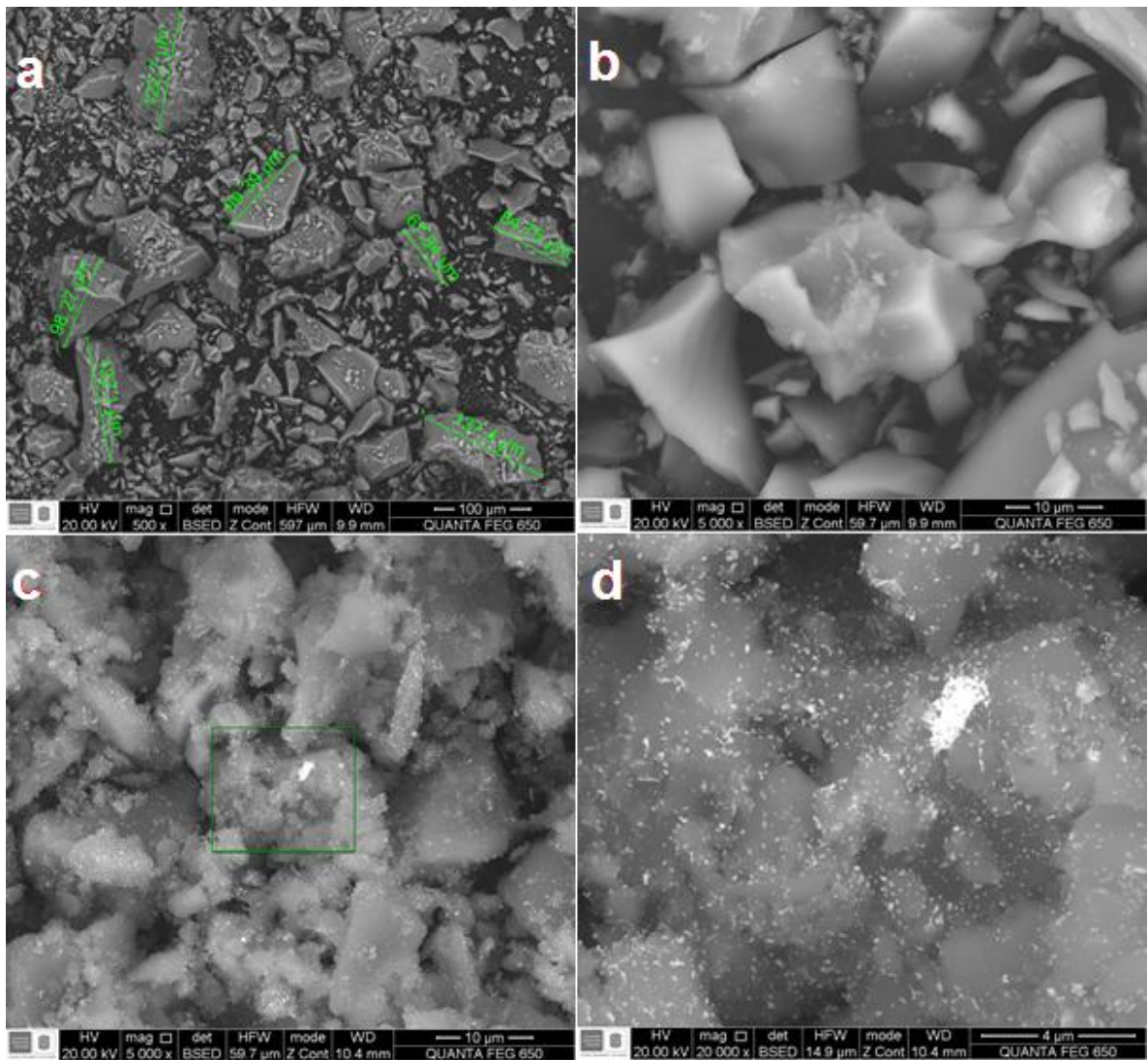
Por otro lado, en las figuras 41 (b y d) y 42 (c y d), corresponden a las muestras reducidas, se aprecian partículas contrastadas (puntos brillantes) de rutenio, dispersas de maneras más o menos uniforme sobre los soportes.

**Figura 40.** Micrografías FESEM de precursores catalíticos soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

- a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  secado térmico b)  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  secado térmico c)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  secado supercrítico d)  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  secado supercrítico



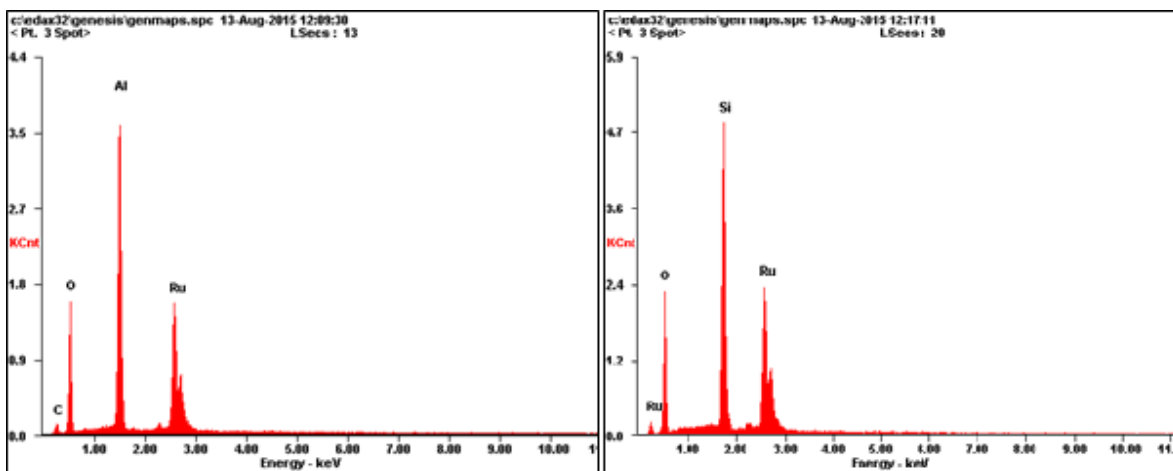
**Figura 41.** Precursores catalíticos soportados en sílica; a y b corresponde al SiO<sub>2</sub> antes de ser impregnado con la fase activa, c y d corresponde a los catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub>.



Los análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) permitieron identificar los elementos presentes en cada una de las muestras, la Figura 42 presenta los resultados obtenidos para los catalizadores de Ru soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , secados por tratamiento térmico de las Figuras 40 y 41. Los EDS fueron tomados en los puntos señalados en las micrografías y sus correspondientes composiciones porcentuales son descritas en la Tabla 15; en ambos casos se hacen presentes los elementos constituyentes del soporte (Al, Si

y O) y la fase activa (Ru), con diferencia de la presencia de carbono para el catalizador soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Figura 42.** Análisis EDS de Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (izq) y Ru/SiO<sub>2</sub> (der)



**Tabla 15.** Resultados análisis EDS para catalizadores de Ru soportados en alúmina y sílica

Catalizador	Elemento	Wt%	At%
Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	C	03.17	06.92
	O	34.43	56.53
	Al	28.50	27.74
	Ru	33.91	08.81
Ru/SiO <sub>2</sub>	O	37.70	65.08
	Si	25.19	24.77
	Ru	37.11	10.14

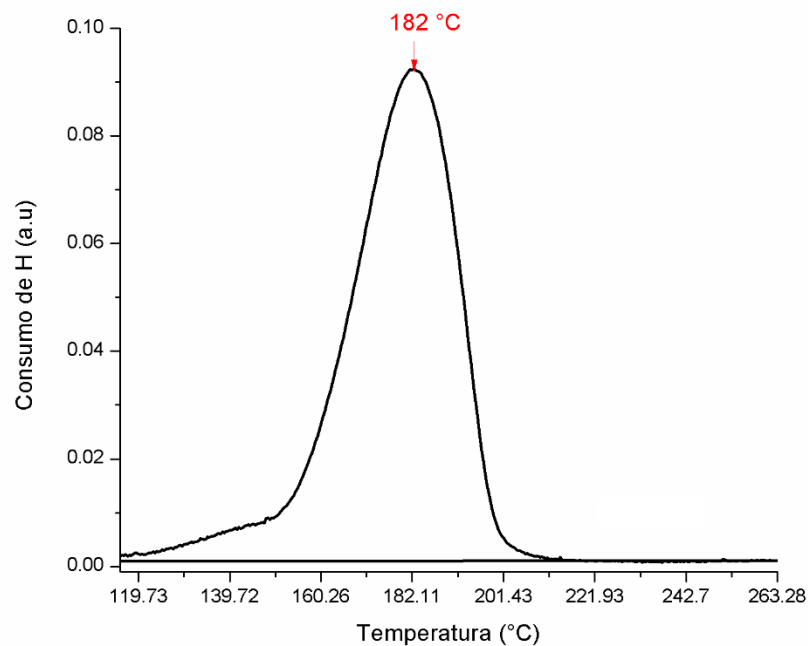
### 5.2.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H<sub>2</sub>)

Se realizaron análisis de reducción a temperatura programada para dos precursores catalíticos utilizando una mezcla H<sub>2</sub>-Ar 10% v/v como agente reductor.

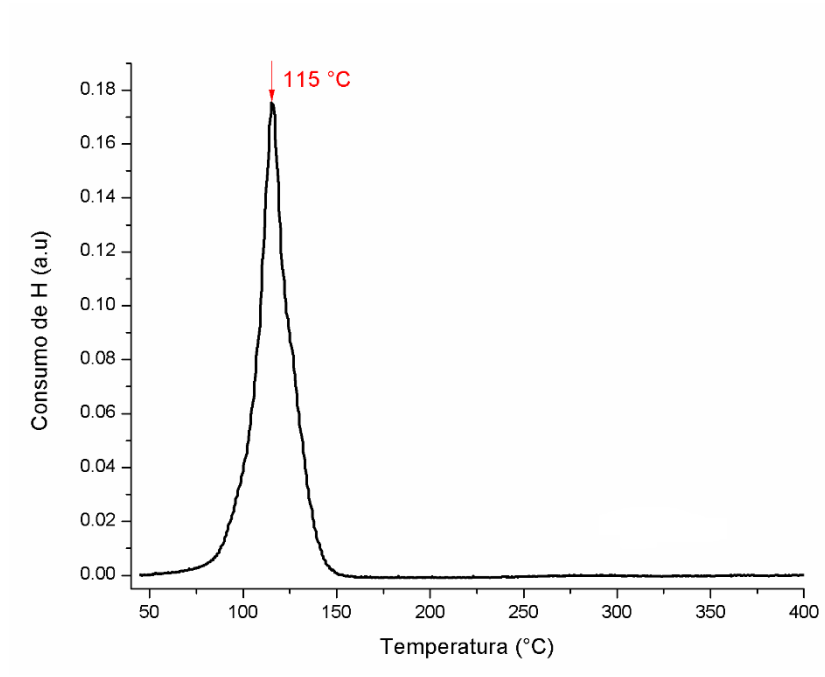
En todos los casos, se encontró un máximo de consumo de hidrógeno a temperaturas inferiores a los 200 °C, variando ligeramente la posición del pico con respecto al soporte utilizado:  $\gamma$ -alúmina o sílica.

Comparando los perfiles de reducción mostrados en las Figuras 43 y 44, respecto a los de la literatura científica, se encuentran similitudes en la forma y el máximo de reducción, el cual corresponde a la señal de reducción del óxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ). En el caso de la alúmina se aprecia una señal baja, que puede ser asignada a la reducción de una pequeña fracción de óxidos de rutenio de fácil reducibilidad producto de la interacción entre la fase activa ( $\text{Ru}$ ) y el soporte[64], [65]. La falta de simetría en la señal de consumo, es atribuida a la presencia de cristales de diferentes tamaños (distribuciones no uniformes) [11].

**Figura 44.** Perfil de reducción  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Figura 45.** Perfil de reducción Ru/SiO<sub>2</sub>



## 6. CONCLUSIONES

En el marco de la investigación se estudiaron tres métodos: sol-gel, autocombustión y Pechini, para la preparación de sílicas y alúminas de alta área superficial ( $\text{SiO}_2 > 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ). No obstante los sistemas monofásicos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  solo fueron obtenidos de manera exitosa vía sol-gel, utilizando IPA y TEOS como precursores de Al y Si, respectivamente.

De forma general, la incorporación de plantillas como glucosa y sacarosa al proceso de preparación, mejoró las características texturales de los sólidos, por lo tanto se concluye que el uso de estructurantes de bajo costo resulta atractivo en la promoción de microporosidad y por ende alta área superficial. No obstante el efecto de variables como pH, relación etanol:agua, tipo de secado, entre otros, sobre las propiedades texturales de los materiales es diferente en la sílica y alúmina. En este sentido, se destaca que las áreas superficiales más altas alcanzadas fueron  $777 \text{ m}^2/\text{g}$  para la  $\text{SiO}_2$  (plantilla glucosa, pH= 7, relación E:W= 1:3 y secado supercrítico) y  $482 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (plantilla glucosa, pH= 5, relación E:W= 1:3 y secado térmico). Si se comparan los resultados obtenidos para la alúmina con aquellos reportados por *Sifontes et al* ( $291 \text{ m}^2/\text{g}$ ), se puede deducir la influencia de la relación E:W en las características texturales.

En la preparación de las sílicas, la sustitución parcial del solvente por un alcohol, resulta favorable para la formación de unidades primarias (monómeros) en solución. Del mismo modo, se deduce que el secado con fluidos supercríticos frente al proceso térmico, logra estabilizar los microporos del material, debido a que el  $\text{CO}_2$  extrae de forma eficiente el alcohol de los geles, inhibiendo la presión capilar generada en la interfase sólido-líquido y por ende limitando el colapso de los poros.

En el caso de las alúminas, la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  induce la formación de las especies reactivas  $\text{Al-OH}$  las cuales por condensación dan lugar a la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . No obstante, la presencia de un fluido supercrítico en el medio puede inhibir la función de las especies activas, resultando en la formación de una estructura débil y fácil de colapsar durante el posterior proceso de calcinación.

La impregnación húmeda utilizando  $\text{RuCl}_3$  como precursor de Ru, permitió la incorporación de la fase activa, mediante una reducción del óxido a su forma metálica, lo cual fue confirmado por XRD. El TPR- $\text{H}_2$  de los precursores catalíticos demostró la existencia de especies reducibles sobre la superficie de los materiales a temperaturas por debajo de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , las cuales son atribuidas al  $\text{RuO}_2$ . Mientras, la técnica de FESEM permitió reconocer la morfología irregular de los soportes y la distribución medianamente uniforme del metal sobre los óxidos, en las muestras reducidas.

Finalmente, se presume que los precursores catalíticos sintetizados constituyen una potencial alternativa en la hidrosulfuración del aceite pirolítico proveniente de llantas usadas, considerando la estabilidad térmica, las propiedades texturales y la naturaleza ácido-base de los soportes, así como el poder de hidrogenación de la fase activa (Ru).

## 7. RECOMENDACIONES

Factores como la relación H<sub>2</sub>O:precursor, el tiempo de envejecimiento, la temperatura y agitación durante el proceso de formación del gel pueden afectar las propiedades texturales del sólido final, por lo cual se recomienda estudiar estos parámetros.

Durante la implementación del secado supercrítico, no fue posible remover la totalidad del solvente bajo las condiciones utilizadas en esta investigación. Variables como el tiempo de secado, presión del fluido y diseño del equipo deben ser consideradas para la obtención de un sólido con las características deseadas.

Por último, se recomienda el uso de técnicas de caracterización como el XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) con el fin de identificar la naturaleza de las especies metálicas presentes en el catalizador. El reconocimiento de estas especies permitiría realizar un tratamiento de activación adecuado y escoger las condiciones de hidrotratamiento idóneas para un mejor desempeño de la fase activa durante la reacción catalítica.

## 8. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de este trabajo de investigación fueron presentados en el XXIV International Materials Research Congress celebrado en Cancún-México, del 16 al 21 de Agosto del año en curso, en la modalidad poster con el título: “Synthesis and characterization of ruthenium catalyst supported on mesoporous alumina and sílica”.

## REFERENCIAS

- [1] D. A. Nabarlantz, P. Maradei, y R. Barrera, “Aprovechamiento de caucho proveniente de llantas usadas como materia prima para la producción de combustibles para motores de combustión interna y carbono activado”, Universidad Industrial de Santander, 2011.
- [2] A. Quek and R. Balasubramanian, “Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 1–16, 2013.
- [3] J. M. Padilla, “Síntesis y Caracterización de Zeolitas ZSM-5E modificadas con Fe y Ti”, Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [4] J. Wildschut, “Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment”, University of Groningen, 2009.
- [5] E. Serrano, L. García, and M. Fraile, “Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso”, Reporte Institucional, Madrid, 2007.
- [6] M. de Ambiente, "Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas y se adoptan otras disposiciones. Colombia: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo", 2010.
- [7] N. A. Rangel Sevilla, “Fortalecimiento de capacidades regionales en el manejo de llantas desechadas”, Guía Técnica Mexicana, 2013.
- [8] Departamento Técnico Administrativo de Medio Ambiente de Santa Fe de Bogotá en unión temporal con: OCADE LTDA de Colombia, SANIPLAN de Brasil, and A. SA, “Diagnostico Ambiental sobre el manejo actual de llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá”, 2013.
- [9] I. Hita, A. Gutiérrez, M. Olazar, J. Bilbao, J. M. Arandes, and P. Castaño, “Upgrading model compounds and Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) on hydrotreating NiMo catalysts with tailored supports”, *Fuel*, vol. 145, pp. 158–169, 2015.
- [10] C. Calcd, “Natural and synthetic rubber I”, vol. 2, no. 1897, 1929.

- [11] J. G. Carballo, "Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis Fischer-Tropsch", Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- [12] S. C. P. Maina, S. De Miguel, O. A. Scelza, and E. L. Jablonski, "Estudio de Catalizadores de Rutenio para la obtención de Gas de Síntesis a partir del Reformado Seco de Metano A Study on Ruthenium Catalysts to Obtain SynGas by Dry Methane Reforming", *Inf. Tecnológica*, vol. 20, no. 6, pp. 21–28, 2009.
- [13] M. Egorova and R. Prins, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *J. Catal.*, vol. 225, pp. 417–427, 2004.
- [14] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts", *J. Catal.*, vol. 249, pp. 220–233, 2007.
- [15] F. Richard, T. Boita, and G. Pérot, "Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeolite catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 320, pp. 69–79, 2007.
- [16] E. Ruckenstein and Y. H. Hu, "Carbon dioxide reforming of methane over Li/Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catalysis*, vol. 133, pp. 149, 1995.
- [17] K. Binder and A. R. Castillo, "Viabilidad ambiental del uso de biocombustibles para motores a gasolina y diesel en Colombia", *Obs. Colomb. Energía*, vol. 30, 2008.
- [18] D. A. Manrique, J. M. Amaris and F. F. Pedraza, "Seminario de investigación en Biocombustibles líquidos para motores", Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [19] A. Ramirez, "Preparación de catalizadores", Publicaciones Universidad Industrial de Santander, 1990.
- [20] E. Constable, "Chemistry of precious metals S.A. Cotton, Blackie Academic and Professional, London, 1997. £99.00", *Polyhedron*, vol. 17, p. 397, 1998.
- [21] M. Prettre, "Contact Masses", in *Catalysis and Catalysts*, New York: Dover Publications, Inc., pp. 45–59, 1963.

- [22] Á. Sifontes, G. Fragachán, and J. Calderón, “Síntesis de óxidos de aluminio de alta área superficial y porosidad empleando un medio acuoso y carbohidratos como templates”, *Ciencia*, vol. 18, no. March, pp. 65–75, 2010.
- [23] B. C. Lippens, “Exstructure and texture of aluminas”, Technische Universiteit, 1961.
- [24] M. Benítez Guerrero, L. Pérez Maqueda, P. Pena Castro, and J. Pascual Cosp, “Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica”, *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 52, no. 6, pp. 251–267, 2014.
- [25] L. Pauling and S. B. Hendricks, “The crystal structure of hematite and corundum”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 3, pp. 781–790, 1925.
- [26] A. Wells, “Binary Metal Oxides”, in *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, pp. 537–572, 1994.
- [27] J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, “Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol–Gel Alumina Catalyst”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 2, pp. 299–303, 1999.
- [28] E. J. W. Verwey, “The Structure of the electrolytical Oxide Layer on Aluminium”, *Zeitschrift fuer Krist. Krist. Krist. Krist.*, vol. 91, pp. 317–320, 1935.
- [29] H. E. Bergna, “Colloid Chemistry of Silica An Overview”, in *The Colloid Chemistry of Silica*, vol. 234, H. E. Bergna, Ed. Washington DC: American Chemical Society, pp. 1–47, 1994.
- [30] R. W. G. Wyckoff, “The crystal structure of the high temperature form of Cristobalite ( $\text{SiO}_2$ )”, *Am. J. Sci.*, vol. 9, pp. 448–459, 1925.
- [31] R. W. G. Wyckoff, “Kriterien fuer hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von  $\alpha$ -  $\beta$ Quarz”, *Zeitschrift fuer Krist. Krist. Krist. Krist.*, vol. 63, pp. 507–537, 1926.
- [32] H. Wang, P. Van Der Voort, H. Qu, and S. Liu, “A simple room-temperature synthesis of mesoporous silica rods with tunable size and porosity”, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 3, pp. 1501, 2013.

- [33] H. Schmidt and H. Böttner, "Chemistry and Properties of Porous, Organically Modified Silica", in *The Colloid Chemistry of Silica*, vol. 234, H. E. Bergna, Ed. Washington DC: American Chemical Society, pp. 419–432, 1994.
- [34] P. R. Aravind, P. Mukundan, P. Krishna Pillai, and K. G. K. Warriar, "Mesoporous silica–alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol–gel route followed by subcritical drying", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1–3, pp. 14–20, 2006.
- [35] L. Sierra and J.-L. Guth, "Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 243–253, 1999.
- [36] H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie and F. Zhang, "A fast way for preparing crack-free mesostructured silica monolith", *Chem.*, vol. 15, no. 13, pp. 536–541, 2003.
- [37] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process", *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33–72, 1990.
- [38] L. C. Klein, "Chemistry and Phase Transformations", in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*, New Jersey: ELSEVIER, pp. 500, 1987.
- [39] L. Carballo and H. Galindo, "Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina", *Ing. e Investig.*, vol. 48, pp. 57–63, 2001.
- [40] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui, "Synthesis of Thermally Stable , Porous Silica-Modified Alumina via Formation of a Precursor in an Organic Solvent", no. 81, pp. 295–306, 1996.
- [41] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, and D. Zhao, "Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers", *Chem. Commun.*, no. 24, pp. 2726–2727, 2001.
- [42] J. Liu, F. Huang, X. Liao, and B. Shi, "Synthesis of Thermally Stable Mesoporous Alumina by using Bayberry Tannin as Template in Aqueous System", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 9, pp. 2650–2656, 2013.
- [43] C. A. García-González, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, and I. Smirnova, "Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction

- time on the end material textural properties”, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, pp. 297–306, 2012.
- [44] K. Kaneko, “Determination of Pore-Size and Pore-Size Distribution .1. Adsorbents and Catalysts”, *J. Memb. Sci.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 59–89, 1994.
- [45] B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara, and J. Janků, “Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective”, *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 1158–1158, 2007.
- [46] M. M. Dubinin, “The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces”, *Chem. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 235–241, 1960.
- [47] J. B. Condon, “*Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*”, ELSEVIER, 2006.
- [48] E. I. Perkin, “Thermogravimetric Analysis ( TGA ) A Beginner ’ s Guide”, in *Thermogravimetric Analysis*, pp. 1–19, 2010.
- [49] K. Nakai and K. Nakamura, “TPR measurement”, 2003.
- [50] A. M. Cunliffe and P. T. Williams, “Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 131–152, 1998.
- [51] M. Laresgoiti, B. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M. Cabrero, and M. Chomón, “Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 917–934, 2004.
- [52] M. R. Islam, M. N. Islam, N. N. Mustafi, M. a. Rahim, and H. Haniu, “Thermal Recycling of Solid Tire Wastes for Alternative Liquid Fuel: The First Commercial Step in Bangladesh,” *Procedia Eng.*, vol. 56, pp. 573–582, 2013.
- [53] V. G. Baldovino-Medrano, S. Giraldo, and A. Centeno, “The functionalities of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in simultaneous HDS and HDA reactions”, *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 1917–1926, 2008.
- [54] V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. Giraldo, and A. Centeno, “Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over  $\gamma$ -alumina supported Pt and Pd catalysts”, *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 186–195, 2010.
- [55] J. Poco, J. S. Jr, and L. Hrubesh, “Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels”, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 285, pp. 57–63, 2001.

- [56] L. Chick, L. Pederson, and G. Maupin, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", *Mater. Lett.*, vol. 10, no. 1, 1990.
- [57] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, and M. I. Yanovskaya. "The Chemistry of Metal Alkoxides", New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [58] E. Morgado, Y. L. Lam, and L. F. Nazar, "Formation of Peptizable Boehmites by Hydrolysis of Aluminum Nitrate in Aqueous Solution", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 188, no. 2, pp. 257–269, 1997.
- [59] A. Caragheorgheopol, A. Rogozea, R. Ganea, M. Florent, and D. Goldfarb, "Investigation of the Surfactant Role in the Synthesis of Mesoporous Alumina", *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 28–35, 2010.
- [60] B. Huang, C. H. Bartholomew, and B. F. Woodfield, "Facile synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 183, pp. 37–47, 2014.
- [61] W. Q. Zou and R. D. Gonzalez, "The Preparation of High-Surface-Area Pt/SiO<sub>2</sub> Catalysts with Well-Defined Pore-Size Distributions", *J. Catal.*, vol. 152, no. 2, pp. 291–305, 1995.
- [62] R. Bosco, B. V Kamath, K. V Rao, G. S. Rao, and K. R. Krishnamurthy, "Alumina through sol-gel route 9 Influence of preparation parameters", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 113, pp. 591–598, 1998.
- [63] Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Sun, G. Chen, C. Tian, J. Wang, H. Li, Y. Zhao, and G. Lu, "Mesoporous silica hollow spheres with ordered radial mesochannels by a spontaneous self-transformation approach", *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 98–105, 2013.
- [64] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. L'Argentière and N. S. Fígoli, "XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 210, pp. 222–230, 2003.
- [65] P. Betancourt, a Rives, R. Hubaut, C. Scott, and J. Goldwasser, "A study of the ruthenium–alumina system", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, pp. 307–314, 1998.
- [66] V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. Giraldo, and A. Centeno, "Development of the HYD route of hydrodesulfurization of

dibenzothiophenes over Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *J. Catal.*, vol. 267, no. 2, pp. 129–139, 2009.

## BIBLIOGRAFIA

- A. Caragheorghopol, A. Rogozea, R. Ganea, M. Florent, and D. Goldfarb, "Investigation of the Surfactant Role in the Synthesis of Mesoporous Alumina", *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 28–35, 2010.
- A. M. Cunliffe and P. T. Williams, "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 131–152, 1998.
- A. Quek and R. Balasubramanian, "Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 1–16, 2013.
- A. Ramirez, "Preparación de catalizadores", Publicaciones Universidad Industrial de Santander, 1990.
- Á. Sifontes, G. Fragachán, and J. Calderón, "Síntesis de óxidos de aluminio de alta área superficial y porosidad empleando un medio acuoso y carbohidratos como templantes", *Ciencia*, vol. 18, no. March, pp. 65–75, 2010.
- A. Wells, "Binary Metal Oxides", in *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, pp. 537–572, 1994.
- B. C. Lippens, "Structure and texture of aluminas", Technische Universiteit, 1961.
- B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara, and J. Janků, "Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective", *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 1158–1158, 2007.
- B. Huang, C. H. Bartholomew, and B. F. Woodfield, "Facile synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 183, pp. 37–47, 2014.

C. A. García-González, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzi, and I. Smirnova, "Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties", *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, pp. 297–306, 2012.

C. Calcd, "Natural and synthetic rubber I", vol. 2, no. 1897, 1929.

C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, and D. Zhao, "Salt effect in the synthesis of mesoporous silica templated by non-ionic block copolymers", *Chem. Commun.*, no. 24, pp. 2726–2727, 2001.

D. A. Manrique, J. M. Amaris and F. F. Pedraza, "Seminario de investigación en Biocombustibles líquidos para motores", Universidad Industrial de Santander, 2013.

D. A. Nabarlatz, P. Maradei, y R. Barrera, "Aprovechamiento de caucho proveniente de llantas usadas como materia prima para la producción de combustibles para motores de combustión interna y carbon activado", Universidad Industrial de Santander, 2011.

Departamento Técnico Administrativo de Medio Ambiente de Santa Fe de Bogotá en unión temporal con: OCADE LTDA de Colombia, SANIPLAN de Brasil, and A. SA, "Diagnostico Ambiental sobre el manejo actual de llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá", 2013.

E. Constable, "Chemistry of precious metals S.A. Cotton, Blackie Academic and Professional, London, 1997. £99.00", *Polyhedron*, vol. 17, p. 397, 1998.

E. I. Perkin, "Thermogravimetric Analysis (TGA) A Beginner's Guide", in *Thermogravimetric Analysis*, pp. 1–19, 2010.

E. J. W. Verwey, "The Structure of the electrolytical Oxide Layer on Aluminium", *Zeitschrift fuer Krist. Krist. Krist. Krist.*, vol. 91, pp. 317–320, 1935.

E. Morgado, Y. L. Lam, and L. F. Nazar, "Formation of Peptizable Boehmites by Hydrolysis of Aluminum Nitrate in Aqueous Solution", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 188, no. 2, pp. 257–269, 1997.

E. Ruckenstein and Y. H. Hu, "Carbon dioxide reforming of methane over Li/Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catalysis*, vol. 133, pp. 149, 1995.

E. Serrano, L. García, and M. Fraile, "Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso", *Reporte Institucional*, Madrid, 2007.

F. Richard, T. Boita, and G. Pérot, "Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeolite catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 320, pp. 69–79, 2007.

H. E. Bergna, "Colloid Chemistry of Silica An Overview", in *The Colloid Chemistry of Silica*, vol. 234, H. E. Bergna, Ed. Washington DC: American Chemical Society, pp. 1–47, 1994.

H. Schmidt and H. Böttner, "Chemistry and Properties of Porous, Organically Modified Silica", in *The Colloid Chemistry of Silica*, vol. 234, H. E. Bergna, Ed. Washington DC: American Chemical Society, pp. 419–432, 1994.

H. Wang, P. Van Der Voort, H. Qu, and S. Liu, "A simple room-temperature synthesis of mesoporous silica rods with tunable size and porosity", *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 3, pp. 1501, 2013.

H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie and F. Zhang, "A fast way for preparing crack-free mesostructured silica monolith", *Chem.*, vol. 15, no. 13, pp. 536–541, 2003.

I. Hita, A. Gutiérrez, M. Olazar, J. Bilbao, J. M. Arandes, and P. Castaño, "Upgrading model compounds and Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) on hydrotreating NiMo catalysts with tailored supports", *Fuel*, vol. 145, pp. 158–169, 2015.

- J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, "Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst", *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 2, pp. 299–303, 1999.
- J. B. Condon, "Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption", ELSEVIER, 2006.
- J. G. Carballo, "Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis Fischer-Tropsch", Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- J. Liu, F. Huang, X. Liao, and B. Shi, "Synthesis of Thermally Stable Mesoporous Alumina by using Bayberry Tannin as Template in Aqueous System", *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 9, pp. 2650–2656, 2013.
- J. M. Padilla, "Síntesis y Caracterización de Zeolitas ZSM-5E modificadas con Fe y Ti", Universidad Industrial de Santander, 2014.
- J. Poco, J. S. Jr, and L. Hrubesh, "Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 285, pp. 57–63, 2001.
- J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, and F. Besenbacher, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts", *J. Catal.*, vol. 249, pp. 220–233, 2007.
- J. Wildschut, "Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment", University of Groningen, 2009.
- K. Binder and A. R. Castillo, "Viabilidad ambiental del uso de biocombustibles para motores a gasolina y diesel en Colombia", *Obs. Colomb. Energía*, vol. 30, 2008.
- K. Kaneko, "Determination of Pore-Size and Pore-Size Distribution .1. Adsorbents and Catalysts", *J. Memb. Sci.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 59–89, 1994.

K. Nakai and K. Nakamura, "TPR measurement", 2003.

L. C. Klein, "Chemistry and Phase Transformations", in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*, New Jersey: ELSEVIER, pp. 500, 1987.

L. Carballo and H. Galindo, "Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina", *Ing. e Investig.*, vol. 48, pp. 57–63, 2001.

L. Chick, L. Pederson, and G. Maupin, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", *Mater. Lett.*, vol. 10, no. 1, 1990.

L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process", *Chem. Rev.*, vol. 90, pp. 33–72, 1990.

L. Pauling and S. B. Hendricks, "The crystal structure of hematite and corundum", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 3, pp. 781–790, 1925.

L. Sierra and J.-L. Guth, "Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 243–253, 1999.

M. Benítez Guerrero, L. Pérez Maqueda, P. Pena Castro, and J. Pascual Cosp, "Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica", *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 52, no. 6, pp. 251–267, 2014.

M. de Ambiente, "Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas y se adoptan otras disposiciones. Colombia: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo", 2010.

M. Egorova and R. Prins, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *J. Catal.*, vol. 225, pp. 417–427, 2004.

M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui, "Synthesis of Thermally Stable , Porous Silica-Modified Alumina via Formation of a Precursor in an Organic Solvent", no. 81, pp. 295–306, 1996.

M. Laresgoiti, B. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M. Cabrero, and M. Chomón, "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 917–934, 2004.

M. M. Dubinin, "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces", *Chem. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 235–241, 1960.

M. Prettre, "Contact Masses", in *Catalysis and Catalysts*, New York: Dover Publications, Inc., pp. 45–59, 1963.

M. R. Islam, M. N. Islam, N. N. Mustafi, M. a. Rahim, and H. Haniu, "Thermal Recycling of Solid Tire Wastes for Alternative Liquid Fuel: The First Commercial Step in Bangladesh," *Procedia Eng.*, vol. 56, pp. 573–582, 2013.

N. A. Rangel Sevilla, "Fortalecimiento de capacidades regionales en el manejo de llantas desechadas", *Guía Técnica Mexicana*, 2013.

N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, and M. I. Yanovskaya. "The Chemistry of Metal Alkoxides", New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.

P. Betancourt, a Rives, R. Hubaut, C. Scott, and J. Goldwasser, "A study of the ruthenium–alumina system", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, pp. 307–314, 1998.

P. R. Aravind, P. Mukundan, P. Krishna Pillai, and K. G. K. Warriar, "Mesoporous silica–alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol–gel route

followed by subcritical drying”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1–3, pp. 14–20, 2006.

R. Bosco, B. V Kamath, K. V Rao, G. S. Rao, and K. R. Krishnamurthy, “Alumina through sol-gel route 9 Influence of preparation parameters”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 113, pp. 591–598, 1998.

R. W. G. Wyckoff, “Kriterien fuer hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von a- b Quarz”, *Zeitschrift fuer Krist. Krist. Krist. Krist.*, vol. 63, pp. 507–537, 1926.

R. W. G. Wyckoff, “The crystal structure of the high temperature form of Cristobalite ( $\text{SiO}_2$ )”, *Am. J. Sci.*, vol. 9, pp. 448–459, 1925.

S. C. P. Maina, S. De Miguel, O. A. Scelza, and E. L. Jablonski, “Estudio de Catalizadores de Rutenio para la obtención de Gas de Síntesis a partir del Reformado Seco de Metano A Study on Ruthenium Catalysts to Obtain SynGas by Dry Methane Reforming”, *Inf. Tecnológica*, vol. 20, no. 6, pp. 21–28, 2009.

V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. Giraldo, and A. Centeno, “Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts”, *J. Catal.*, vol. 267, no. 2, pp. 129–139, 2009.

V. G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. Giraldo, and A. Centeno, “Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over  $\gamma$ -alumina supported Pt and Pd catalysts”, *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 186–195, 2010.

V. G. Baldovino-Medrano, S. Giraldo, and A. Centeno, “The functionalities of Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in simultaneous HDS and HDA reactions”, *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 1917–1926, 2008.

V. Mazziari, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. C. L’Argentièrè and N. S. Fígoli, “XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 210, pp. 222–230, 2003.

W. Q. Zou and R. D. Gonzalez, "The Preparation of High-Surface-Area Pt/SiO<sub>2</sub> Catalysts with Well-Defined Pore-Size Distributions", *J. Catal.*, vol. 152, no. 2, pp. 291–305, 1995.

Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Sun, G. Chen, C. Tian, J. Wang, H. Li, Y. Zhao, and G. Lu, "Mesoporous silica hollow spheres with ordered radial mesochannels by a spontaneous self-transformation approach", *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 98–105, 2013.

## ANEXO A

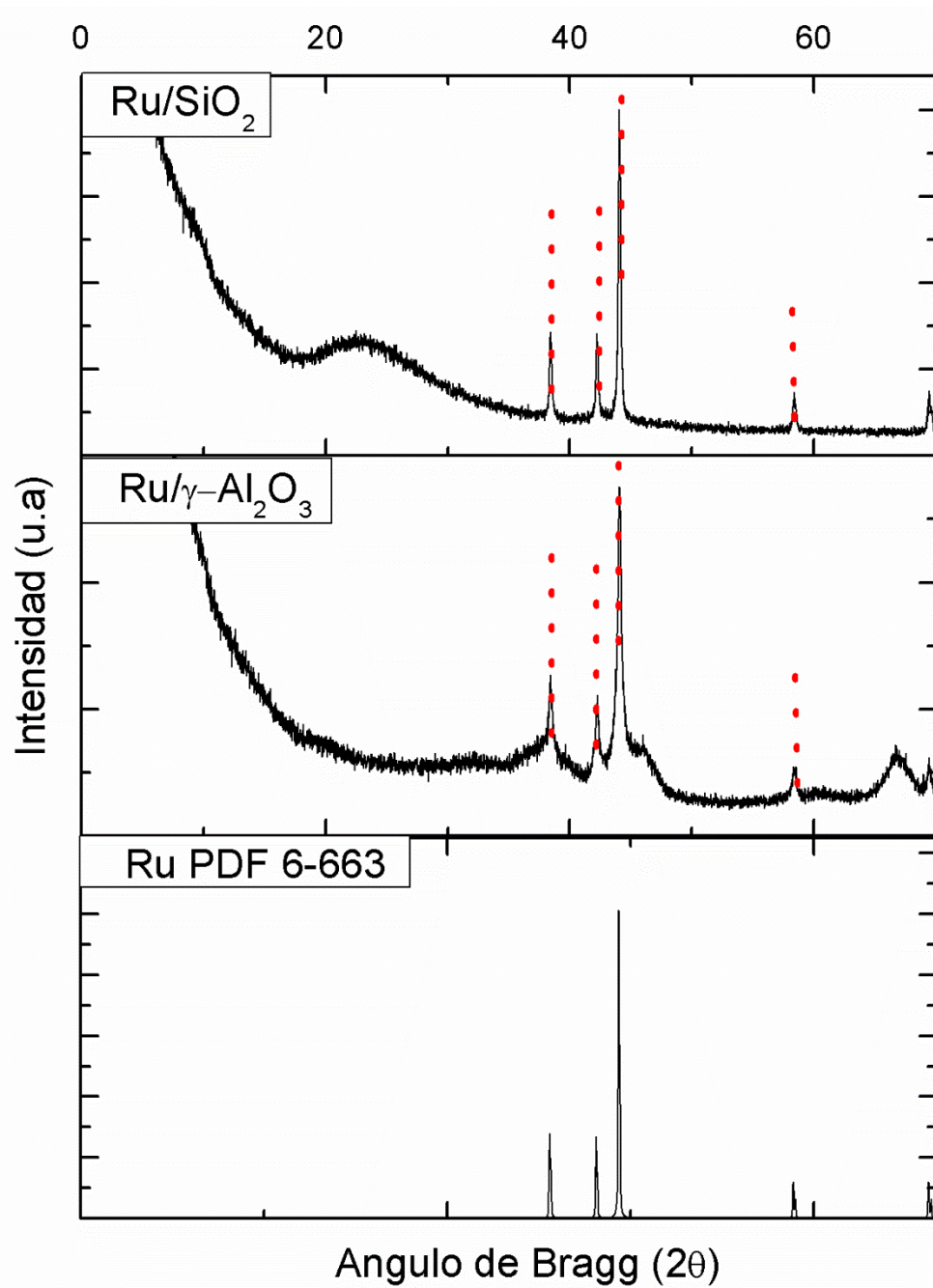
**Tabla 16.** Compuestos presentes en la fase liviana del aceite pirolítico proveniente de llantas usadas (temperatura pirólisis 466 °C)

3-Metilciclopentanol	1,5-Hexadieno, 3,5-Dimetil-3-Metileno
Pentano	1-Hexil Ciclohexeno
Ciclopropano	3-Etiliden-1-Metil Ciclopenteno
Ciclopentano	Etil Benceno
1,3-Pentadieno	Xileno
Ciclohexano	3-Metileno Ciclohepteno
Hexano	3,3 Dimetil 1,4 Pentadieno
Ciclohexeno	Estireno
Heptano	2,5-Dimetil-3-Metileno 1,5 Hexadieno
2,4 Hexadieno	1-Metil-1,3-Cicloheptadieno
2-Hexeno	5,5-Dimetil-1-Etil-1,3-Ciclopentadieno
Ciclopenteno	1-Metilciclohexeno-5-Carboxaldehido
1,3-Ciclopentadieno	3,4-Dimetil-2,4,6-Octatrieno
2-Pentanona	2-Metil-3-Metilenociclopentanocarboxaldehído
2,4-Hexadieno	Isopropilbenceno
1,3,5-Hexatrieno	7-Metil-3,4-Octadieno
Metilbenceno	2,5,6 Trimetil-1,6-Heptatrieno
3-Vinil-1-Ciclopenteno	1-Metil-4,1-Metiletetil-Ciclohexeno
2,4-Hexadienal	2-Metil-1-Etil-Benceno
3-Metilenoheptano	(3r-Trans)-(1-Metil-Etenil)-3-Metil-6-Ciclohexeno
2,4 Hexadieno 2,5 Dimetil	Bencenamina
2-Octeno	2-Metileno-6,6-Dimetil-Bicicloheptano
3-Hepteno, 4-Metil	2,6-Dimetil-2,4,6-Octatrieno
1,4 Dimetil Ciclohexano	3,7,11-Trimetil-2,6,10-Dodecatrien-1-Ol
2-Isopropilfurano	Trans-Dodecahidro-Naftaleno
2,4,6-Octatrieno	Mireceno
1-Metil-2-Metileno Ciclohexano	1-Metil-4,1-Metiletildieno-1-Ciclohexeno
1,3-Dimetil-1-Ciclohexeno	2,2-Dimetil-3-Metileno-Bicicloheptano
4-Etenilciclohexeno	Propiltricicloheptano
3-Etil-1,4-Hexadieno	5-Etildieno-1-Metil-Cicloheptano
1-Propinilbenceno	2-Metil-1-Butenilbenceno
5-Metil-3-Octino	3-Metil-2-Butenilbenceno

3,7,7-Trimetilbicioheptano	1-Etil-2,3-Dimetilbenceno
2,3,6-Tetrahidro-Etanopentaleno	1-Etil-Carbamato-Ciclohexanol
Butilbenceno	6-Metil-5,7-Octadienitrilo
1-Metil-4-Metiletil-1,4-Ciclohexadieno	Decahidro-1,6-Dimetil-Naftaleno
2,4-Hexadieno	Benzotiazol
1-Metil-3-Propil-Benceno	2-Etil-2,3-Dihidro-1h-Indeno
2,5,6-Trimetil-1,3,6-Hepatrieno	1-(2-Butenil)-2,3-Dimetilbenceno

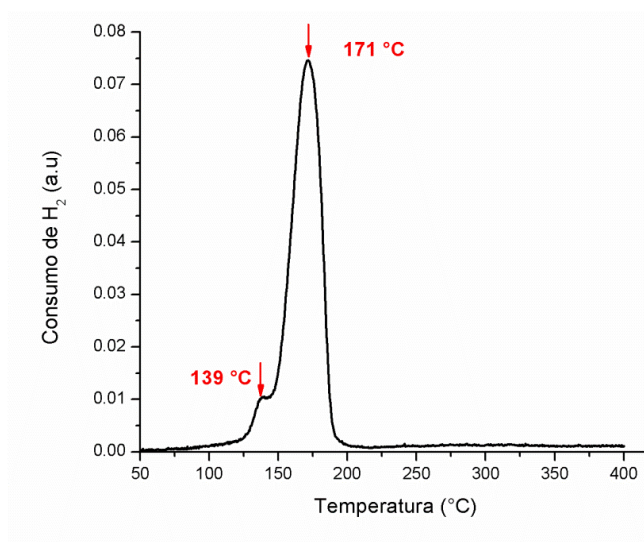
## ANEXO B

Figura 45. Difractogramas catalizadores Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/SiO<sub>2</sub>

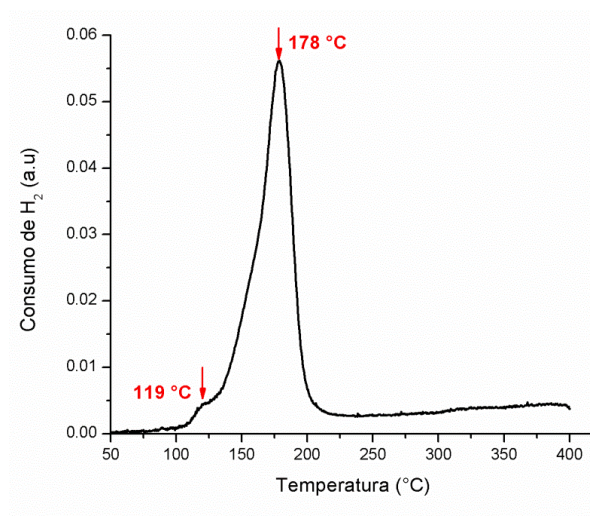


## ANEXO C

**Figura 46.** Perfil de reducción Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2

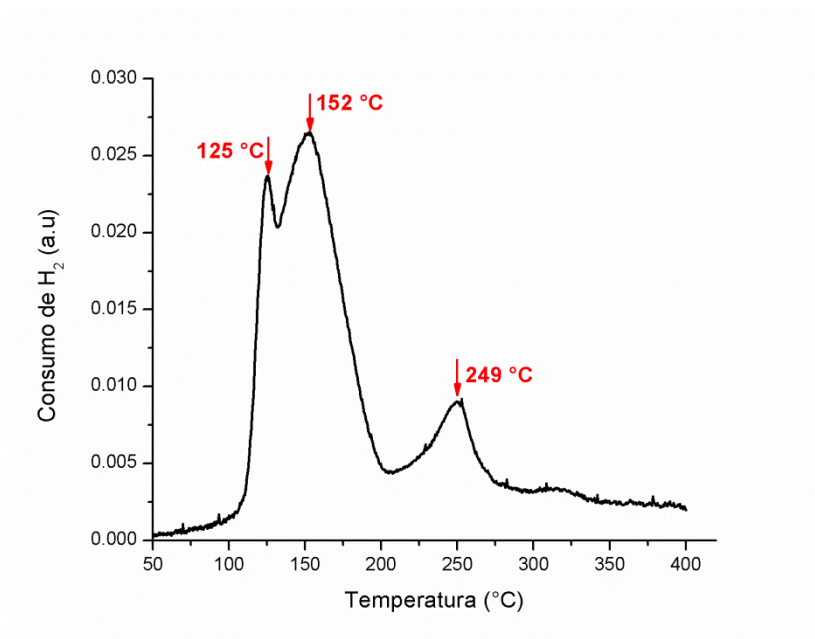


**Figura 47.** Perfil de reducción Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3



## ANEXO D

**Figura 48.** Perfil de reducción Ru/SiO<sub>2</sub> 2



**Figura 48.** Perfil de reducción Ru/SiO<sub>2</sub> 3

