

**DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS ORGANOSULFURADOS  
PRESENTES EN EL ACEITE PIROLÍTICO (MODELO Y REAL) PRODUCIDO  
A PARTIR DE LLANTAS USADAS**

**LILIANA MARCELA GÓMEZ IBÁÑEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS ORGANOSULFURADOS  
PRESENTES EN EL ACEITE PIROLÍTICO (MODELO Y REAL) PRODUCIDO  
A PARTIR DE LLANTAS USADAS**

**LILIANA MARCELA GÓMEZ IBÁÑEZ**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar por el  
título de Magíster en Ingeniería Química**

**Ph.D Verónica García Rojas  
Directora**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

*Gracias a Dios y la Virgen María por iluminarme el camino cuando se tornó oscuro.*

*Solo tengo agradecimientos para mi Madre, ella mi principal motivo y apoyo para la culminación de esta Maestría, gracias a Dios por ponerla en mi camino y ser más que Madre, una verdadera amiga.*

*Gracias a mi familia por su apoyo incondicional en cada momento, Dios les llene de bendiciones cada ayuda que me dieron.*

*A ti H.M.S.I no tengo más que agradecimientos por todo el amor y sobre todo por aguantarme en mis peores momentos. Te adoro.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi directora de tesis Verónica García por su apoyo, orientación, ayuda y guía constante en el desarrollo de este proyecto de investigación. Gracias a ella por confiar y colocar en mis manos, su primer proyecto de maestría en la UIS.

A las profesoras Paola Maradei y Debora Nabarlatz por su colaboración y paciencia en la culminación del proyecto.

A mis compañeros del grupo de investigación: Naydu, Martha, Diana, Zulma, Jefferson, Jessyca y demás, por su apoyo y sobre todo por compartir conmigo cada pequeño y grande momento en el laboratorio.

A Naydu por hacer realmente divertida mi estancia en el laboratorio, con su sentido del humor particular.

A Jose Gabriel por estar ahí en cada momento difícil y cuando más lo he necesitado.

Al Grupo de Investigación en Química Estructural – GIQUE por la oportunidad de vincularme y formarme como magister.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander – UIS por su apoyo en los análisis realizados.

Al Grupo de Investigación en Tecnologías de Valorización de Residuos y Fuentes Agrícolas e Industriales para la Sustentabilidad Energética –INTERFASE por su respaldo y acogida en el grupo.

Finalmente y no menos importante a Dios y la Virgen María por darme fuerzas y encender el motor para terminar esta etapa que ellos trazaron en mí.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
2. JUSTIFICACIÓN	22
3. HIPÓTESIS	23
4. OBJETIVOS	24
4.1 OBJETIVO GENERAL	24
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
5. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	25
5.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LLANTAS USADAS	25
5.1.1 Incineración	26
5.1.2 Gasificación	25
5.1.3 Pirólisis	25
5.2.3.1 Fracción líquida	26
5.2.3.2 Impactos del contenido de azufre en el aceite pirolítico	27
5.2 TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN	28
5.2.1 Hidrodesulfuración (HDS)	29
5.2.2 Biodesulfuración (BDS)	30
5.2.3 Desulfuración oxidativa (ODS)	31
5.3 CARGA MODELO DEL ACEITE PIROLÍTICO	37
6. METODOLOGÍA	40
6.1 OBTENCIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO A PARTIR DE LLANTAS USADAS	40
6.1.1 Materia prima	40
6.1.2 Montaje de pirólisis térmica	41
6.1.3 Pirólisis térmica	42
6.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO	42
6.2.1 Densidad	42
6.2.2 Viscosidad	43

6.2.3	Fluorescencia de rayos x (XRF)	43
6.2.4	Cromatografía de gases GC/MS y GC/FID	43
6.3	PREPARACIÓN DE LA MEZCLA MODELO	45
6.3.1	Mezcla modelo del aceite pirolítico – BTZ	46
6.3.2	Mezcla modelo del aceite pirolítico – DBT	46
6.4	ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA EN LA MEZCLA MODELO	46
6.4.1	Desulfuración oxidativa sin catalizador	47
6.4.2	Efecto de la relación volumétrica oxidante/carga utilizando como catalizador ácido acético	47
6.4.3.1	Efecto de la temperatura y relación molar ácido acético/oxidante	48
6.4.3.2	Efecto de la temperatura y la relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante	48
6.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	49
6.6	REÚSO DE LOS CATALIZADORES EN LA REMOCIÓN DE BTZ Y DBT	49
6.7	DESULFURACIÓN EN CARGA REAL DE ACEITE DE PIRÓLISIS	49
7.	RESULTADOS	51
7.1	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	51
7.1.1	Análisis elemental CHNS-O	51
7.1.2	Análisis termogravimétrico	52
7.1.3	Análisis de fluorescencia de rayos X (XRF)	53
7.2	PIRÓLISIS TÉRMICA	54
7.3	CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO	56
7.3.1	Densidad	56
7.3.2	Viscosidad	57
7.3.3	Contenido de azufre (XRF)	58
7.3.4	Identificación y cuantificación de los compuestos azufrados en el aceite pirolítico (Cromatografía gaseosa GC/MS y GC/FID)	60
7.4	MEZCLA MODELO	61
7.4.1	Mezcla modelo para aceite pirolítico – BTZ	61
7.4.2	Mezcla modelo para aceite pirolítico – DBT	62

7.5	ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA EN LA MEZCLA MODELO	63
7.5.1	Desulfuración oxidativa sin catalizador	63
7.5.2	Efecto de la relación volumétrica oxidante/carga utilizando ácido acético como catalizador	64
7.5.3	Efecto de la temperatura y relación molar ácido acético/oxidante	66
7.5.4	Efecto de la temperatura y relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante	72
7.6	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN DE LA ODS	78
7.6.1	Reacción de oxidación de BTZ y DBT con peroxiácido	78
7.6.2	Reacción de oxidación de BTZ y DBT catalizada por el polioxometalato	82
7.7	REÚSO DE LOS CATALIZADORES EN LA REMOCIÓN DE BTZ Y DBT	86
7.7.1	Reúso del peroxiácido en la remoción de BTZ y DBT	86
7.7.2	Reúso del polioxoperoxo en la remoción de DBT y BTZ	88
7.8	DESULFURACIÓN EN CARGA REAL DE ACEITE DE PIRÓLISIS	90
8.	CONCLUSIONES	92
9.	RECOMENDACIONES	95
	REFERENCIAS	96
	BIBLIOGRAFÍA	100
	ANEXOS	108

## LISTADO DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> IL tipo: [bmim] BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , [bmim] NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> , [bpy] BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , [bmim] PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , [bmim] BF <sub>4</sub> [44]	33
<b>Figura 2.</b> Desulfuración oxidativa con IL [46]	36
<b>Figura 3.</b> Montaje de pirólisis térmica	41
<b>Figura 4.</b> Rampa de calentamiento del aceite de pirólisis	44
<b>Figura 5.</b> Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando BTZ	44
<b>Figura 6.</b> Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando DBT	45
<b>Figura 7.</b> Montaje del proceso de desulfuración oxidativa	46
<b>Figura 8.</b> Análisis termogravimétrico de la llanta usada bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 2 °C/min	52
<b>Figura 9.</b> a) Aceite pirolítico y b) mezcla modelo aceite pirolítico-BTZ	61
<b>Figura 10.</b> Mezcla modelo aceite pirolítico-DBT	62
<b>Figura 11.</b> Efecto del 0,06 y 0,12 en volumen de carga/oxidante para la remoción de BTZ y DBT	64
<b>Figura 12.</b> La molécula de benzotiazol contiene un sistema π deslocalizado (a) mientras que la molécula de dibenzotiofeno no lo posee (b)	65
<b>Figura 13.</b> Efecto del 0,3, 0,5, 0,8 y 1 en volumen de carga/oxidante para la remoción de BTZ con una relación ácido acético/oxidante=1 y temperatura de reacción de 60°C.	66
<b>Figura 14.</b> Remoción de BTZ a 60 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5	67
<b>Figura 15.</b> Remoción de BTZ a 75 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5	67
<b>Figura 16.</b> Remoción de BTZ a 90 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5	68
<b>Figura 17.</b> Remoción de DBT a 60 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5	70
<b>Figura 18.</b> Remoción de DBT a 75 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1	

y 1,5	70
<b>Figura 19.</b> Remoción de DBT a 90 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5	71
<b>Figura 20.</b> Remoción de BTZ a 60 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante = 0,005, 0,01 y 0,015	73
<b>Figura 21.</b> Remoción de BTZ a 75 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante = 0,005, 0,01 y 0,015	73
<b>Figura 22.</b> Remoción de BTZ a 90 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante = 0,005, 0,01 y 0,015	74
<b>Figura 23.</b> Remoción de DBT a 60 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante = 0,005, 0,01 y 0,015	75
<b>Figura 24.</b> Remoción de DBT a 75 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante = 0,005, 0,01 y 0,015	76
<b>Figura 25.</b> Cromatograma fase acuosa de la oxidación de BTZ con peroxiácido	80
<b>Figura 26.</b> Cromatograma fase orgánica de la oxidación de BTZ con peroxiácido	80
<b>Figura 27.</b> Cromatograma fase orgánica de la oxidación de DBT con peroxiácido	81
<b>Figura 28.</b> Cromatograma fase acuosa de la oxidación de DBT con peroxiácido	81
<b>Figura 29.</b> Cromatograma fase orgánica de la oxidación de DBT con polioxoperoxo	84
<b>Figura 30.</b> Cromatograma fase acuosa de la oxidación de DBT con polioxoperoxo	84
<b>Figura 31.</b> Cromatograma fase acuosa de la oxidación de BTZ con polioxoperoxo	85
<b>Figura 32.</b> Cromatograma fase orgánica de la oxidación de BTZ con polioxoperoxo	85
<b>Figura 33.</b> Reúso del peroxiácido en la remoción de BTZ	86
<b>Figura 34.</b> Reúso del peroxiácido en la remoción de DBT	87
<b>Figura 35.</b> Reúso del polioxoperoxo en la remoción de BTZ	88

<b>Figura 36.</b> Reúso del polioxoperoxo en la remoción de DBT	89
<b>Figura 37.</b> Desulfuración en carga real con ácido acético	90
<b>Figura 38.</b> Desulfuración en carga real con ácido fosfowolfrámico	91
<b>Figura 39.</b> Cromatograma fase liviana del aceite de pirólisis	129
<b>Figura 40.</b> Cromatograma fase pesada del aceite de pirólisis	132

## LISTADO DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Comparación de las diferentes tecnologías de desulfuración [26]	29
<b>Tabla 2.</b> Compuestos organosulfurados en el aceite pirolítico	38
<b>Tabla 3.</b> Propiedades de solventes	39
<b>Tabla 4.</b> Condiciones de reacción para la mezcla modelo de aceite pirolítico BTZ y DBT catalizada con ácido acético	48
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de reacción para la mezcla modelo de aceite pirolítico BTZ y DBT catalizada con ácido fosfowolfrámico	48
<b>Tabla 6.</b> Análisis CHNS-O de la llanta usada en comparación con la literatura [1]	51
<b>Tabla 7.</b> Análisis próximo (TGA) de la llanta usada en comparación con la literatura [1]	53
<b>Tabla 8.</b> Análisis XRF de la llanta usada	53
<b>Tabla 9.</b> Rendimiento de la fracción líquida, sólida y gaseosa de la llanta usada en el proceso de pirólisis	55
<b>Tabla 10.</b> Temperatura de degradación de los principales componentes de la llanta	55
<b>Tabla 11.</b> Densidad del aceite de pirólisis	56
<b>Tabla 12.</b> Propiedades del aceite de pirólisis y diésel [23]	57
<b>Tabla 13.</b> Viscosidad del aceite pirolítico	58
<b>Tabla 14.</b> Contenido de azufre (porcentaje en peso) en la fracción pesada y liviana del aceite de pirólisis	59
<b>Tabla 15.</b> Contenido de DBT y BTZ en ausencia de catalizador con una relación volumétrica carga/oxidante=0,8	63
<b>Tabla 16.</b> Resumen de efectos estandarizados para BTZ	69
<b>Tabla 17.</b> Análisis de efectos principales para BTZ	69
<b>Tabla 18.</b> Resumen de efectos estandarizados para DBT	71
<b>Tabla 19.</b> Análisis de efectos principales para DBT	71
<b>Tabla 20.</b> Resumen de efectos estandarizados para BTZ	74

<b>Tabla 21.</b> Análisis de efectos principales para BTZ	75
<b>Tabla 22.</b> Resumen de efectos estandarizados para DBT	77
<b>Tabla 23.</b> Análisis de efectos principales para DBT	77
<b>Tabla 24.</b> Compuestos presentes en la fase liviana del aceite de pirólisis	130
<b>Tabla 25.</b> Compuestos presentes en la fase pesada del aceite de pirólisis	133

## LISTADO DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> Norma ASTM D5374-08-1.2.2008	<b>108</b>
<b>ANEXO B.</b> Norma ASTM D7582-15	<b>110</b>
<b>ANEXO C.</b> Análisis factorial para BTZ con ácido acético	<b>113</b>
<b>ANEXO D.</b> Gráficas del análisis factorial para BTZ con ácido acético	<b>115</b>
<b>ANEXO E.</b> Análisis factorial para DBT con ácido acético	<b>117</b>
<b>ANEXO F.</b> Gráficas del análisis factorial para DBT con ácido acético	<b>119</b>
<b>ANEXO G.</b> Análisis factorial para BTZ con ácido fosfowolfrámico	<b>121</b>
<b>ANEXO H.</b> Gráfica del análisis factorial para BTZ con ácido fosfowolfrámico	<b>123</b>
<b>ANEXO I.</b> Análisis factorial para DBT con ácido fosfowolfrámico	<b>125</b>
<b>ANEXO J.</b> Gráficas del análisis factorial para DBT con ácido fosfowolfrámico	<b>127</b>
<b>ANEXO K.</b> Cromatograma de la fase superior del aceite pirolítico	<b>129</b>
<b>ANEXO L.</b> Cromatograma de la fase inferior del aceite pirolítico	<b>132</b>

## RESUMEN

**TITULO:** DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS ORGANOSULFURADOS PRESENTES EN EL ACEITE PIROLÍTICO (MODELO Y REAL) PRODUCIDO A PARTIR DE LLANTAS USADAS<sup>1</sup>

**AUTOR:** LILIANA MARCELA GÓMEZ IBÁÑEZ<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** LLANTAS USADAS, PIRÓLISIS, DESULFURACIÓN OXIDATIVA.

### DESCRIPCIÓN:

El objetivo del presente trabajo fue implementar la desulfuración oxidativa (ODS) con el fin de eliminar el azufre presente en el aceite producido en la pirólisis de llantas usadas. Para ello, se realizó el análisis elemental del aceite pirolítico por fluorescencia de rayos X, el cual arrojó como resultado un contenido de azufre cerca al 0,64% p/p (5452 ppm). Adicionalmente, el aceite se caracterizó por cromatografía de gases (GC-MS y FID), para la identificación y cuantificación de los compuestos organosulfurados. Se encontró al benzotiazol (BTZ) y 2-metil benzotiazol (2-MBTZ) como los compuestos azufrados más abundantes.

Partiendo de una mezcla modelo utilizando el BTZ y el dibenzotiofeno (DBT), se evaluó el potencial de los sistemas catalíticos propuestos. Para ello, se utilizó un reactor tipo *batch* empleando una mezcla de tolueno y el compuesto azufrado objeto de estudio. Los catalizadores ácidos seleccionados se componen de la especie activa, formada por el peróxido de hidrógeno/ácido acético, así como el peróxido de hidrógeno /ácido fosfowolfrámico.

En este sentido, se encontró que las moléculas BTZ y DBT exhiben una alta estabilidad hacia la oxidación en ausencia del catalizador. Mientras que en presencia de peróxido de hidrógeno se forman las especies activas peroxiácido y polioxoperoxo, quienes catalizan la oxidación de los compuestos organosulfurados. Para las pruebas ODS se establecieron como variables de reacción, la temperatura de 60 a 90 °C y la relación molar ácido/oxidante de 0,5, 1 y 1,5 para el ácido acético y la relación molar ácido/oxidante en 0,005, 0,01 y 0,015 para el fosfowolfrámico. Una vez establecidas las mejores condiciones de desulfuración en la mezcla modelo, se evaluó la ODS para una carga real de aceite de pirólisis. Los resultados finales indican que la remoción de azufre en la mezcla modelo es del 100% y en la carga real del 60%.

---

<sup>1</sup>Trabajo de investigación, Tesis de Maestría.

<sup>2</sup>Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE). Directora: PhD Verónica García Rojas

## ABSTRACT

**TITLE:** OXIDATIVE DESULFURIZATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS PRESENT IN THE PYROLYSIS OIL (MODEL AND REAL) OF USED TYRES<sup>1</sup>

**AUTHOR:** LILIANA MARCELA GÓMEZ IBÁÑEZ<sup>2</sup>

**KEYWORDS:** USED TYRES, PYROLYSIS, OXIDATIVE DESULFURIZATION.

### DESCRIPTION:

The main objective of this investigation study was the implementation of the oxidative desulfurization (ODS) in order to remove sulfur from scrap tire pyrolysis oil (STPO). For this purpose, a pyrolytic oil elemental analysis by X-ray fluorescence was performed, resulting in a sulfur content of 0.64% w/w (5452 ppm). Additionally, the sample was characterized by Gas Chromatography (GC-MS and FID), in order to identify and quantify the organosulfur compounds present in the oil. Benzothiazole (BTZ) and 2-Methyl Benzothiazole (2-MBTZ) were found to be the most abundant sulfur compounds.

Starting from a mixture-model of BTZ and Dibenzothiophene (DBT), the potential of the proposed catalytic systems was evaluated. For that, a batch type reactor with a mixture of toluene and the sulfur compound of interest was used. The selected acid catalysts consisted of active species formed by hydrogen peroxide/acetic acid, and hydrogen peroxide/phosphotungstic acid.

Results showed that DBT and BTZ molecules have a high stability toward oxidation when the catalyst is not present. However, in the presence of hydrogen peroxide, DBT and BTZ form the active species peroxyacid and polioxoperoxo which catalyze the oxidation of organosulfur compounds. For ODS tests, temperature from 60 to 90 °C, molar acid/oxidant ratio values (0,5, 1 and 1,5) for acetic acid; and molar acid/oxidant ratio values (0,005, 0,01 and 0,015) for phosphotungstic, were established as reaction variables. After reaching the best conditions for the desulfurization mixture model, the ODS was assessed in a real load of pyrolysis oil. The final results indicate that the removal of sulfur in the model oil is 100%, while in the real load it decreases to 60%.

---

<sup>1</sup>Research work, Master Thesis.

<sup>2</sup>Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE). Directora: PhD Verónica García Rojas

## INTRODUCCIÓN

El carbón, el gas natural y el petróleo son combustibles fósiles a partir de los cuales se obtiene la mayor parte de la energía utilizada actualmente [1]. Son empleados como materia prima para la producción de fibras, caucho sintético, plásticos, jabones, asfalto, nafta, gasoil, en el transporte y la generación de energía eléctrica, entre otros.

El petróleo además de ser la fuente de energía más aprovechada y con mayor número de aplicaciones (combustibles, materia prima para la industria química, etc.) es la más abundante. Sin embargo, al ser un recurso no renovable sus reservas son limitadas y más aún cuando el consumo energético mundial aumenta de manera acelerada.

Los combustibles fósiles contienen cantidades significativas de compuestos azufrados y nitrogenados, como benzotiofenos, dibenzotiofenos, alquildibenzotiofenos, dialquil-dibenzotiofenos, indoles, carbazoles, piridinas, quinoleínas, entre otros [2]. Estas sustancias al reaccionar durante procesos de combustión, generan óxidos de azufre y nitrógeno, los cuales causan numerosos problemas ambientales como la lluvia ácida y el efecto invernadero [3].

Esta preocupación ha generado una mayor rigurosidad en las normativas ambientales para el sector energético e industrial, mientras ha motivado la búsqueda de combustibles alternativos en pro de un desarrollo sostenible [4]. Entre las potenciales fuentes de energía se encuentra la biomasa (cáscaras de café y arroz, aserrín y residuos de palma), los desechos domésticos, los plásticos y llantas usadas, entre otros. Los neumáticos después de cumplir su vida útil, representan un peligro ambiental, debido a que alrededor del 72% de estos desechos son empleados directamente como carburantes en hornos, generando los impactos negativos descritos anteriormente.

Por otra parte, estas llantas son desechadas en vertederos, lo cual constituye un riesgo de incendios y favorece la propagación de roedores e insectos que

transmiten diferentes tipos de enfermedades. Tan sólo el 17% es llevado a reencauche y el 6% a usos artesanales dando una buena disposición a estos residuos. En conclusión, la problemática originada por la disposición de los neumáticos usados, ha impulsado la aplicación de tratamientos térmicos para la valorización energética de estos residuos.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Recursos no-renovables como el petróleo y el gas natural entre otros, constituyen la materia prima más abundante y económica que se utiliza para producir calor y como combustible para el transporte automotor. No obstante su empleo es el principal responsable de la contaminación atmosférica, ocasionando impactos negativos tales como la lluvia ácida, el efecto invernadero y el smog. Las cantidades variables de nitrógeno y azufre que contienen estos carburantes, generan emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, que son perjudiciales para la salud humana y el ambiente.

En respuesta a esta problemática, el gobierno colombiano ha comenzado a promover en las políticas de desarrollo nacional, normativas cada vez más rigurosas (el congreso de Colombia decreta: Ley 1205 de 2008: A partir del 31 de diciembre de 2012 se deberá utilizar diésel de menos de 50 ppm de azufre) favoreciendo la implementación de nuevas estrategias para el desarrollo sostenible. Entre las principales fuentes de energía alternativa se encuentran los desechos domésticos, biomasa (cáscaras de café y arroz, aserrín, residuos de palma) y las llantas usadas. Dichos neumáticos surgen como opción para la obtención de energía dado que la llanta se compone principalmente de caucho natural y cauchos sintéticos, compuestos de largas cadenas de hidrocarburos con un alto poder calorífico (35-40 MJ/kg) [5].

Entre las diferentes alternativas para la conversión de estos desechos, se encuentran la incineración, la gasificación y la pirólisis. La pirólisis de neumáticos es un proceso termoquímico, que constituye una excelente elección para el tratamiento de estos residuos, debido a la fácil separación del material carbonoso, la fase líquida y los gases (compuestos no condensables), producidos durante la reacción. La fase gaseosa es una mezcla de hidrógeno, metano y otros compuestos, que podrían ser empleados como combustibles para suministrar calor al mismo proceso. El residuo sólido formado por material carbonoso y cenizas tiene potenciales aplicaciones en el refuerzo de

neumáticos, aditivo y/o precursor del carbón activado [6]. La fracción líquida que es la más abundante de los productos, está compuesta de agua y compuestos orgánicos de diferente naturaleza que pueden ser utilizados como base de aceites carburantes y otros productos químicos.

Por otro lado, debido a que en el proceso de fabricación de los neumáticos se añade azufre (1-2% S) con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas, el combustible líquido contiene una concentración de S de hasta el 90% del valor inicial (representando el 0,1 – 1,8% del S total), dependiendo del tipo y tamaño de la llanta [3-7]. Los compuestos azufrados más abundantes en el aceite pirolítico identificados por varios autores, son: tiofeno, alquiltiofenos, benzotiofeno, benzotiazol, dibenzotiofeno, alquildibenzotiofenos, di-alquildibenzotiofenos [3-7].

El reconocido impacto negativo que implica la presencia de S en los aceites tanto en la corrosión del vehículo como para el ambiente, limita la aplicación directa de dicho carburante en los motores de combustión interna. En este sentido se hace indispensable la implementación de una tecnología de desulfuración viable desde el punto de vista técnico, ambiental y económico [5].

## 2. JUSTIFICACIÓN

En la búsqueda de una tecnología de desulfuración eficiente, se presenta la desulfuración oxidativa (ODS, de sus siglas en inglés) mediante extracción con solventes, como una alternativa potencial. Este método ha ganado gran interés, debido a que las condiciones de operación son más suaves en comparación con la metodología convencional de hidrodeshulfuración (HDS, de sus siglas en inglés). La ODS trabaja en rangos de temperatura desde 25 a 90 °C, presión atmosférica, mientras los productos de reacción son valorizados en forma de sulfonas. Además, la ODS presenta una alta selectividad hacia compuestos refractarios como benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados, para los cuales la desulfuración convencional HDS no es efectiva.

El proceso ODS consiste en oxidar las moléculas azufradas presentes en el aceite pirolítico a sulfóxidos y sulfonas, los cuales pueden ser separados mediante su posterior extracción con solventes adecuados. En el marco de la revisión bibliográfica realizada, la ODS se ha utilizado como tratamiento para reducir contenidos de S en el aceite pirolítico cercanos a los 0,9% p/p (8500 ppm) y rangos de desulfuración entre 40-75% p/p.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, la presente investigación propone implementar un proceso de desulfuración oxidativa empleando dos catalizadores. Se utilizará ácido acético y ácido fosfowolfrámico, ya que en presencia de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, forman especies altamente activas hacia la oxidación de compuestos organosulfurados [3,8-12].

### **3. HIPÓTESIS**

Es posible reducir el contenido de azufre en el aceite pirolítico (modelo y real), empleando la ODS y la extracción con solventes. La evaluación de las condiciones de operación como temperatura de reacción y relación molar catalizador/oxidante, permitirá disminuir la concentración de azufre del aceite pirolítico.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

Evaluar el proceso de desulfuración oxidativa de compuestos organosulfurados presentes en el aceite pirolítico (modelo y real) obtenido a partir de llantas usadas, con el fin de establecer un conjunto de condiciones que permitan la reducción del contenido de azufre del potencial combustible.

### 4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar algunas propiedades fisicoquímicas del aceite pirolítico como contenido total de azufre, viscosidad y densidad.
- Identificar los compuestos organosulfurados presentes en el aceite pirolítico, como referentes para la preparación de la mezcla modelo.
- Establecer las condiciones de operación: temperatura de reacción y relación molar catalizador/peróxido de hidrógeno, más adecuadas para la desulfuración de la mezcla modelo.
- Evaluar la desulfuración oxidativa del aceite pirolítico real, bajo las condiciones más favorables encontradas para la mezcla modelo.

## 5. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

### 5.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LLANTAS USADAS

**5.1.1 Incineración.** La incineración es un proceso térmico llevado a cabo a altas temperaturas, que consiste en una combustión de materia orgánica. Este tratamiento es fuertemente censurado debido a la emisión de gases nocivos, la producción de cenizas y efluentes líquidos mucho más tóxicos que el producto inicial. Un incinerador diseñado de forma correcta, debería transformar los hidrocarburos sencillos en dióxido de carbono y vapor de agua. No obstante debido a que la reacción no es completa, la incineración constituye una tecnología poco viable desde el punto de vista ambiental ya que compromete la salud de la población [7].

**5.1.2 Gasificación.** La gasificación es la conversión de un sustrato carbonoso en un gas combustible mediante la adición de gases reactivos (vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno o aire) a temperaturas por encima de los 700 °C. De forma general, puede decirse que la gasificación y la pirólisis se enfocan en un mayor aprovechamiento energético de la materia orgánica, respecto a la combustión, puesto que buscan valorizar los productos gaseosos, líquidos y sólidos. Sin embargo en el caso de la gasificación, el objetivo es maximizar la producción de CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, mientras en la pirólisis se pretende favorecer la obtención del producto líquido.

**5.1.3 Pirólisis.** La pirólisis consiste en el calentamiento de la materia prima a temperaturas superiores a 400 °C en una atmósfera inerte, lo cual conduce a la volatilización y descomposición de las diferentes estructuras que componen el material de alimentación. Cuando una materia prima se calienta bajo estas condiciones, ocurren reacciones como la deshidratación, isomerización, craqueo, deshidrogenación, aromatización, entre otras. De esta forma, los desechos sólidos se convierten en productos de alta densidad energética: compuestos de peso molecular alto condensables también conocidos como

aceite pirolítico, compuestos de bajo peso molecular no condensables conocidos como pyrogas y un sólido carbonoso denominado char [1]. En este sentido, el tamaño de partícula, la temperatura, el tiempo de reacción, la velocidad de calentamiento y el flujo son las principales variables a estudiar, dependiendo de la fracción que se desee maximizar [1].

Desde el punto de vista del aprovechamiento de residuos, una ventaja de la pirólisis frente a la gasificación es su aplicabilidad en la degradación de desechos que de otro modo serían muy difíciles de tratar. En consecuencia, la pirólisis permite obtener combustibles de alto poder calorífico, productos químicos, monómeros y otros materiales valiosos, a partir de materiales como llantas [1].

**5.2.3.1 Fracción líquida.** La fase líquida es considerada el producto más abundante obtenido a partir de la pirólisis, pudiendo llegar a 44 MJ/kg de contenido energético, en función de la composición del neumático y las condiciones de reacción. Es un líquido de color marrón oscuro semejante al tono de las fracciones de petróleo. De hecho, los combustibles líquidos convencionales y el aceite pirolítico presentan características similares en cuanto al poder calorífico y el contenido de azufre.

El aceite pirolítico es una mezcla de compuestos orgánicos de C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> con diferentes proporciones de hidrocarburos aromáticos y alifáticos [18,19], dependiendo de la composición del neumático. La fracción líquida puede servir como fuente de productos químicos, tales como BTX (Benceno, Tolueno y Xileno) y limoneno, los cuales son utilizados en la fabricación de plásticos, resinas, surfactantes y compuestos farmacéuticos [18, 20, 21]. La mezcla también puede ser procesada en una refinería para reducir el contenido de aromáticos y olefinas mediante hidrocraqueo, haciendo de éste último un potencial candidato para su uso como combustible alternativo [8].

Estudios realizados por Williams *et al.* [9] mostraron resultados promisorios sobre el empleo del aceite pirolítico en procesos de combustión. No obstante, dichos

autores destacan que las emisiones de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  (374 y 530 ppm, respectivamente a 2,1% de  $\text{O}_2$ ) resultaron más altas que las de un combustible tipo diésel (131 y 110 ppm respectivamente a 2,1% de  $\text{O}_2$ ), debido al mayor contenido de nitrógeno y azufre del líquido pirolítico (1,45 y 0,45% p/p) frente al diésel (0,05 y 0,2% en peso). Estos resultados muestran que la presencia de compuestos azufrados y nitrogenados en el aceite pirolítico, impiden su empleo directo en motores de combustión interna sin un previo tratamiento.

La presencia de azufre en el aceite se debe a que durante el proceso de fabricación de la llanta, éste es utilizado como aditivo para mejorar las propiedades mecánicas y alargar la vida útil del caucho. El contenido de azufre del neumático puede variar entre 1-2%, del cual hasta un 90% permanece en el aceite pirolítico (representando el 0,1 - 1,8% del S total) [3-7]. En consecuencia, los azufrados presentes en la fracción líquida son producidos por la degradación térmica de agentes de vulcanización (azufre elemental) y aceleradores (mercaptobenzotiazol). Los principales compuestos organosulfurados encontrados en el aceite son: tiofeno, alquiltiofenos, benzotiofeno, benzotiazol, dibenzotiofeno, alquildibenzotiofenos, di-alquildibenzotiofenos [3-7].

**5.2.3.2 Impactos del contenido de azufre en el aceite pirolítico.** Los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en el aceite, favorecen la corrosión del motor de combustión interna. Además, como se mencionó anteriormente, los productos de la combustión constituyen un foco importante de contaminación ambiental. La mayor parte del azufre en el combustible, se emite como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y una pequeña fracción del mismo, puede ser oxidada a trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ). Este último puede reaccionar con el vapor de agua formando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y sulfatos en forma de partículas [10].  $\text{SO}_2$  es un irritante respiratorio que puede contribuir al desarrollo de enfermedades respiratorias y agravar problemas cardiopulmonares. El ácido sulfúrico contribuye a la formación de la lluvia ácida, y por ende al deterioro de los ecosistemas. Especialmente se ven afectadas las aguas superficiales, lo cual

provoca trastornos en la reproducción de los organismos superiores que habitan dichas aguas e incluso su muerte [11].

Para llevar a cabo un control de estas emisiones y minimizar los efectos negativos, se han venido promulgado regulaciones muy estrictas a nivel mundial en cuanto al contenido máximo de azufre en los combustibles [11]. Todo esto ha fomentado el desarrollo de tecnologías de desulfuración, como las que se describen a continuación.

## **5.2 TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN**

El proceso de desulfuración tiene como objetivo disminuir la presencia de compuestos azufrados presentes en crudos, naftas, aceites pirolíticos, etc. Entre las tecnologías más estudiadas para la desulfuración se encuentran la hidrodesulfuración (HDS), la desulfuración oxidativa (ODS) y la biodesulfuración (BDS).

La Tabla 1 resume las características, las ventajas y las desventajas de estas tres alternativas de desulfuración.

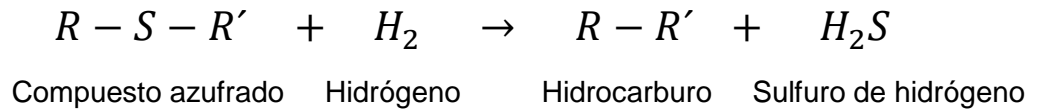
**Tabla 1.** Comparación de las diferentes tecnologías de desulfuración

	<b>Hidrodesulfuración (HDS)</b>	<b>Biodesulfuración (BDS)</b>	<b>Desulfuración Oxidativa (ODS)</b>
<b>Condiciones de operación</b>	-Temperatura: 260-425 °C -Presión: 5-10 Mpa -Elevado flujo de H <sub>2</sub>	-Temperatura: 25°C -Presión: Atmosférica	-Temperatura: 25-90 °C -Presión: Atmosférica
<b>Ventajas</b>	-Desulfura un amplio rango de compuestos orgánicos azufrados. -Elevado grado de conocimiento e implantación de esta técnica.	-Es un proceso ambientalmente amigable. -Reducción de los riesgos y costos de las instalaciones.	-Alta selectividad hacia los compuestos azufrados, donde el HDS no es reactivo. -No requiere hidrógeno. -Tiempo de reacción bajo. -No demanda químicos ni origina subproductos peligrosos. -Los catalizadores pueden ser regenerados.
<b>Desventajas</b>	-El catalizador no es regenerable. -La reactividad de 1 a 3 anillos aromáticos disminuye en el siguiente orden: Tiofenos>Benzotiofenos>Dibenzotiofenos, haciendo indispensable el desarrollo de nuevos catalizadores más activos. -Reactor de gran volumen, mayor consumo de energía.	-Esta técnica solo se ha desarrollado a nivel de laboratorio.	-El proceso ODS es poco activo en la oxidación del tiofeno.

**Fuente:** [12]

**5.2.1 Hidrodesulfuración (HDS).** La hidrodesulfuración es un proceso propuesto para la reducción del contenido de azufre presente en los combustibles líquidos de todo tipo [11]. En la HDS, los átomos de azufre contenidos en las moléculas de compuestos organosulfurados se combinan con hidrógeno gaseoso (H<sub>2</sub>) en un lecho catalítico, produciendo sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y un hidrocarburo libre de S (ver Ecuación 1).

### Ecuación 1. Reacción de hidrodesulfuración



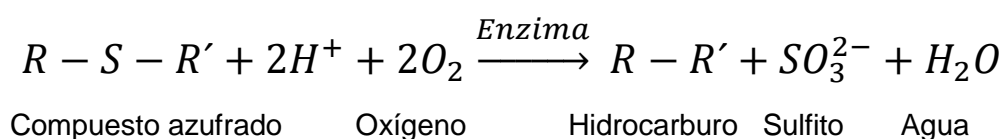
La hidrodesulfuración permite eliminar un amplio grupo de compuestos azufrados relativamente sencillos. Por otro lado, es un procedimiento que posee baja selectividad hacia compuestos organosulfurados aromáticos como: TF, BT, DBT y alquil sustituidos [11].

La mayoría de reacciones de HDS se llevan a cabo por debajo de los 425 °C para minimizar el craqueo y las presiones utilizadas están en el rango de 5 a 10 MPa. El azufre presente en el combustible se convierte en sulfuro de hidrógeno, empleando catalizadores basados en sulfuros de CoMo, NiMo y óxidos metálicos de Mo, W, Nb o Ti, soportados en alúminas o sílicas [13].

Por otro lado, el proceso HDS se encarece a altos contenidos de azufre, ya que incrementa la temperatura de ebullición del aceite y por ende se requieren condiciones de operación más severas para llevar a cabo la desulfuración [11]. Teniendo en cuenta el elevado contenido de azufre del aceite pirolítico, así como la naturaleza aromática de los compuestos azufrados presentes en el mismo, se concluye que el proceso HDS no representa una tecnología viable en este proyecto.

**5.2.2 Biodesulfuración (BDS).** En la biodesulfuración se emplean bacterias como catalizadores, debido a que estos microorganismos metabolizan el azufre eliminándolo en forma de sulfitos (ver Ecuación 2).

### Ecuación 2. Reacción de Biodesulfuración



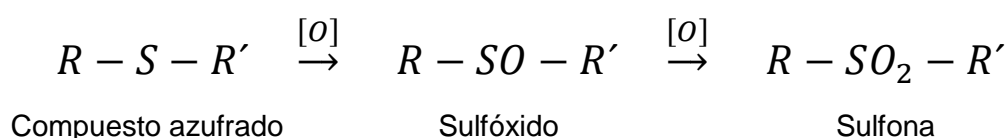
El proceso de BDS se ha pensado como una tecnología complementaria al HDS, ya que es efectiva en aceites con bajos contenidos de azufre, a niveles inferiores a 10 ppm, con el fin de cumplir las más estrictas normativas ambientales.

BDS es una tecnología que genera un menor requerimiento energético que el proceso HDS, debido a que las condiciones de operación como presión y temperatura son mucho más suaves. Por otro lado, debido a que la reproducción bacteriana es relativamente sencilla, los costos de operación son bajos. Debido al alto grado de especificidad de las enzimas encargadas del metabolismo de los compuestos azufrados, la eliminación del azufre es selectiva hacia ciertas moléculas orgánicas azufradas, dependiendo del tipo de bacterias que se utilicen. A pesar de las ventajas respecto a los costos del proceso de BDS, la baja actividad enzimática limita su aplicación industrial [11].

La BDS no es un procedimiento viable para la eliminación de los compuestos organosulfurados presentes en el aceite de pirólisis, puesto que son requeridos bajos contenidos de azufre (0,1 %p/p) y en este caso se supera ampliamente el valor, con un 1,4 %p/p de azufre.

**5.2.3 Desulfuración oxidativa (ODS).** El método de ODS consiste en hacer reaccionar los compuestos azufrados presentes en el combustible líquido con un agente oxidante, produciendo sulfonas y sulfóxidos (ver Ecuación 3). Considerando que las moléculas organosulfuradas oxidadas son un poco más polares que los compuestos originales, la remoción selectiva por extracción con solventes o por adsorción sólida se favorece.

**Ecuación 3.** Reacción general de desulfuración oxidativa



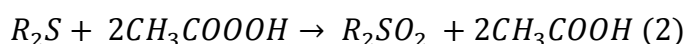
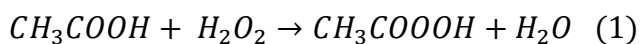
Los agentes oxidantes más utilizados son: peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), ozono, hipoclorito e hidroperóxido de terbutilo, entre otros. Sin embargo, el  $H_2O_2$  es el oxidante más utilizado debido a su costo y rendimiento en la de oxidación. Para potencializar la reacción son empleados diferentes tipos de catalizadores, los cuales pueden ser homogéneos (ácidos orgánicos, ácidos polioxometálicos y sus sales) o heterogéneos (metales de transición soportados en óxidos metálicos) [9].

La característica más destacable de la ODS es su alta selectividad hacia los compuestos más refractarios, donde el método HDS no es efectivo. Adicionalmente, opera a bajas temperaturas y presión atmosférica, lo que hace ventajoso el procedimiento sobre los demás. Por otro lado, esta tecnología no se considera aún como una alternativa para sustituir la HDS, puesto que no se ha alcanzado una reducción suficientemente significativa del contenido de azufre. Los diseños más recientes se basan en un tratamiento del líquido obtenido en una primera etapa de HDS, razón por la cual se han estado desarrollando nuevas estrategias de desulfuración oxidativa para conseguir una reducción casi total del azufre de combustibles modelos y reales [14].

Diferentes sistemas de desulfuración oxidativa han sido estudiados, entre ellos se encuentran:  $H_2O_2$ /ácido acético [8, 24];  $H_2O_2$ /ácido fórmico [8, 12, 29];  $H_2O_2$ /ácido fosfowolfrámico [12, 30, 31],  $H_2O_2$ /ácido fosfomolibdico [12, 30];  $H_2O_2/TiO_2$  [32-34],  $H_2O_2$ /carbón activado [35-37];  $H_2O_2$ /líquidos iónicos [38-40],  $H_2O_2$ /alúmina [15], entre otros.

**5.2.3.1 Desulfuración oxidativa con ácido acético (peroxi-ácidos).** El procedimiento más común para la desulfuración oxidativa de hidrocarburos emplea el peróxido de hidrógeno y un ácido carboxílico como catalizador (ver Ecuación 4). Los ácidos frecuentemente reportados son el acético y el fórmico [8, 12, 24, 19, 34].

**Ecuación 4.** Reacción de formación del peroxiácido (1) y reacción de desulfuración (2)



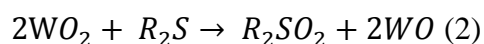
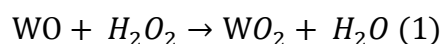
Duarte *et al.* [16] investigaron la ODS utilizando ácido acético en una muestra modelo y real de aceite diésel, obteniendo una eliminación de azufre del 75 y 99%, para una relación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ácido acético: azufre del 64: 300: 1. Los autores atribuyeron la alta actividad hacia la oxidación de los compuestos organosulfurados, a la formación de la especie activa peroxiácido (CH<sub>3</sub>COOOH) producida por la reacción del peróxido de hidrógeno y el ácido acético, descrita en la Ecuación 4. Otros autores han igualmente reportado un efecto favorable en la desulfuración de compuestos azufrados, empleando este mismo ácido [9, 10, 12, 24, 29, 43].

**5.2.3.2 Desulfuración oxidativa con polioxometalatos.** Los polioxometalatos son compuestos inorgánicos formados principalmente por aniones oxo y cationes metálicos en su estado de oxidación más alto. Los metales (M) más comunes en los polioxometalatos son Mo y W, aunque también se pueden encontrar en menor proporción elementos como V, Ti, Zr, Nb y Ta. Además de los metales mencionados, pueden estar presentes otros elementos en la estructura denominados heteroátomos (X). Generalmente son no metales como Si, P o S, o metales como Al. Es por ello que esta familia se divide en dos grupos: isopolianiones y heteropolianiones, los primeros contienen solo el ión metálico y el ión óxido, mientras que los segundos tienen uno o más elementos (Al, Si, P o S), como por ejemplo H<sub>3</sub>PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

La combinación del peróxido de hidrógeno con polioxometalatos permite la formación de oxidantes más efectivos y selectivos del tipo (PO<sub>4</sub>[WO(μO<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>)<sub>4</sub> [17]. Chen *et al.* [15] investigaron la eficiencia del ácido fosfowolfrámico como catalizador en la desulfuración oxidativa del aceite diésel y pirolítico, encontrando que el anión [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> es peroxidado a la especie peroxometal aniónico o

poliperoxometalato  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ , abreviado como  $WO_2$  (ver Ecuación 5). Concluyeron también que la reacción de oxidación de los compuestos azufrados del diésel es dependiente de la concentración del catalizador, mientras que en el aceite pirolítico no se apreciaba una mejora significativa cuando se adicionaba más catalizador. Según los autores, esto se debe a que los grupos tiofeno, presentes mayoritariamente en el aceite pirolítico, son difíciles de oxidar, debido a la menor densidad de electrones alrededor del átomo de azufre en comparación con el DBT. Diferentes autores han estudiado la eficiencia de estos polioxometalatos en aceites convencionales y pirolíticos reportando resultados equivalentes [3, 11, 12, 30, 31].

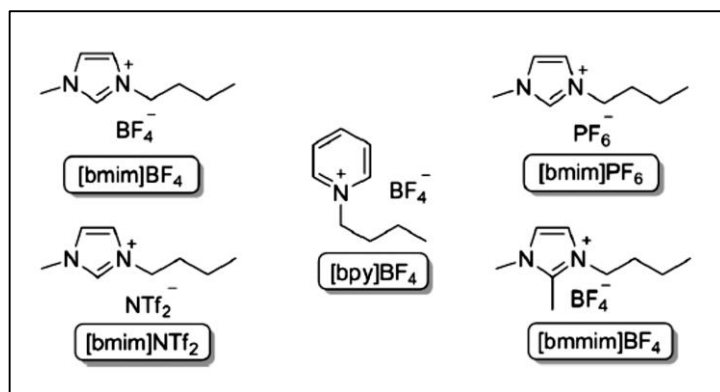
**Ecuación 5.** Formación de la especie peroxo (1) y reacción de desulfuración (2)



Te *et al.* [18] evaluaron el ácido fórmico y diferentes catalizadores del tipo polioxometalato en la desulfuración de dibenzotiofenos en una mezcla modelo de diésel. Los autores reportan que los sistemas fosfotúngstico/ $H_2O_2$  resultaron más activos que sus homólogos fosfomolibdico/ $H_2O_2$ . Del mismo modo, encontraron que la reactividad sobre el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT disminuye al incrementar el número de sustituyentes metilo cuando se emplea el sistema fosfotúngstico/ $H_2O_2$ , mientras que con el ácido fórmico/ $H_2O_2$  se aprecia una tendencia inversa. Los autores proponen que este hecho puede ser explicado debido a que la molécula  $(PO_4[WO(\mu O_2)(O_2)_2]^{3-}_4)$  al ser grande y rígida, presenta problemas estéricos al interactuar con las cadenas alquílicas del DBT. Caso contrario a lo que observaron para la especie peroxiácido, formado entre el ácido fórmico y el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), la cual al ser una molécula más pequeña, reaccionaba mejor con el compuesto azufrado.

**5.2.3.3 Desulfuración oxidativa con líquidos iónicos.** Los líquidos iónicos (IL) son sales orgánicas con una temperatura de fusión baja, cercana a los 100 °C. Están formados por un catión, generalmente un aromático o heterociclo con átomos de nitrógeno o fósforo, y un anión constituido por distintos elementos químicos como fósforo, flúor, boro, azufre, oxígeno, carbono, antimonio, entre otros. La mayoría de los líquidos iónicos presentan estabilidad térmica y química, y han sido utilizados en procesos de separación, catálisis, electroquímica, etc. La selección apropiada de sus iones constituyentes permite modular diversas propiedades de los líquidos iónicos. Así, es posible diseñar un IL en particular para emplearse en determinadas aplicaciones [19]. En la Figura 1 se observan distintos tipos de ILs formados por los cationes 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim]), N-butilpiridinio ([bpy]) y 1-Butil-2,3-dimetilimidazolio ([bmmim]), y los aniones  $\text{BF}_4^-$  (tetrafluoroborato),  $\text{NTf}_2^-$  (bis-(trifluorometilsulfonyl) imida) y  $\text{PF}_6^-$  (hexafluorofosfato).

**Figura 1.** IL tipo: [bmim] $\text{BF}_4^-$ , [bmim] $\text{NTf}_2^-$ , [bpy] $\text{BF}_4^-$ , [bmim] $\text{PF}_6^-$ , [bmmim] $\text{BF}_4^-$

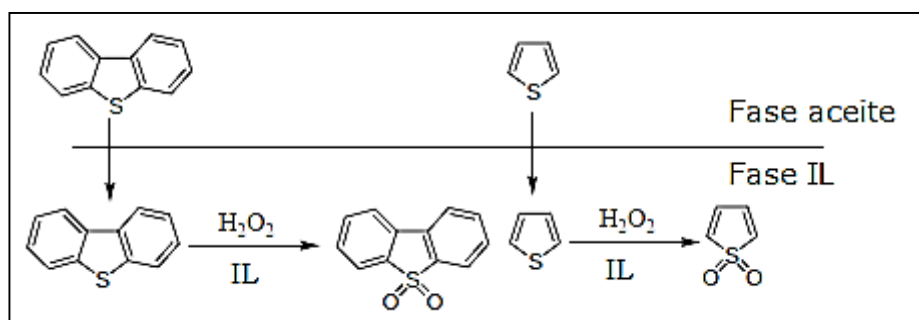


**Fuente:** [20]

El empleo de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno y combinaciones de un ILs ha resultado favorable en la desulfuración oxidativa, ya que éste último actúa como medio de reacción y extracción. Típicamente, la oxidación ocurre en la fase del IL como puede apreciarse en la Figura 2. Además, dada su afinidad con los compuestos organosulfurados facilita su separación del aceite. No obstante, de forma general se requiere la adición de un catalizador

para aumentar la actividad hacia la desulfuración oxidativa [21]. Entre los principales catalizadores estudiados se encuentra el ácido acético, fórmico y los polioxometalatos [30, 48, 45].

**Figura 2.** Desulfuración oxidativa con IL



**Fuente:** [22]

Liang *et al.* [21] estudiaron la desulfuración oxidativa del tiofeno en una mezcla modelo de diésel, utilizando una serie de combinaciones de peróxido de hidrógeno, ácido acético y el líquido iónico [Otbim]CH<sub>3</sub>COO. Para la mezcla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-diésel en ausencia del IL, se obtuvo una disminución del 32,6% del azufre. La mezcla IL-diésel en ausencia de oxidante, permitió la remoción de un 59,9% y para el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-diésel-ILs, se alcanzó una reducción de S del 87,5%. Los investigadores concluyen que la utilización del IL en conjunto con el oxidante es clave para la obtención de una buena desulfuración, destacando el rol de la especie COO<sup>-</sup>.

Gui *et al.* [23] investigaron la desulfuración oxidativa de un diésel con dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotifeno (4,6-DMDBT), empleando una serie de líquidos iónicos ácidos (TSILs), con grupos -COOH en los cationes. El contenido de azufre en la mezcla se pudo reducir de 0,038% p/p (380 ppm) a 0,0012% p/p (12,54 ppm). Al estudiar distintos tipos de IL ácidos, se concluyó que entre más fuerte es la acidez del IL, mayor es la producción de los grupos peroxiácidos (RCOOH) y mayor es el rendimiento de la reacción.

**5.2.3.4 Extracción con solventes.** Durante la reacción ODS están presentes dos fases, una acuosa la cual contiene el agente oxidante y el catalizador, y una orgánica correspondiente al aceite (modelo y real). Una vez llevada a cabo la oxidación de la molécula azufrada y realizada la separación de estas dos fases, puede ser requerida una etapa de extracción empleando un solvente específico para separar el compuesto oxidado alojado en la fase orgánica u acuosa.

En el caso de compuestos con un solo heteroátomo (S) como el DBT, esta etapa de extracción con solventes como el etanol es necesaria puesto que el producto oxidado del DBT que permanece en la fase orgánica, tiene alta afinidad por este alcohol y por consiguiente es posible extraerlo. Mientras que para moléculas con dos heteroátomos (N y S) como el benzotiazol, el producto oxidado queda en la fase acuosa razón por la cual no es necesaria esta etapa de extracción.

Teniendo en cuenta que la extracción con solventes, consiste en la separación de uno o más componentes de una mezcla líquida por contacto con un líquido insoluble, es importante realizar una selección conveniente de dicho solvente [10]. Entre los principales solventes utilizados para la separación de este tipo de muestras se encuentra el metanol, etanol, acetonitrilo, acetona, polietilenglicol y los líquidos iónicos tales como cloroaluminato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, entre otros [14].

### **5.3 CARGA MODELO DEL ACEITE PIROLÍTICO**

El aceite pirolítico es una mezcla compleja de diferentes compuestos aromáticos, olefinas e iso-alcanos en una proporción cercana al 45, 22 y 15% vol., respectivamente [24]. Benceno (2,3% p/p), tolueno (15,7% p/p), xileno (17,8% p/p) y D, L- limoneno (6,9% p/p) son los mayores constituyentes aromáticos del aceite pirolítico. Los compuestos organosulfurados más abundantes encontrados en este aceite son el tiofeno (TF – 0,13% p/p), derivados tiofeno (0,35% p/p), benzotiazol (BTZ – 0,24% p/p), dibenzotiofeno y derivados (DBT - 0,05 % p/p) con un rango de S de 0,129 a 0,87% p/p (ver Tabla 2). La proporción

de estos compuestos depende fundamentalmente de la composición de los neumáticos y de las condiciones de la reacción de pirólisis.

**Tabla 2.** Compuestos organosulfurados en el aceite pirolítico

Azufre en llanta (%)	Azufre inicial en aceite		Compuestos azufrados	Referencia
	Ppm	%p/p		
No específica	8800	0,87	Benzotiofeno, tiofeno, dibenzotiofeno	[15]
1,00	1223	0,13	Trimetildibenzotiofeno (549 ppm), dimetildibenzotiofeno (490 ppm), etildibenzotiofeno (143 ppm), dibenzotiofeno (41 ppm)	[25]
1,40	3800	0,38	Benzotiazol, benzotiofenos y derivados de tiofeno	[26]
1,20	4914	0,52	Benzotiazol (0,24% wt), dimetiltiofeno (0,18% wt), metiltiofeno (0,17% wt), tiofeno (0,13% wt), dimetilbenzotiofeno(0,05% wt)	[27]
1,20	3780	0,40	2-metiltiofeno, 3-metiltiofeno, 2-etiltiofeno, 2,5-dimetiltiofeno, 2,4-dimetiltiofeno, 2,3 dimetiltiofeno, 3-etiltiofeno, 2-isopropiltiofeno, 2-tert-butiltiofeno y benzotiazol	[24]
No específica	7938	0,84	Benzotiofeno, dibenzotiofeno, tiofeno	[28]

La gran cantidad de componentes presentes en el aceite hace necesario la utilización de una mezcla modelo con los compuestos más representativos. En la revisión bibliográfica realizada, se encontró que la mezcla modelo utilizada comúnmente consta de un solvente orgánico y los compuestos azufrados predominantes en el aceite que se quiere estudiar. Entre los solventes más

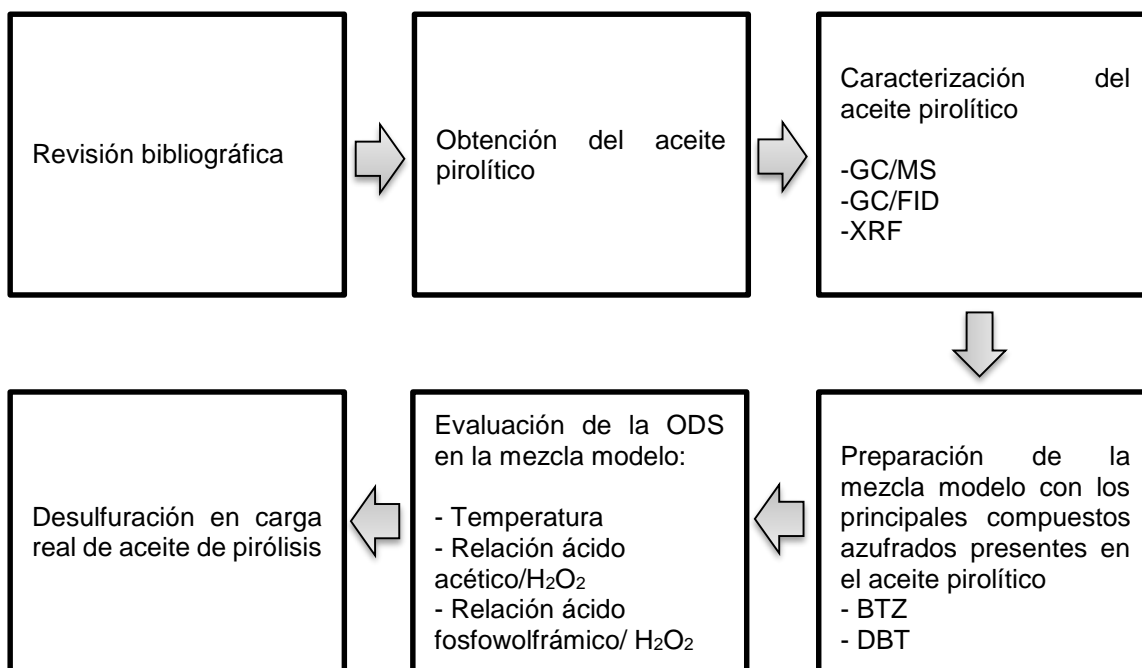
utilizados para cargas diésel y de pirólisis se encuentra el tolueno, n-octano, y otros que se resumen en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Propiedades de solventes

<b>Compuesto</b>	<b>Viscosidad dinámica (cP)</b>	<b>Pto. Ebullición (° C)</b>
<b>n-dodecano</b>	1,3	216,3
<b>n-octano</b>	0,5	125,7
<b>Tolueno</b>	0,6	111
<b>n-hexadecano</b>	3,0	287
<b>Aceite pirolítico</b>	3,6	-
<b>Aceite diésel</b>	3,6	Inicial 178 y final= 390

Esta tabla resume propiedades físicas de los solventes como viscosidad y punto de ebullición. Muchos investigadores han optado por la utilización del tolueno, dada la alta solubilidad de los compuestos azufrados en este y su relativo bajo costo [29].

## 6. METODOLOGÍA



### 6.1 OBTENCIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO A PARTIR DE LLANTAS USADAS

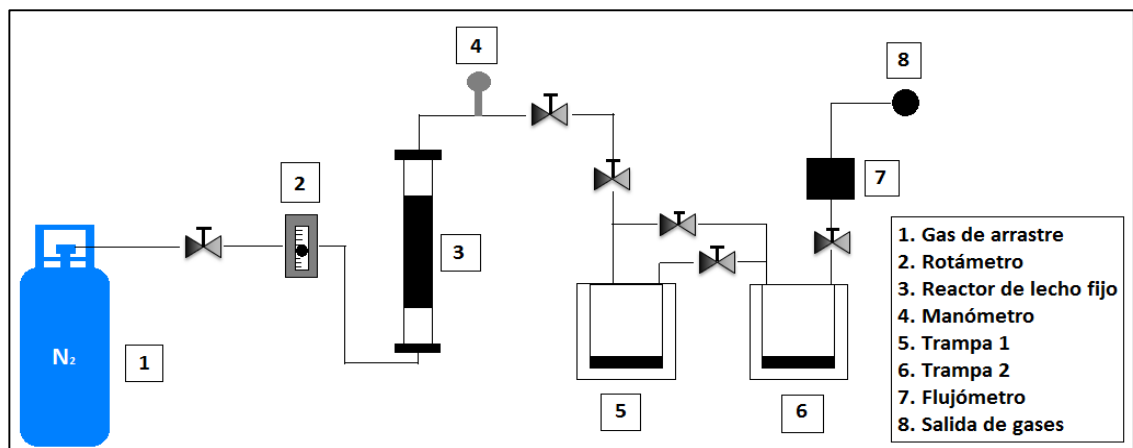
**6.1.1 Materia prima.** La materia prima para la reacción de pirólisis es proveniente de llantas trituradas utilizadas en el mantenimiento de canchas sintéticas. Una muestra de este material se tamizó hasta llegar a un tamaño de partícula menor a 1 milímetro. La caracterización elemental CHNS-O se realizó empleando un analizador tipo LECO modelo TruSpec Micro mediante la normativa ASTM D-5373-08 (ver Anexo 1).

El análisis próximo se llevó a cabo mediante termogravimetría con el propósito de determinar la fracción volátil, carbón fijo y cenizas del aceite. El equipo utilizado fue una balanza termogravimétrica TGA 2050 – TA Instruments, mediante la normativa ASTM D-7582 (ver Anexo 2).

El análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) se utilizó para identificar el azufre y otros elementos presentes en el neumático. El equipo empleado fue un espectrómetro secuencial de XRF de longitud de onda dispersa 4 KW marca BRUKER modelo S8 TIGER.

**6.1.2 Montaje de pirólisis térmica.** Para la obtención del aceite pirolítico, se utilizó un reactor marca CARS QUÍMICA (ver Figura 3), el cual consta de un tubo en acero inoxidable AISI 316L, de 54 cm de altura, de diámetro interno y externo 3,5 y 3,9 cm, respectivamente. El reactor es calentado en un horno tubular, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 233 mL/min. El sistema de reacción consta de un lecho fijo soportado en lana de cuarzo, sobre el que se deposita la llanta pulverizada (<1 mm) de aproximadamente 20 cm de altura. Los gases productos de la reacción de pirólisis son arrastrados al sistema de enfriamiento, el cual cuenta con dos trampas para recuperar los líquidos, mientras los gases no condensables son arrastrados hasta la salida.

**Figura 3.** Montaje de pirólisis térmica



**6.1.3 Pirólisis térmica.** Con el objetivo de determinar las características del producto líquido derivado del proceso de pirólisis y evaluar la desulfuración en la carga real, se llevaron a cabo 8 reacciones iguales bajo las condiciones descritas anteriormente, para obtener 140 gramos de aceite pirolítico. Las condiciones fueron seleccionadas de acuerdo a trabajos previos del proyecto: Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos [30].

Los rendimientos de cada fracción (líquida, sólida y gas) se evaluaron mediante las siguientes relaciones:

1. Rendimiento de la fracción líquida:

$$\% RL = \frac{m_l}{m_t} * 100$$

2. Rendimiento de la fracción sólida:

$$\% RS = \frac{m_s}{m_t} * 100$$

3. Rendimiento de la fracción gaseosa:

$$\% RG = 100 - (\% RS + \%RL)$$

## 6.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO

Se realizó la caracterización física y química del aceite pirolítico, empleando:

- ✓ **Métodos físicos:** Viscosidad y densidad
- ✓ **Métodos químicos:** Fluorescencia de rayos x (XRF), cromatografía gaseosa acoplada a masas (GC/MS) y cromatografía gaseosa acoplada a un detector de ionización de llama (FID).

**6.2.1 Densidad.** La densidad de la fase ligera y pesada del aceite de pirólisis se midió por gravimetría, utilizando un picnómetro de 1 mL, y realizando una réplica para cada medición.

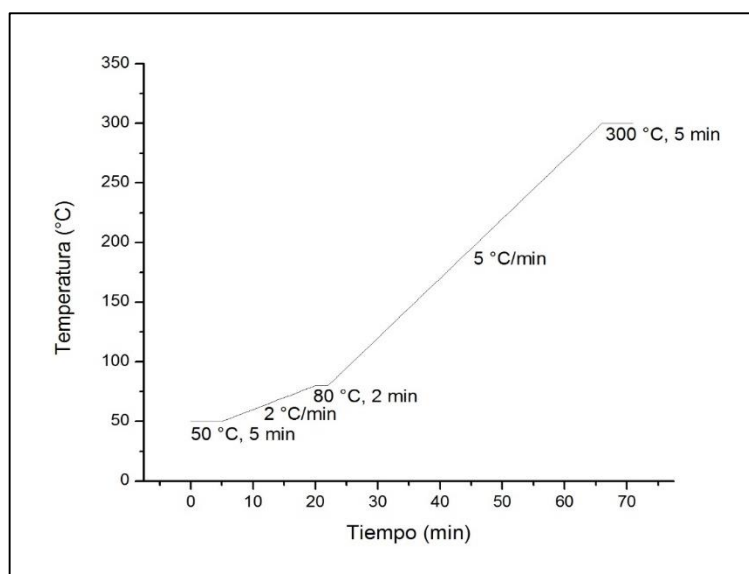
**6.2.2 Viscosidad.** La viscosidad de la fase ligera se evaluó con un viscosímetro Brookfield. Se empleó 15 mL de muestra para el análisis.

**6.2.3 Fluorescencia de rayos x (XRF).** Se determinó el contenido de azufre en la fase liviana y pesada del aceite de pirólisis, usando un espectrómetro secuencial de XRF de longitud de onda dispersa 4 KW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Se utilizó el método PETRO-QUANT2 y un detector de centello para elementos pesados y flujo para elementos livianos.

**6.2.4 Cromatografía de gases GC/MS y GC/FID.** En la identificación de los compuestos azufrados presentes en las dos fases del aceite de pirólisis se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS) marca AGILENT TECHNOLOGIES 7890A, con una columna HP-5 ms de dimensiones 30 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ . Para la cuantificación, se utilizó un cromatógrafo de gases marca AGILENT TECHNOLOGIES 7890A, con una columna HP-5 de dimensiones 30 m x 320  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$  y un detector de ionización de llama (FID).

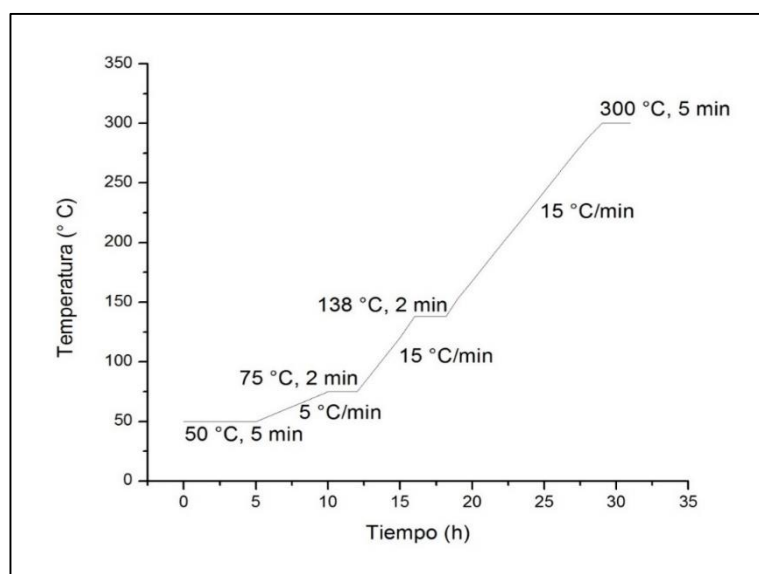
El programa de temperatura para la identificación y cuantificación de los compuestos organosulfurados presentes en el aceite pirolítico, se esquematiza en la Figura 4.

**Figura 4.** Rampa de calentamiento del aceite de pirólisis para la cromatografía de gases

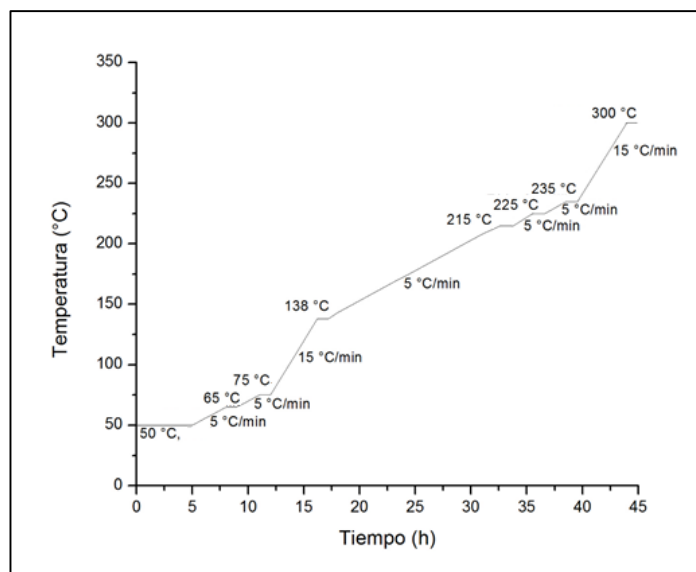


En el caso de las mezclas modelo BTZ y DBT, cuya preparación será descrita más adelante, los análisis son más cortos respecto al aceite real, ya que los tiempos de retención de los compuestos organosulfurados son menores. Las rampas de calentamiento empleadas para la cuantificación del azufre removido, se representan en las Figuras 5 y 6.

**Figura 5.** Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando BTZ para la cromatografía de gases



**Figura 6.** Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando DBT para la cromatografía de gases



Para el análisis cromatográfico se construyeron curvas de calibración con los patrones dibenzotiofeno (pureza >98%, Alfa Aesar) y benzotiazol (pureza >97%, Alfa Aesar), usando como estándar interno hexadecano (pureza >99%, Alfa Aesar). La actividad catalítica se expresa como el porcentaje de remoción de azufre mediante la relación entre las diferencias de concentración inicial y final, respecto a la concentración inicial:

$$\% \text{ remoción de azufre} = \frac{\text{Azufre inicial} - \text{Azufre final}}{\text{Azufre inicial}} * 100$$

### 6.3 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA MODELO

Se prepararon dos mezclas modelo: una para representar el compuesto azufrado más abundante encontrado en el aceite pirolítico objeto de este estudio (BTZ) y otra para simular uno de los compuestos azufrados comúnmente hallados en el aceite pirolítico (DBT).

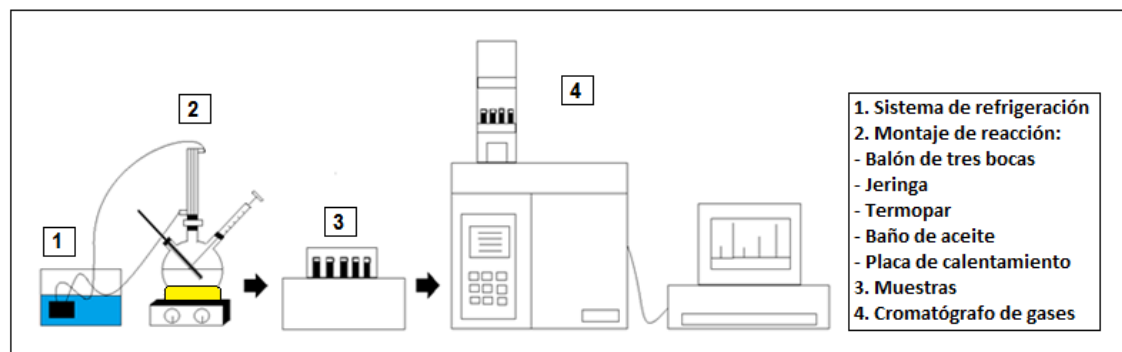
**6.3.1 Mezcla modelo del aceite pirolítico – BTZ.** La mezcla modelo del aceite de pirólisis se preparó usando tolueno como solvente y benzotiazol como soluto. Como se mencionó en párrafos anteriores, la elección del tolueno frente a otros solventes se justifica en términos de la alta solubilidad del soluto en este compuesto, así como su relativo bajo costo. La composición de la mezcla modelo utilizada fue la siguiente: tolueno 99,34% p/p y benzotiazol 0,66% p/p.

**6.3.2 Mezcla modelo del aceite pirolítico – DBT.** El dibenzotiofeno es un compuesto organosulfurado comúnmente encontrado en el aceite pirolítico, por lo cual se utilizó la misma concentración de azufre de la mezcla BTZ: tolueno 99,34% p/p y dibenzotiofeno 0,66% p/p.

#### **6.4 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA EN LA MEZCLA MODELO**

Para la evaluación de la reacción de ODS se utilizó un reactor tipo *batch* como el que se muestra en la Figura 7. Este sistema de reacción consta de un balón de tres bocas, provisto de un sistema de refrigeración, una jeringa para la toma de alícuotas y un termopar para el control de la temperatura. La remoción del azufre durante la reacción fue monitoreada por cromatografía gaseosa. Para ello se tomó una alícuota de la fase orgánica (1 mL) cada 60 minutos por cinco horas.

**Figura 7.** Montaje del experimento de desulfuración oxidativa



Para las reacciones empleando las mezclas modelo se utilizó una masa constante equivalente a 20 gramos. Mientras las variables más críticas en la desulfuración, acorde a la revisión bibliográfica, y por tanto las seleccionadas para el estudio paramétrico son: cantidad de oxidante, temperatura y relación molar catalizador/oxidante.

**6.4.1 Desulfuración oxidativa sin catalizador.** En la primera etapa del estudio ODS se evaluó el efecto del agente oxidante en ausencia del catalizador. Para ello, se llevó a cabo la oxidación de las mezclas modelo usando únicamente peróxido de hidrógeno (30% v/v), en relaciones volumétricas oxidante/carga de 0,2, 0,4, 0,6 y 0,8. Se utilizó un baño ultrasónico para el calentamiento y agitación de la mezcla, a una temperatura constante de 60 °C.

**6.4.2 Efecto de la relación volumétrica oxidante/carga utilizando como catalizador ácido acético.** La cantidad de oxidante se determinó variando la relación volumétrica oxidante/carga en proporciones de 0,06, 0,12, 0,3, 0,5, 0,8 y 1. De acuerdo a Dusadee *et al.* [26] es necesario emplear una relación volumétrica oxidante/carga >30% para garantizar la oxidación del compuesto azufrado. Así mismo, otros autores reportan relaciones de oxidante/carga del 30, 50 y 100% [15][31][18]. Por esta razón, se estudiaron cantidades por encima y por debajo de estos valores de referencia. Los parámetros relación molar ácido acético/oxidante= 1, temperatura 60 °C y tiempo de reacción 5 horas permanecieron constantes, sin agitación.

**6.4.3 Efecto de la temperatura y relación molar catalizador/oxidante.** La temperatura de reacción se varió en tres niveles 60, 75 y 90 °C, debido a que la oxidación es insuficiente por debajo de 60 °C, mientras que por encima de 90 °C se pueden presentar reacciones secundarias como la oxidación del combustible a aldehídos, alcoholes, éteres y otras especies, dando lugar a compuestos que bajan la calidad del carburante [10]. El efecto de la relación molar ácido acético/oxidante se estudió en tres niveles 0,5, 1 y 1,5. Un punto por encima y por debajo de la estequiometría (1:1). Con el objetivo de comparar el efecto del

ácido acético y fosfowolfrámico se evaluó una relación másica equivalente, en términos de una relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante de 0,005, 0,01 y 0,015.

#### 6.4.3.1 Efecto de la temperatura y relación molar ácido acético/oxidante.

Una vez estudiado el efecto del contenido de oxidante en la mezcla modelo, se procedió a evaluar el efecto de la temperatura y relación molar ácido acético/oxidante (ver Tabla 4).

**Tabla 4.** Condiciones de reacción para la mezcla modelo de aceite pirolítico BTZ y DBT catalizada con ácido acético

Temperatura (°C)	60 °C			75 °C			90 °C		
Relación molar ácido acético/oxidante	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5	0,5	1	1,5

Se usó una relación volumétrica carga/oxidante= 30%, tiempo de reacción de 5 horas sin agitación. Se llevó a cabo un total de 9 reacciones, con sus respectivas réplicas.

**6.4.3.2 Efecto de la temperatura y la relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante.** Se estudió el efecto de la temperatura y relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante (ver Tabla 5) en la desulfuración de la mezcla modelo, bajo las condiciones descritas en el numeral anterior.

**Tabla 5.** Condiciones de reacción para la mezcla modelo de aceite pirolítico BTZ y DBT catalizada con ácido fosfowolfrámico

Temperatura (°C)	60 °C			75 °C			90 °C		
Relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante	0,015	0,01	0,015	0,015	0,01	0,015	0,015	0,01	0,015

## **6.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

Se caracterizaron los productos obtenidos en la ODS de las mezclas modelo, presentes tanto en la fase orgánica como en la acuosa, mediante espectrometría de masas con trampa iónica. El equipo utilizado fue un espectrómetro Bruker Amazon (Bruker Daltonics, Billerica, MA) con una interfase por electronebulización (ESI) y una trampa iónica cuadrupolar hiperbólica (QIT) y analizador HCT.

Adicionalmente, se analizó la fase orgánica después de reacción mediante cromatografía gaseosa acoplada a masas, con el objetivo de identificar los productos oxidados en la mezcla modelo. El equipo utilizado para tal fin fue un cromatógrafo de gases marca Agilent technologies 7890A.

## **6.6 REÚSO DE LOS CATALIZADORES EN LA REMOCIÓN DE BTZ Y DBT**

Se realizó un estudio preliminar sobre el posible reúso de las fases acuosas peroxiácido y polioxoperoxo, en un nuevo ciclo de eliminación de azufre. En este sentido, se llevó a cabo la reacción para la fase acuosa peroxiácido a una temperatura de 60 °C, relación molar ácido acético/oxidante= 1,5 y tiempo de reacción de 5 horas. Mientras para la fase polioxoperoxo se usó una temperatura de 60 ° C, relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante= 0,015, en un lapso de 5 horas. La relación catalizador/oxidante para el reúso se tomó en base a la mayor recuperación de la fase acuosa.

## **6.7 DESULFURACIÓN EN CARGA REAL DE ACEITE DE PIRÓLISIS**

La remoción del azufre presente en una carga real de aceite pirolítico es el objetivo último de este trabajo. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, debido a la complejidad de este aceite de pirólisis, se utilizaron mezclas modelo. Bajo este criterio, se utilizaron las mejores condiciones de reacción encontradas

con las mezclas modelo, empleando los catalizadores ácido acético y fosfowolfrámico. Para ambos sistemas catalíticos, las reacciones se llevaron a cabo a 75 °C durante 5 horas, pero en el caso del peroxiácido se empleó una relación molar ácido acético/oxidante= 1,5 y con el polioxoperoxo una relación ácido fosfowolfrámico/oxidante= 1.

## 7. RESULTADOS

### 7.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La llanta triturada usada en el presente trabajo, constituye la materia prima para la obtención del aceite pirolítico. Por tal motivo, se detalla una completa caracterización en términos de su composición elemental, empleando técnicas como análisis CHNS-O y análisis próximo, reportados por Acosta *et al.* [30] y fluorescencia de rayos X (XRF).

**7.1.1 Análisis elemental CHNS-O.** Los resultados del análisis elemental CHNS-O de la llanta triturada (<1 mm) son presentados en la Tabla 6. Dicha muestra fue proporcionada por el grupo de investigación INTERFASE y es utilizada en el mantenimiento de canchas sintéticas.

**Tabla 6.** Análisis CHNS-O de la llanta usada en comparación con la literatura

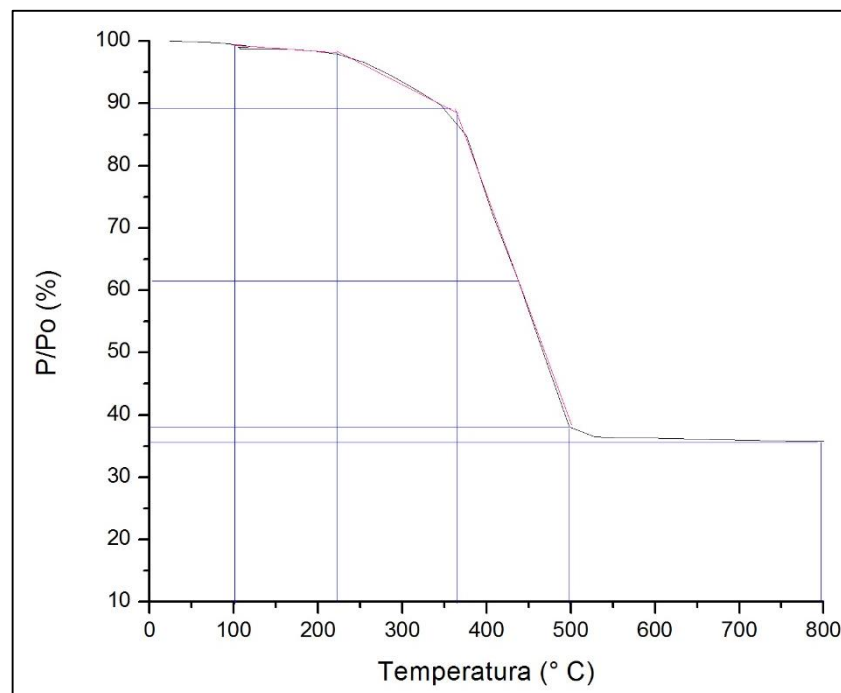
Elemento	Este trabajo (% p/p)	Tractor (% p/p)	Motocicleta (% p/p)	Transporte público (% p/p)
<b>C</b>	86,0	83,2	75,5	83,9
<b>H</b>	7,6	7,7	6,8	6,8
<b>N</b>	1,7	1,5	0,8	0,8
<b>S</b>	1,6	1,4	1,4	0,9
<b>O</b>	3,2	6,2	15,5	3,4

**Fuente:** [5]

Como puede apreciarse en la Tabla 6, la comparación de los porcentajes de CHNS-O obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura científica según la aplicación: Tractor, motocicleta o transporte público, sugieren que el neumático suministrado corresponde a una llanta tipo tractor.

**7.1.2 Análisis termogravimétrico.** El perfil de variación de la masa en función de la temperatura para el análisis próximo de la llanta triturada, se presenta en la Figura 8. La muestra bajo una atmósfera de nitrógeno y calentamiento a una rampa de 2 °C/min hasta 800 °C, muestra tres eventos térmicos: uno situado entre 100 - 220 °C, relacionado con una pérdida del 3% en masa, un segundo entre 220 – 370 °C del orden del 8% y un tercero entre 370 - 500 °C correspondiente a un 51%. En este sentido, se resalta el trabajo de Miranda *et al.* [32], quienes relacionan dichas pérdidas con la volatilización de algunos plastificantes para la primera etapa, la descomposición del caucho natural (NR) y caucho sintético (BR) en la segunda y la descomposición de la mezcla caucho natural – estireno butadieno (NR – SBR) en la tercera etapa.

**Figura 8.** Análisis termogravimétrico (TGA) de la llanta usada bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 2 °C/min.



Los resultados globales del análisis próximo, resumidos en la Tabla 7, sugieren un alto contenido de materia volátil y un bajo porcentaje de cenizas, lo cual resulta útil acorde con la aplicación de la llanta prevista.

**Tabla 7.** Análisis próximo de la llanta usada en comparación con la literatura

Análisis próximo	Este trabajo	Tractor	Motocicleta	Transporte público
<b>Volátiles (% p/p)</b>	66,2	66,6	58,0	65,2
<b>Ceniza (% p/p)</b>	6,2	5,5	20,6	4,5
<b>Carbón fijo (% p/p)</b>	27,6	27,9	21,4	30,3

**Fuente:** [5]

Adicionalmente, comparando estos resultados con los reportados en la literatura, se confirma que la llanta utilizada es de tipo tractor en concordancia con el análisis elemental CHNS-O.

**7.1.3 Análisis de fluorescencia de rayos X (XRF).** El análisis elemental mediante XRF (ver Tabla 8) indica la presencia de zinc, azufre y silicio, en concentraciones mayor-igual al 0,7%. No obstante, debido a que el método XRF utilizado es semi-cuantitativo, el %p/p encontrado para estos elementos constituye únicamente una estimación.

**Tabla 8.** Análisis XRF de la llanta usada

Elemento	Análisis XRF						
	Zn	S	Si	Al	Ca	Cl	Matriz C,H
<b>% p/p</b>	1,1	0,7	0,7	0,1	0,1	0,02	97,2

A pesar de que estos porcentajes no pueden ser utilizados de forma cuantitativa, si permiten confirmar la presencia de dichos elementos, los cuales son adicionados durante el proceso de vulcanización, para mejorar las propiedades mecánicas de la llanta. En este sentido, el valor nominal del azufre presente en la llanta, será relacionado con el obtenido en el análisis elemental del neumático (sección 7.1.1).

## **7.2 PIRÓLISIS TÉRMICA**

El proceso de pirólisis térmica se realizó con el fin de obtener el aceite necesario para llevar a cabo la presente investigación. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: temperatura 466 °C, flujo (N<sub>2</sub>) 233 mL/min, presión atmosférica, tiempo de reacción 2 horas, en un lecho de 20 cm equivalente a 67 gramos de llanta. El criterio de selección de estas condiciones, se basa en estudios anteriores desarrollados en el grupo de investigación INTERFASE [30].

Para la obtención de 140 gramos de aceite, se realizaron 8 experimentos, empleando 67 gramos de llanta en cada reacción. En la Tabla 9 se presentan los rendimientos de la fracción líquida, sólida y gaseosa durante estas pruebas. El producto líquido de la pirólisis consta de dos fracciones: una liviana (menos densa) y una pesada (más densa). Estas dos fases se separaron mediante decantación, obteniéndose así un volumen correspondiente al 90% para la fracción superior y un 10% para la fase inferior del total de líquido recolectado.

**Tabla 9.** Rendimiento de la fracción líquida, sólida y gaseosa de la llanta usada en el proceso de pirólisis.

Prueba	Líquido		Sólido		Gas	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	18,6	27,8	43,4	64,9	4,9	7,3
2	16,2	24,2	42,3	63,2	8,4	12,6
3	18,1	27,1	40,7	60,8	8,1	12,1
4	17,9	26,7	41,7	62,3	7,3	10,9
5	19,1	28,6	41,3	61,7	6,5	9,7
6	19,1	28,6	37,7	56,3	10,1	15,1
7	15,2	22,8	42,3	63,2	9,4	14,1
8	17,5	26,1	43,7	65,4	5,7	8,6

De los resultados anteriores se puede inferir que la fracción sólida, bajo las condiciones de reacción utilizadas, es la más abundante, seguida de la líquida y gaseosa. En la Tabla 10 se resumen las temperaturas de degradación de los principales componentes de la llanta según las referencias [51] y [52].

**Tabla 10.** Temperatura de degradación de los principales componentes de la llanta

NR			SBR			BR			Ref.
I (°C)	M (°C)	F (°C)	I (°C)	M (°C)	F (°C)	I (°C)	M (°C)	F (°C)	
300	377	475	300	444	490	340	465	500	[33]
280	378	460	300	458	500	340	468	510	[34]

I: Inicial, M: Máximo, F: Final

Luego, la alta proporción del producto sólido se relaciona con la reacción incompleta de la llanta, ya que los diferentes componentes del neumático tales como NR, SBR y BR a la temperatura de pirólisis (466 °C), no se han descompuesto en su totalidad (ver Tabla 10).

### 7.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE PIROLÍTICO

En la caracterización del aceite pirolítico se evaluaron propiedades como la densidad, viscosidad y contenido de azufre (XRF). Además se identificaron y cuantificaron los principales compuestos azufrados presentes en el aceite, mediante cromatografía gaseosa GC/MS y GC/FID.

**7.3.1 Densidad.** Se determinó la densidad de las fases pesada y liviana del aceite por duplicado, utilizando un picnómetro de 1 mL. Comparando los valores obtenidos en este trabajo con los de la literatura [23, 53, 54], se concluye que existen similitudes respecto a otros aceites pirolíticos preparados bajo diferentes condiciones de reacción (ver Tabla 11). De acuerdo a lo anterior es posible deducir que modificaciones en los parámetros de reacción como temperatura, cantidad de llanta y tiempo de pirólisis no conllevan a un cambio significativo en la densidad del aceite.

**Tabla 11.** Densidad del aceite de pirolisis

Prueba	Condiciones de operación			Aceite de pirólisis	
	Temperatura (°C)	Cantidad de llanta (kg)	Tiempo de reacción	Fase liviana (g/mL)	Fase pesada (g/mL)
<b>1</b>	466	0,067	2 h	0,88	1,02
<b>2</b>	466	0,067	2 h	0,88	1,02
<b>Ref. [9]</b>	950	1015	12-14 h	0,91	N/E
<b>Ref. [35]</b>	400	0,010	1 h 20 min	0,83	N/E
<b>Ref. [36]</b>	650	0,01	2 h 30 min	0,92	N/E

\*N/E: No especifica

De acuerdo a William *et al.* [9] la composición química, densidad, viscosidad y poder calorífico del aceite diésel, es similar al de la fase liviana del aceite pirolítico. No obstante, para la fase pesada no se encontraron reportes (ver Tabla 12).

**Tabla 12.** Propiedades del aceite de pirólisis y diésel

Propiedad	Aceite pirolítico fase liviana	Diésel comercial
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,91	0,8-0,9
Viscosidad (cs)	2,38	1,3-4,3
Poder calorífico (MJ/Kg)	42,1	46,0-44,8
Hidrógeno (% p/p)	9,4	12,4-12,6
Nitrógeno (% p/p)	0,45	<1
Carbono (% p/p)	88	85,5-87,1
Azufre (% p/p)	1,45	0,2-1,4

**Fuente:** [9]

La información disponible en la literatura científica sobre la fase inferior es muy limitada, debido probablemente a la poca cantidad de muestra obtenida durante la pirólisis condicionando su adecuada caracterización. Del mismo modo, en el presente trabajo el volumen recolectado de esta fracción es muy pequeño y por ende la investigación se enfocó hacia la ODS de la fase liviana del aceite pirolítico.

**7.3.2 Viscosidad.** La viscosidad de la fase liviana del aceite pirolítico fue determinada empleando un viscosímetro Brookfield. En la Tabla 13 se compara el valor encontrado con los reportados en la literatura.

**Tabla 13.** Viscosidad del aceite pirolítico

Prueba	Condiciones de operación			Aceite de pirólisis
	Temperatura (°C)	Cantidad de llanta (kg)	Tiempo de reacción	Fase Liviana (cs)
1	466	0,067	2 h	2,20
Ref. [9]	950	1015	12-14 h	2,38
Ref. [35]	400	10	1 h 20 min	2,58
Ref. [36]	650	1	2 h 30 min	2,10

\*N/E: No especifica

Puede apreciarse de forma general, que la viscosidad encontrada es similar a la de otros aceites pirolíticos, lo que igualmente permite inferir que la variación de las condiciones de operación del proceso de pirólisis no representa un cambio significativo en esta propiedad. Para la fase pesada del aceite de pirólisis no fue posible realizar el análisis, ya que no se disponía de la cantidad suficiente para realizar el ensayo.

**7.3.3 Contenido de azufre (XRF).** Las fracciones pesada y liviana del aceite se analizaron por duplicado mediante XRF, con el fin de determinar el contenido de azufre presente en ambas fases, como se presenta en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Contenido de azufre (porcentaje en peso) en la fracción pesada y liviana del aceite de pirólisis

Prueba	Fase liviana %p/p S	Fase pesada %p/p S	Temperatura (°C)	Tipo llanta	Azufre llanta
1	0,66	0,80	466	Tractor	1,6
2	0,62	0,54	466	Tractor	1,6
Ref. [37]	1,3	N/E	500	Carro	1,7
Ref. [6]	1,35	N/E	650	Carro	1,35
Ref. [38]	1,25	N/E	475	Moto	N/E

\*N/E: No especifica.

Como puede apreciarse en la Tabla 14, el porcentaje en peso de azufre varía de forma significativa para la fracción inferior, debido probablemente al error asociado con la poca cantidad de muestra disponible para la prueba.

Para la fase liviana, comparando las concentraciones de azufre con las de la literatura consultada, se observa que el contenido de azufre en el aceite varía en función del tipo de llanta, es decir, de acuerdo con la aplicación de la misma ya que sus propiedades mecánicas son modificadas mediante la adición de este elemento.

Por otra parte, de forma general se asume que al aumentar la temperatura de pirólisis se favorece el craqueo de mercaptobenzotiazol a benzotiazol (BTZ). Laresgoiti *et al.* [29], reportan que un incremento en la temperatura de pirólisis de 300 a 400 °C conlleva a un aumento en el porcentaje de benzotiazol de 0,98 a 1,38% p/p en el aceite. Así mismo, López *et al.* [8], encuentran un incremento de la concentración de benzotiazol para el rango de temperaturas entre 425 a 500 °C.

**7.3.4 Identificación y cuantificación de los compuestos azufrados en el aceite pirolítico (Cromatografía gaseosa GC/MS y GC/FID).** Se realizó la identificación de los principales compuestos presentes en la fracción pesada y liviana del aceite de pirólisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. A partir de los cromatogramas presentados en el Anexo 11 y 12, se encontró que la fase superior es rica en compuestos orgánicos constituidos mayoritariamente por anillos aromáticos como benceno, tolueno y xileno (BTX), así como sus derivados alquílicos. Mientras la fase inferior, contiene principalmente compuestos heterocíclicos y oxigenados.

El benzotiazol (BTZ) y 2-metilbenzotiazol (2-MBTZ) son los compuestos organosulfurados más abundantes en la fracción liviana del aceite (Anexo 11). Estas moléculas tienen dos heteroátomos, azufre y nitrógeno, y es común encontrarlos en el aceite ya que durante el proceso de vulcanización se adiciona acelerantes tales como mercaptobenzotiazol, que durante la pirólisis dan lugar a la formación de los compuestos BTZ y 2-MBTZ. Otros autores han reportado resultados similares, destacando al benzotiazol como el compuesto mayoritario presente en las diferentes fracciones del aceite de pirólisis obtenido a partir de llantas usadas [5, 6, 47].

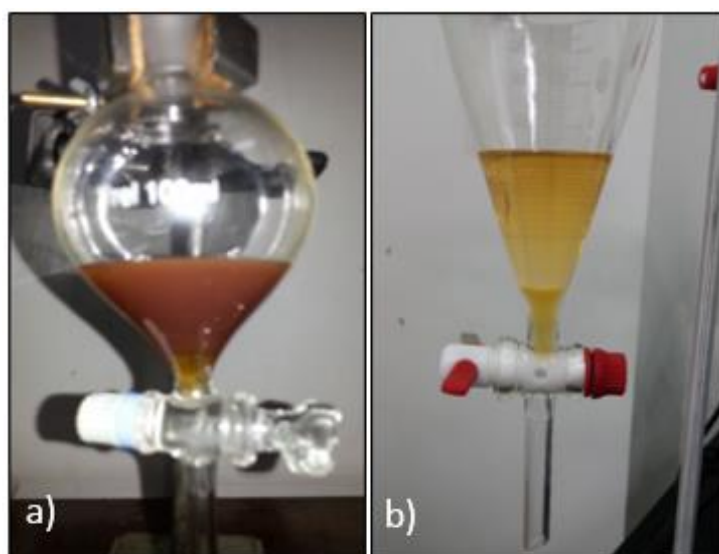
La presencia de benzotiazol en la fase liviana, fue corroborada por cromatografía gaseosa GC/FID. Se empleó un patrón de benzotiazol para la construcción de una curva de calibración, permitiendo establecer que la cantidad de azufre presente en el aceite corresponde al 0,67% p/p. De acuerdo a estos resultados, el valor de azufre encontrado por XRF (0,62 – 0,66% p/p) en la fracción liviana es similar al obtenido por GC/FID, confirmando la concentración de BTZ. Por otro lado, en la fracción pesada la especie más abundante que se halló en el aceite fue azufre elemental (ver Anexo 12).

## 7.4 MEZCLA MODELO

La fase liviana obtenida del proceso de pirólisis es el foco del presente trabajo, debido a que esta fracción presenta una composición similar a un combustible tipo diésel y por tanto tiene un mayor potencial industrial. No obstante, como esta fracción del aceite tiene una alta complejidad en términos de composición química, se decidió preparar una mezcla modelo como referencia para establecer las condiciones más adecuadas y llevar a cabo la reacción de desulfuración oxidativa. Basados en este criterio, se eligió como solvente el tolueno, dada su abundancia en el aceite, su precio y la alta solubilidad de los compuestos azufrados en él.

**7.4.1 Mezcla modelo para aceite pirolítico – BTZ.** El solvente utilizado fue tolueno y como principal compuesto azufrado se empleó benzotiazol, con una concentración de azufre similar al encontrado en el aceite real (tolueno 99,33% p/p + benzotiazol 0,67% p/p). Como se puede apreciar en la Figura 9, la mezcla modelo presenta la coloración amarilla del benzotiazol, frente al color marrón oscuro que muestra el aceite de pirólisis.

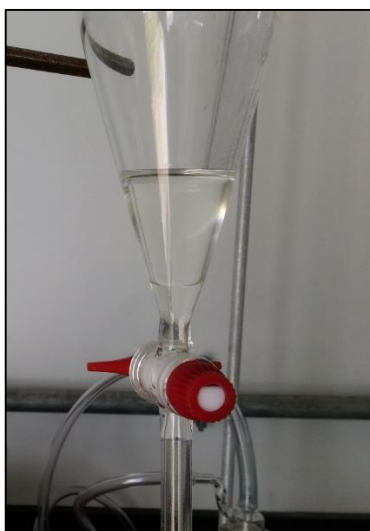
**Figura 9.** a) Aceite pirolítico y b) mezcla modelo aceite pirolítico-BTZ



La elección del benzotiazol frente al 2-metilbenzotiazol, se justifica en términos de la menor reactividad del primero, lo cual significa que el BTZ es más refractario en el proceso de desulfuración oxidativa y por ende se presume que si se logra oxidar este compuesto, también se oxidará el derivado alquílico de BTZ.

**7.4.2 Mezcla modelo para aceite pirolítico – DBT.** En la Figura 10 se observa la mezcla modelo para aceite de pirólisis empleando el dibenzotiofeno (DBT).

**Figura 10.** Mezcla modelo aceite pirolítico-DBT



El DBT fue utilizado ya que éste es uno de los compuestos organosulfurados más abundantes presentes en el aceite pirolítico, según diferentes autores [3-7]. Bajo este criterio, se preparó una mezcla utilizando como solvente tolueno y DBT (tolueno 99,33% p/p + dibenzotiofeno 0,67% p/p) con la misma concentración de azufre de la mezcla modelo anterior, para poder comparar la reactividad de ambos compuestos azufrados bajo las mismas condiciones de reacción.

## 7.5 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA EN LA MEZCLA MODELO

A partir de la revisión bibliográfica realizada, se determinó que las principales variables que influyen en el proceso de desulfuración oxidativa de un combustible son:

- Presencia de catalizador
- Relación volumétrica oxidante/carga
- Temperatura
- Relación molar catalizador/oxidante

**7.5.1 Desulfuración oxidativa sin catalizador.** Se realizaron cuatro pruebas de remoción de azufre en ausencia de catalizador, variando la relación oxidante/carga en 0,2, 0,4, 0,6, y 0,8 v/v a una temperatura de 60 °C. En la Tabla 15 se presenta el contenido de azufre en las mezclas modelo (BTZ y DBT) a diferentes tiempo de reacción, utilizando la relación oxidante/carga más alta, correspondiente a un 80% en volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabla 15.** Contenido de DBT y BTZ en ausencia de catalizador con una relación volumétrica oxidante/carga=0,8

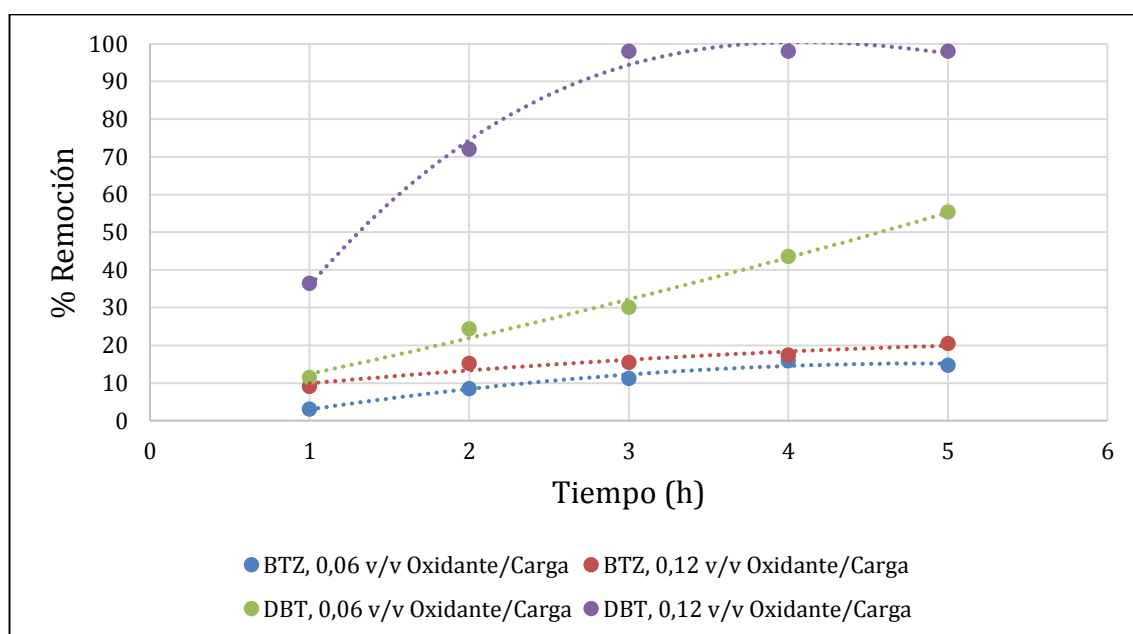
Relación volumétrica oxidante/carga=0,8		
Tiempo (h)	Contenido de azufre (% p/p)	
	DBT	BTZ
0	0,67	0,67
1	0,67	0,67
2	0,67	0,67
3	0,67	0,67
4	0,67	0,67
5	0,67	0,67

Puede apreciarse, en primer lugar que el contenido de azufre no varía en ambas mezclas modelo, es decir, no se observan cambios en la concentración de BTZ y DBT cuando se lleva a cabo la ODS en ausencia del catalizador, incluso a altos

contenidos de oxidante. Este resultado refleja la alta estabilidad de las moléculas azufradas hacia la oxidación y respalda la necesidad de utilizar un catalizador que favorezca la velocidad de la reacción y el potencial oxidativo del peróxido de hidrógeno. Resultados similares han sido discutidos por Collins *et al.* [39] en la desulfuración oxidativa del DBT, quienes reportan una actividad nula en ausencia del catalizador.

**7.5.2 Efecto de la relación volumétrica oxidante/carga utilizando ácido acético como catalizador.** En la Figura 11 se presenta el porcentaje de remoción de azufre a diferentes tiempos de reacción, variando la relación volumétrica oxidante/carga. Se observa que una relación carga/oxidante de 0,06 y 0,12%, no es suficiente para oxidar un 10% del benzotiazol. Mientras que el dibenzotiofeno es oxidado completamente después de tres horas de reacción, empleando una relación oxidante/carga de 0,12.

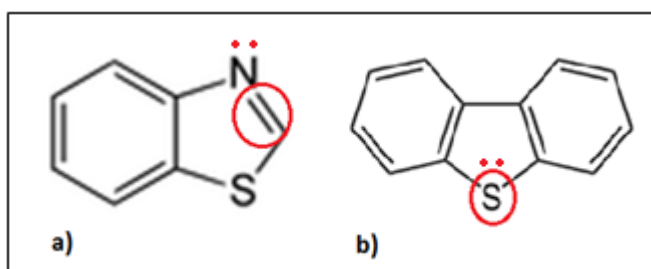
**Figura 11.** Efecto de 0,06 y 0,12 en volumen de carga/oxidante para la remoción de BTZ y DBT



Este resultado indica que la presencia de los dos heteroátomos N y S en el benzotiazol desfavorece la reactividad de la molécula, posiblemente por la

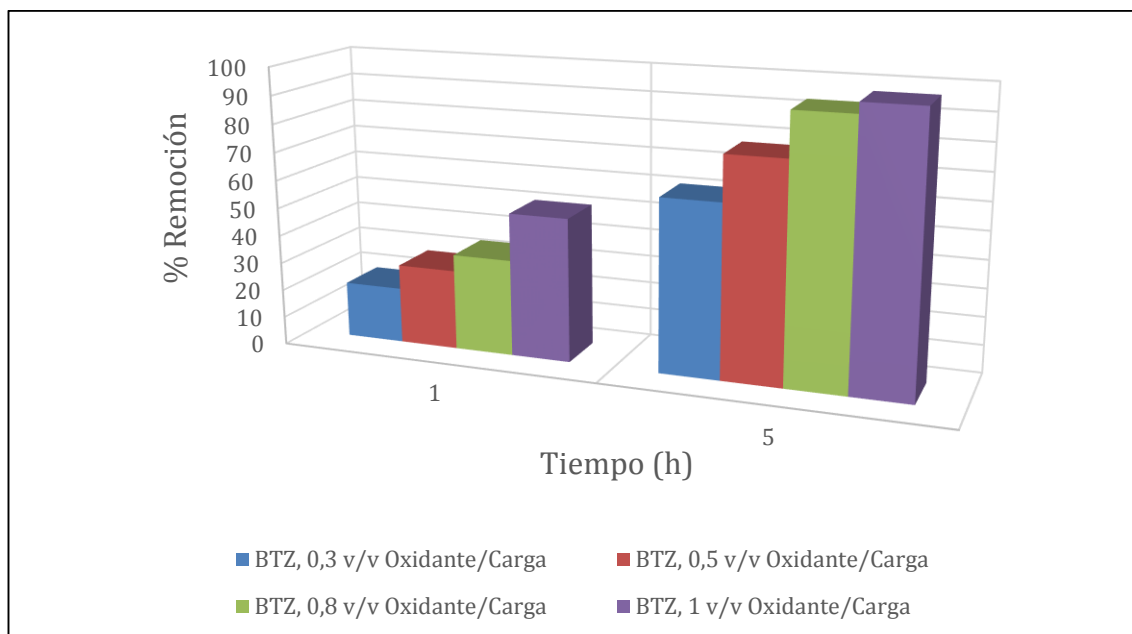
estabilización que generan estos dos elementos en el anillo aromático. Esto quiere decir, que la oxidación del DBT respecto al BTZ, estaría favorecida debido a que el átomo de S de la molécula DBT no hace parte directa del sistema aromático. En conclusión, como en el BTZ los electrones del S y N están en resonancia directa con un sistema  $\pi$  deslocalizado, la molécula resulta estable o poco reactivo hacia la oxidación (ver Figura 12).

**Figura 12.** La molécula de benzotiazol contiene un sistema  $\pi$  deslocalizado (a) mientras que la molécula de dibenzotiofeno no lo posee (b)



De acuerdo a lo anteriormente descrito, es necesario explorar proporciones de peróxido de hidrógeno aún mayores, para establecer la condición mínima que permita oxidar la molécula de benzotiazol. En la Figura 13, se resumen los resultados de la ODS para la oxidación de BTZ empleando ácido acético y relaciones oxidante/carga de 0,3, 0,5, 0,8 y 1.

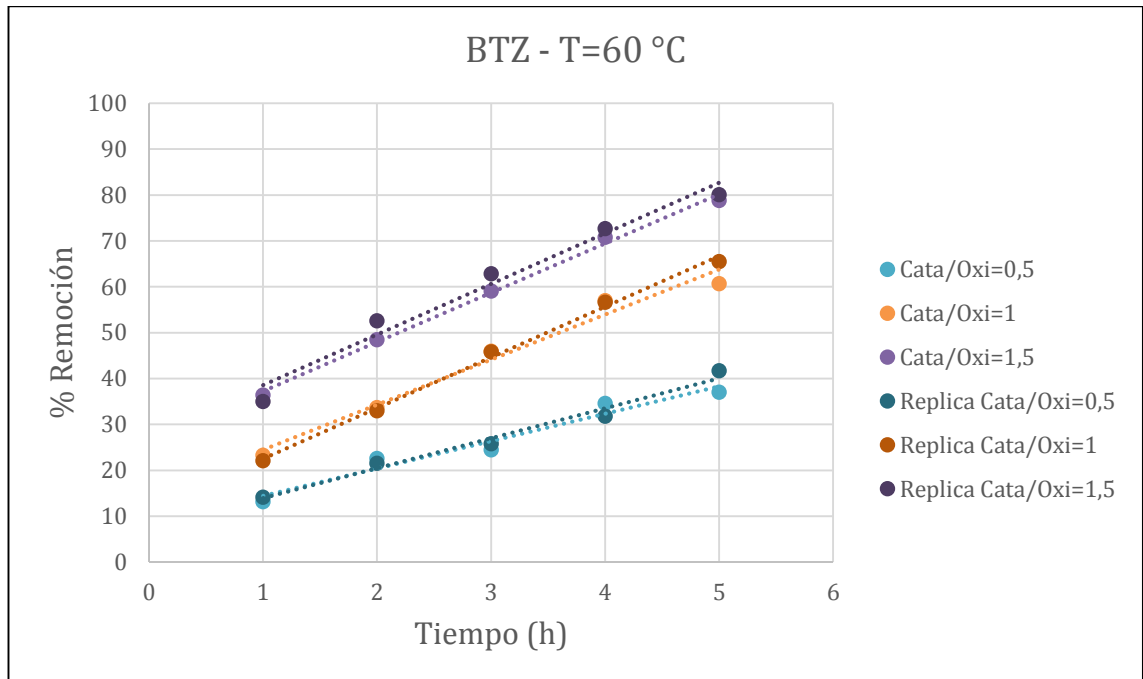
**Figura 13.** Efecto de 0,3, 0,5, 0,8 y 1 en volumen de oxidante/carga para la remoción de BTZ con una relación ácido acético/oxidante=1 y temperatura de reacción de 60°C.



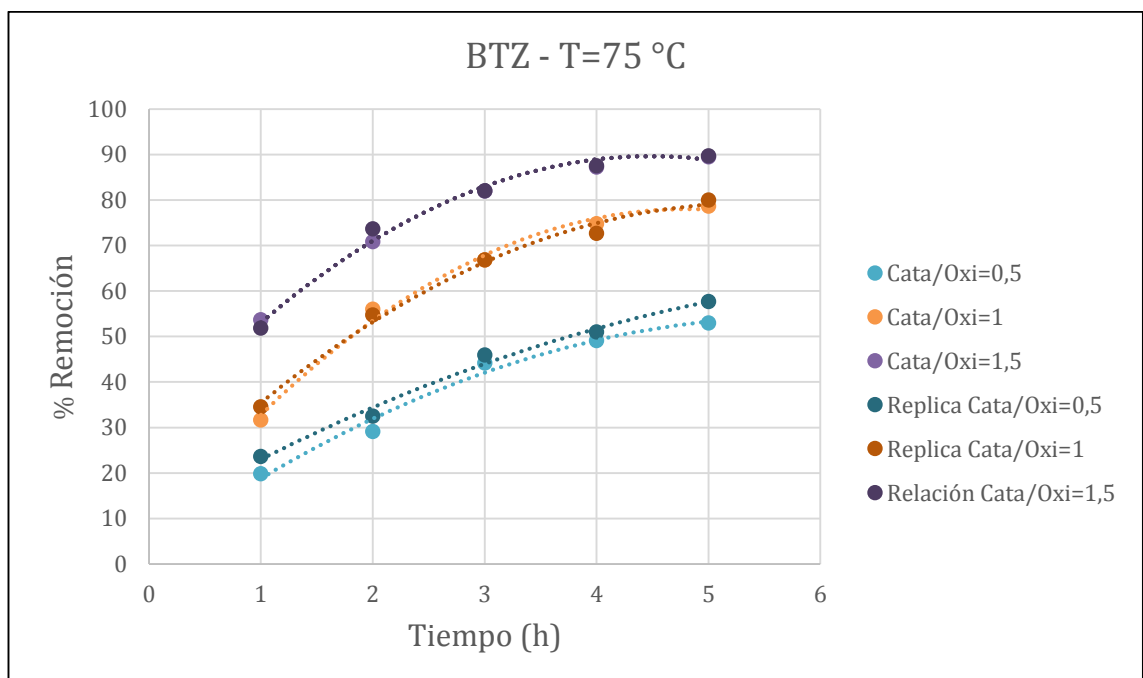
De la figura anterior, se infiere que una relación peróxido de hidrógeno/carga de 1 en volumen, permite la oxidación completa de la molécula BTZ después de 5 horas de reacción. No obstante, considerando el interés de estudiar otros parámetros de reacción en la ODS, se tomó como valor de referencia un 0,3 en la relación oxidante/carga.

**7.5.3 Efecto de la temperatura y relación molar ácido acético/oxidante.** En las Figuras 14, 15 y 16 se observa el efecto de la temperatura y la relación molar ácido acético/oxidante en la remoción del benzotiazol. Como tendencia general, se puede concluir que el parámetro más importante en la remoción del BTZ, es la relación molar ácido acético/oxidante, especialmente después de la cuarta hora de reacción. Mientras que el efecto de la temperatura no resulta tan significativo en el proceso de oxidación, dado que en el rango estudiado solo se evidencia un incremento del 10% en la remoción de BTZ por cada 15 °C a bajos tiempos de reacción.

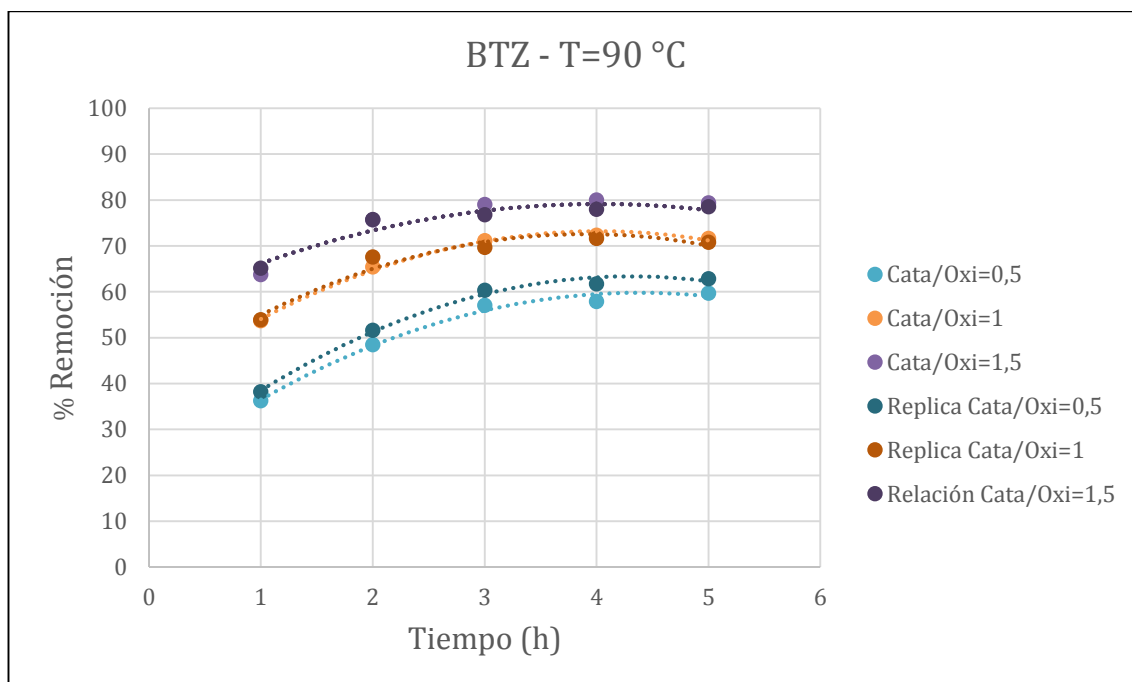
**Figura 14.** Remoción de BTZ a 60 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5



**Figura 15.** Remoción de BTZ a 75 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5



**Figura 16.** Remoción de BTZ a 90 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5



Estos datos se corroboraron estadísticamente empleando el análisis factorial de efectos estandarizados (Anexo 3) resumido en la Tabla 16. Se puede entonces concluir, que el efecto estandarizado más relevante es la relación molar catalizador/oxidante, puesto que dicho parámetro no presenta variaciones significativas durante las cinco horas de reacción. Mientras que el parámetro de la temperatura, presenta una disminución significativa para la cuarta y quinta hora de reacción.

Adicionalmente, a partir del diagrama de efectos principales (Anexo 4) presentado en la Tabla 17, se confirma el efecto más significativo en la relación molar catalizador/oxidante y se deduce que las condiciones de reacción más adecuadas son las correspondientes a una temperatura de 75 °C y una relación molar catalizador/oxidante de 1,5.

Por otro lado, se resalta que a partir de la cuarta hora de reacción la remoción de BTZ es constante para los experimentos realizados a 75 y 90 °C. Mientras

que a 60 °C la remoción de azufre muestra un comportamiento lineal durante las 5 horas de reacción.

**Tabla 16.** Resumen de efectos estandarizados para BTZ

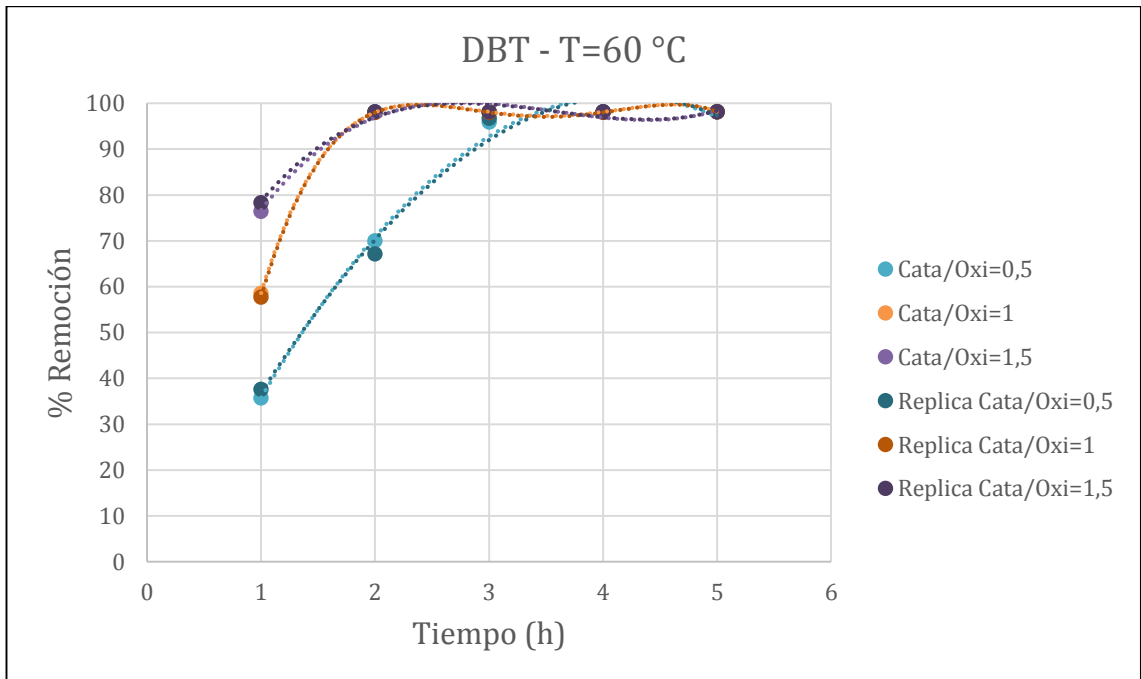
Parámetro (0-50)	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Efecto temperatura	26,1	26,2	25,3	16,9	10,7
Efecto relación molar A.A/Oxi	24,6	27,1	27,5	28,9	28,9

**Tabla 17.** Análisis de efectos principales para BTZ

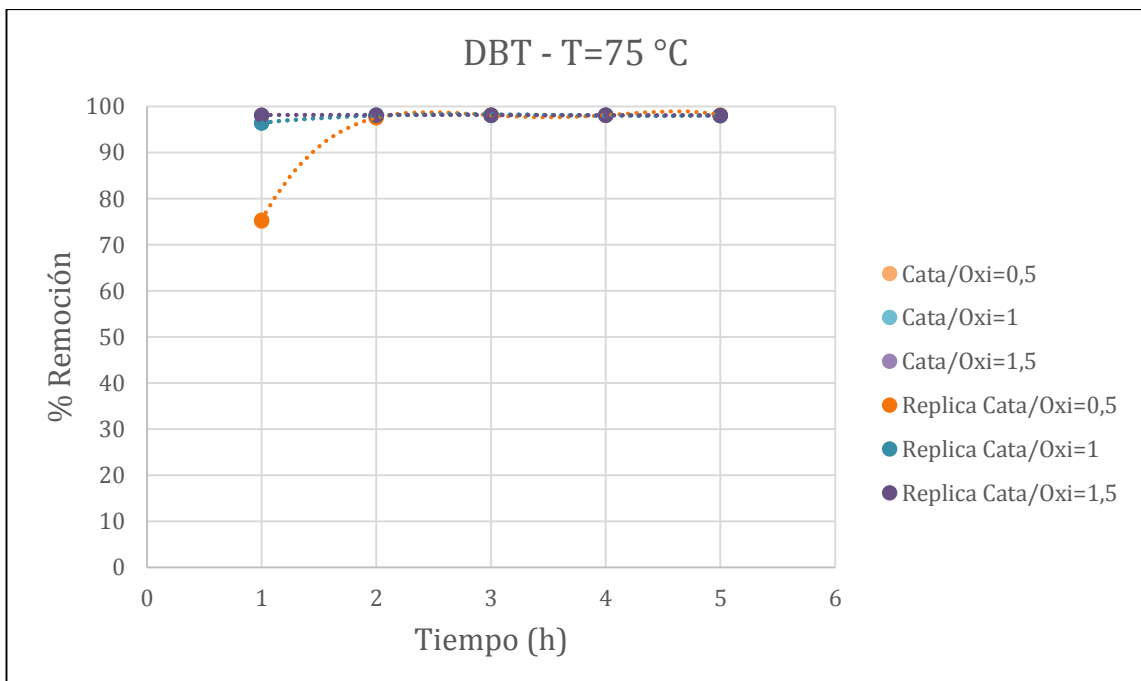
Parámetro	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Temperatura (° C)	90	90	90	75	75
Relación molar A.A/Oxi	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Para la molécula dibenzotiofeno, el efecto de la temperatura y la relación molar ácido acético/oxidante es representado en las Figuras 17, 18 y 19. Estos resultados demuestran que bajo diferentes condiciones de reacción, es posible remover prácticamente la totalidad del azufre. Sin embargo el efecto más significativo en la remoción del DBT es la temperatura de reacción, ya que a 90 °C y tan solo con una hora de reacción, se alcanza la desulfuración total. El efecto de la relación catalizador/oxidante no puede ser despreciado como puede ser observado en la Tabla 18, donde se resume el efecto estandarizado para el DBT (Anexo 5). A partir de este análisis de efectos principales, se puede deducir que las condiciones de reacción más apropiadas para la ODS del DBT son: temperatura 60 °C y relación molar catalizador/oxidante= 0,5 (ver Tabla 19), ya que bajo estos parámetros es posible desulfurar completamente la mezcla modelo después de la tercera hora de reacción.

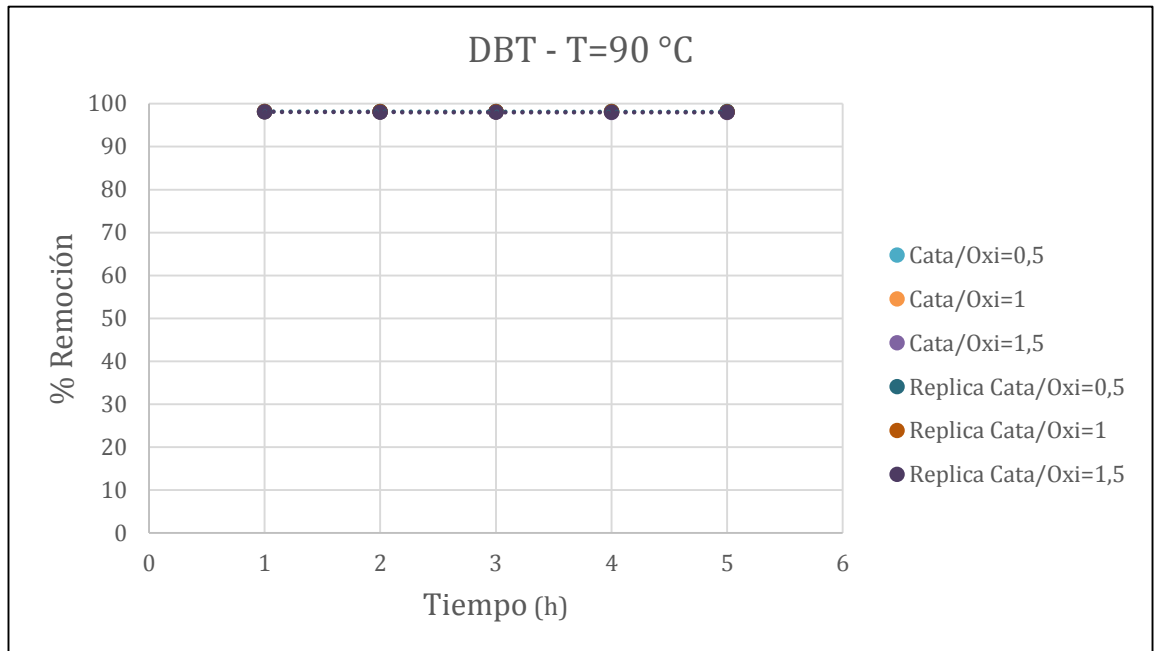
**Figura 17.** Remoción de DBT a 60 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5



**Figura 18.** Remoción de DBT a 75 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5



**Figura 19.** Remoción de DBT a 90 °C y relación ácido acético/oxidante= 0,5, 1 y 1,5



**Tabla 18.** Resumen de efectos estandarizados para DBT

Parámetro (0-50)	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Efecto temperatura	41,2	14,8	0,9	-0,1	-0,1
Efecto relación molar A.A/Oxi	20,3	14,7	0,8	-0,1	-0,1

**Tabla 19.** Análisis de efectos principales para DBT

Parámetro	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Temperatura (° C)	90	75	60	60	60
Relación molar A.A/Oxi	1,5	1	0,5	0,5	0,5

El efecto significativo de una alta relación molar ácido acético/oxidante en la remoción del BTZ, refleja que la formación de la especie peroxiácido es asistida por el ácido acético. Este complejo intermediario, constituye un fuerte agente oxidante efectivo para la oxidación del BTZ, del mismo modo que es reportado por Aydin *et al.* [31], para la remoción del azufre presente en el aceite de pirólisis,

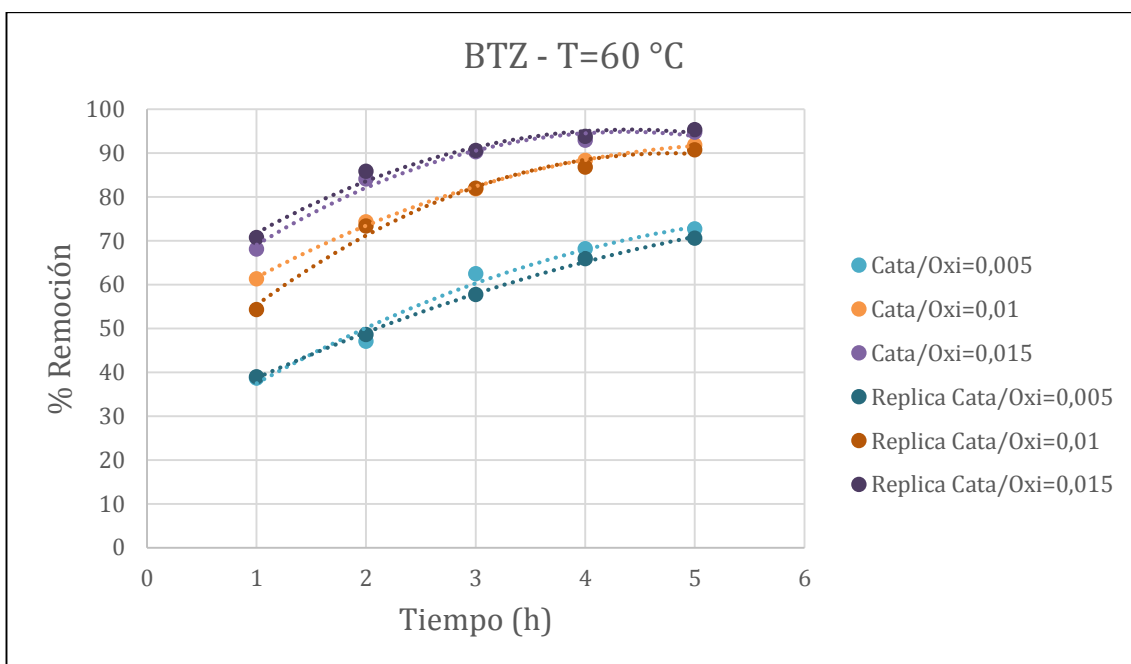
producto del incremento de la cantidad de ácido acético. En el caso de la molécula DBT el efecto de la relación catalizador/oxidante es mucho menor, debido a que el DBT se oxida más fácilmente que el BTZ, por lo que no es necesaria una alta concentración de ácido acético para formación de la especie peroxiácido. Resultados similares son reportados por Duarte *et al.* [16] para relaciones molares catalizador/oxidante superiores a 1.

El efecto de la temperatura de oxidación del BTZ y DBT, se relaciona fundamentalmente con la cinética de reacción: Un aumento de la temperatura favorece la velocidad de reacción de acuerdo a la ley de Arrhenius. Sin embargo, para la molécula DBT este efecto no es significativo por encima de los 75 °C, debido a que la mayor parte del DBT se oxida fácilmente a sulfóxido y/o sulfona a estas temperaturas. Resultados similares fueron encontrados por Dehkordi *et al.* [40], quienes reportan en el rango de 25, 40 y 60 °C un aumento significativo en la remoción de DBT, cuyo efecto resulta menos importante a temperaturas mayores a 60 °C.

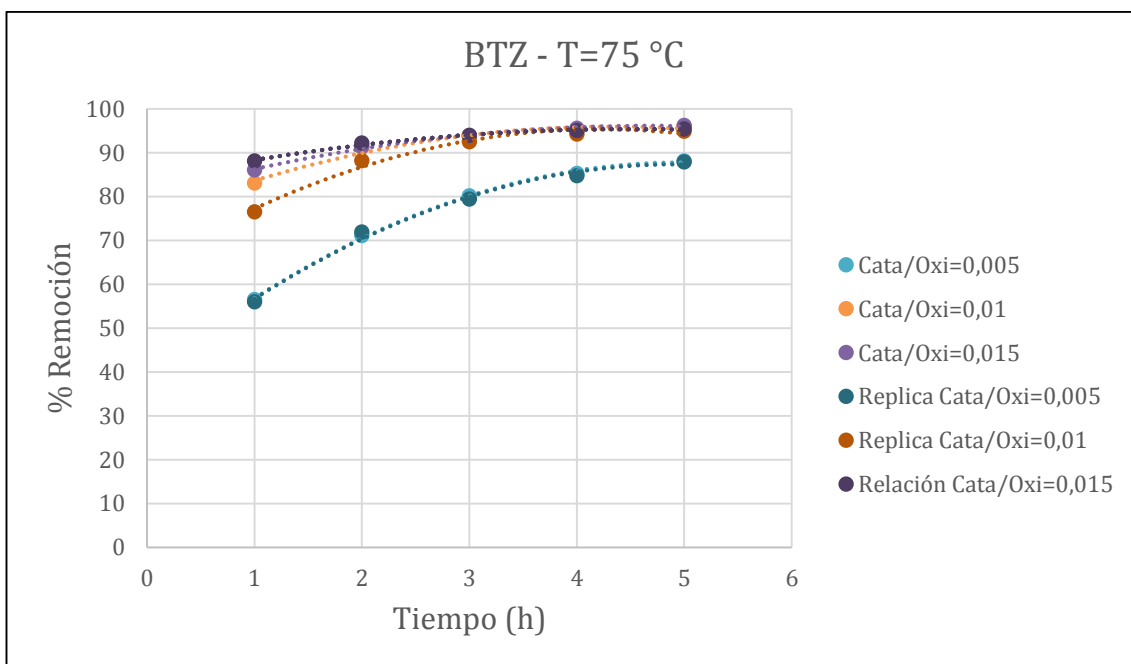
Además del efecto cinético, el incremento de la temperatura mejora la miscibilidad de fases y por ende disminuye la limitación difusional que afecta la transferencia de masa entre los reactivos. De acuerdo a lo anterior, la baja remoción de BTZ a 60 °C que es reportada en la presente investigación, puede estar vinculada a limitaciones cinéticas y problemas difusionales, dado que el aumento de la temperatura favorece de forma general el proceso y mejora la homogenización de la mezcla aumentando la oxidación del BTZ.

**7.5.4 Efecto de la temperatura y relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante.** El efecto de la temperatura y la relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante en la remoción de la molécula benzotiazol, se representa en las Figuras 20, 21 y 22. A partir de estos resultados se puede discutir sobre el efecto de la temperatura y la relación catalizador/oxidante en la oxidación del BTZ, empleando el ácido fosfowolfrámico como catalizador. Específicamente, queda plasmada la importancia de la relación molar catalizador/oxidante en la remoción del BTZ.

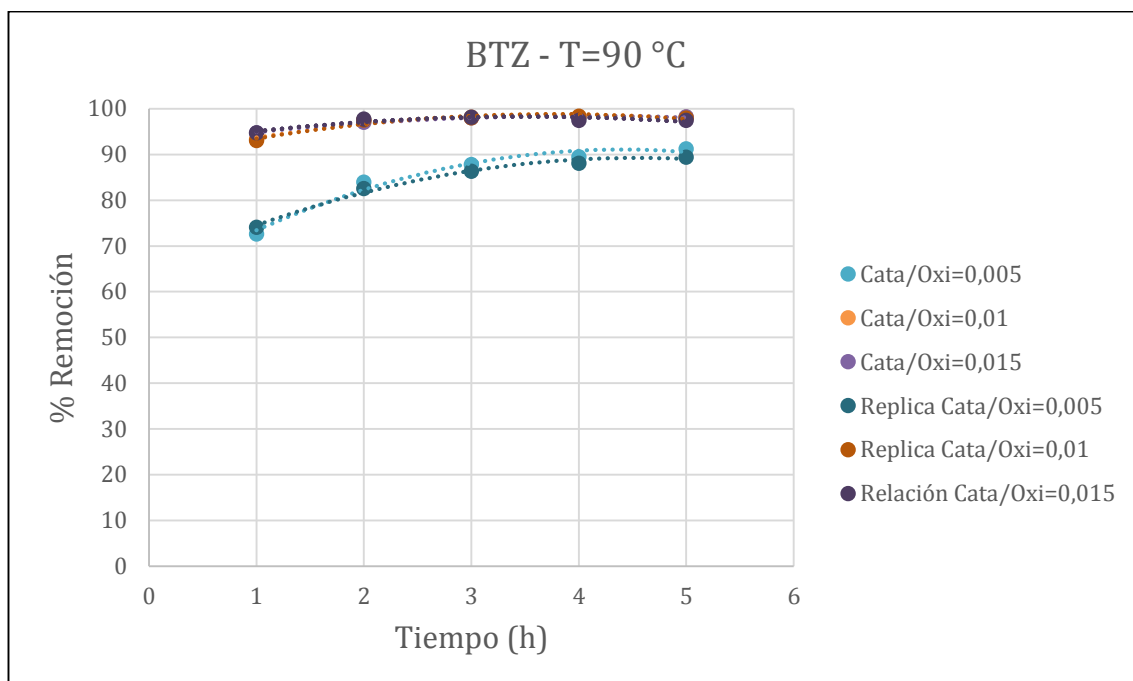
**Figura 20.** Remoción de BTZ a 60 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante= 0,005, 0,01 y 0,015



**Figura 21.** Remoción de BTZ a 75 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante= 0,005, 0,01 y 0,015



**Figura 22.** Remoción de BTZ a 90 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante= 0,005, 0,01 y 0,015



Estos datos se corroboraron estadísticamente con el análisis factorial de efectos estandarizados (Anexo 7), donde se demuestra que el efecto más relevante en la oxidación del BTZ, es la relación molar catalizador/oxidante. Acorde a la Tabla 20, la temperatura de reacción presenta las variaciones más significativas a lo largo de la reacción. Empleando el análisis de efectos principales (Anexo 8) resumido en la Tabla 21, se encontró que las mejores condiciones de reacción son: T= 75 °C y relación molar catalizador/oxidante= 0,01 para la cuarta hora de reacción, donde la remoción de BTZ es constante para todos los experimentos realizados.

**Tabla 20.** Resumen de efectos estandarizados para BTZ

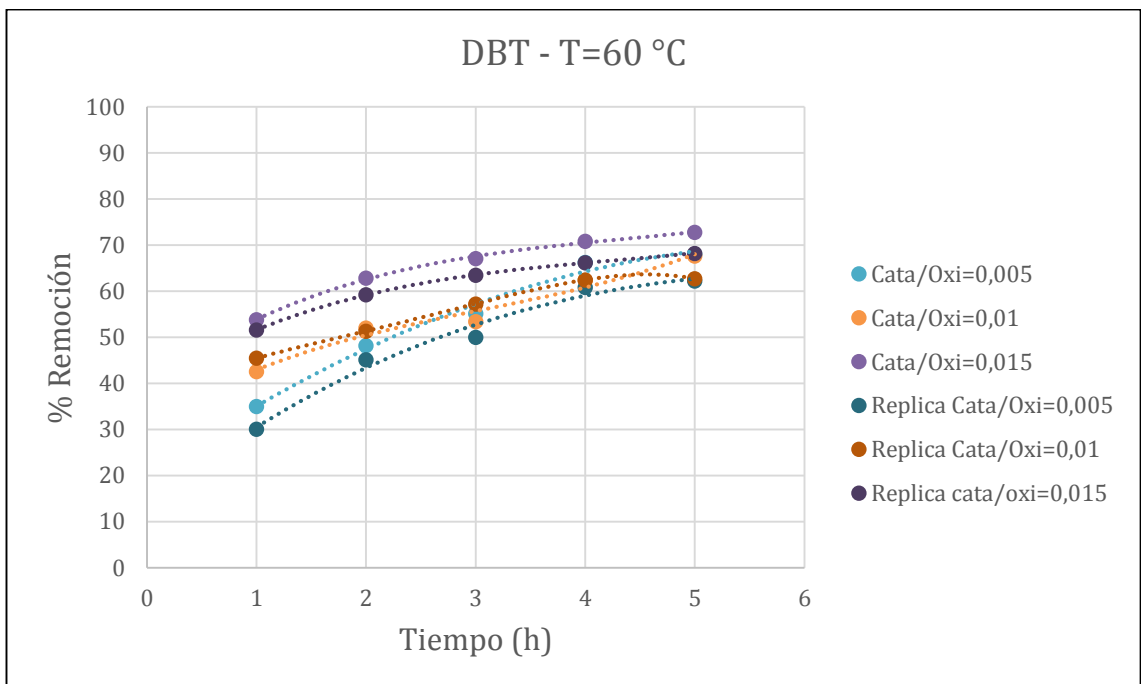
Parámetro (0-50)	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Efecto temperatura	29,92	23,89	17,33	13,08	10,72
Efecto relación molar A.F/Oxi	26,01	25,65	20,69	17,62	15,47

**Tabla 21.** Análisis de efectos principales para BTZ

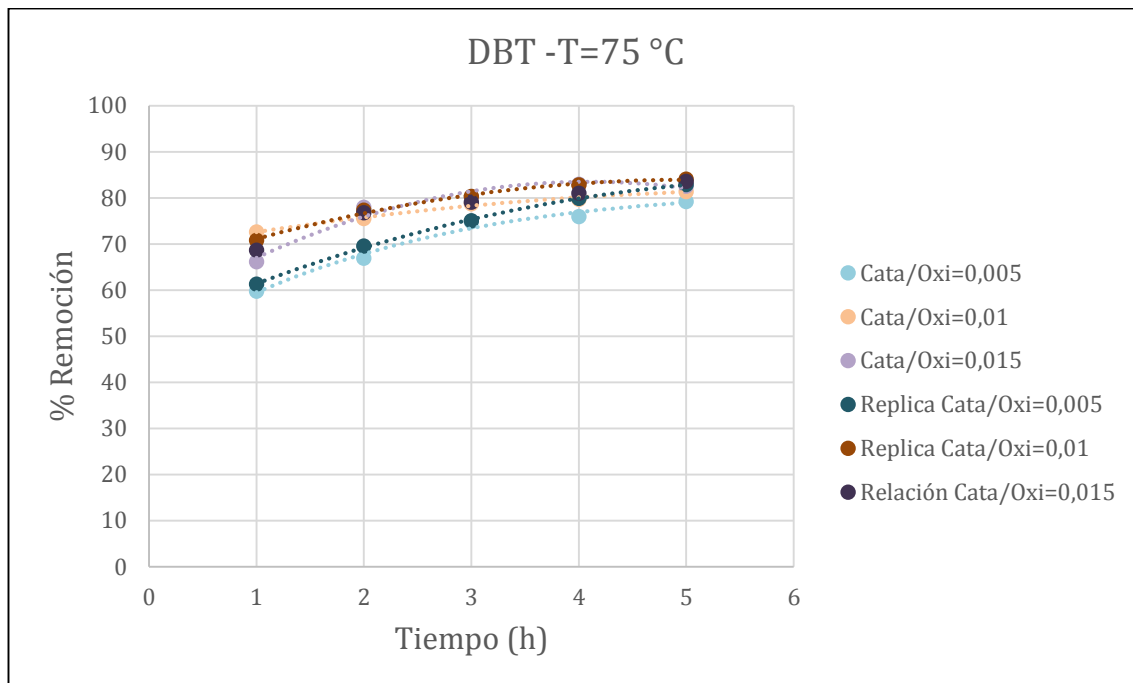
Parámetro	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Temperatura (° C)	90	90	90	75	75
Relación molar A.A/Oxi	0,015	0,015	0,015	0,01	0,01

En las Figuras 23 y 24 se observa el efecto de la temperatura y la relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante en la remoción del DBT, destacando que el parámetro predominante es la temperatura.

**Figura 23.** Remoción de DBT a 60 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante= 0,005, 0,01 y 0,015



**Figura 24.** Remoción de DBT a 75 °C y relación ácido fosfowolfrámico/oxidante= 0,005, 0,01 y 0,015



En el Anexo 9 se encuentra el análisis factorial del efecto de la temperatura y la relación molar catalizador/oxidante en la remoción de DBT, cuyos resultados se encuentran resumidos en la Tabla 22, se confirma el efecto principal de la temperatura en el proceso de oxidación del DBT. Realizando un análisis de efectos principales se hallaron las mejores condiciones de reacción:  $T = 75\text{ °C}$  y relación molar catalizador/oxidante= 0,01 (ver Tabla 23) para la cuarta hora de reacción donde la remoción del DBT es constante en el tiempo.

El destacado efecto de la relación molar ácido fosfowolfrámico/oxidante en la desulfuración de BTZ, se atribuye a que una mayor cantidad de ácido fosfowolfrámico promueve la formación de la especie polioxoperóxido, tal como sucede con la especie peroxiacido para el ácido acético.

Para la molécula DBT, el efecto de la relación catalizador/oxidante es mucho menor que con el BTZ, aun cuando el DBT es más fácil de oxidar. El impedimento

estérico que ejerce la especie polioxoperoxo, debido a su tamaño y rigidez, hace que la oxidación del compuesto azufrado sea más difícil de llevar a cabo.

Resultados similares han sido reportados por Te *et al.* [18] en la oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, producto del impedimento estérico de la especie activa polioxoperoxo frente a las moléculas organosulfuradas, lo cual se traduce en bajos rendimientos para la oxidación de azufre en comparación con la especie peroxiácido.

El efecto de la temperatura como se puede apreciar en los resultados para el DBT es primordial en la oxidación, dado el limitado efecto del ácido fosfowolfrámico. Por lo tanto, el aumento de la temperatura juega un papel importante en la cinética de la reacción y por consiguiente en el porcentaje de desulfuración. Resultados similares han sido encontrados por Te *et al.* [18], quienes indican que a temperaturas entre 40 y 90 °C, se encuentra un aumento significativo en la remoción del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

**Tabla 22.** Resumen de efectos estandarizados para DBT

Parámetro (0-50)	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Efecto temperatura	21,36	18,95	18,39	13,95	14,25
Efecto relación molar A.F/Oxi	13,53	11,75	8,7	4,52	3,68

**Tabla 23.** Análisis de efectos principales para DBT

Parámetro	Tiempo (h)				
	1	2	3	4	5
Temperatura (° C)	75	75	75	75	75
Relación molar A.A/Oxi	0,015	0,015	0,015	0,01	0,01

Finalmente, para comparar la utilidad del ácido acético y fosfowolfrámico en la remoción de BTZ y DBT, es necesario considerar varios aspectos. En primera instancia el proceso podría resultar más económico empleando el peroxiácido, ya que incluso cuando la relación ácido fosfowolfrámico/oxidante empleada es

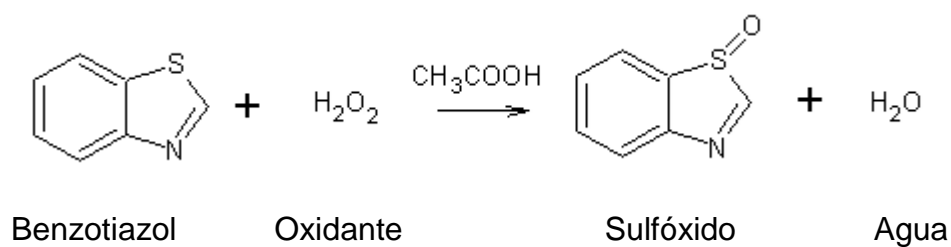
100 veces menor que con el ácido acético, el costo del ácido fosfowolfrámico es 175 veces mayor al del ácido acético. Por otro lado, la actividad del ácido fosfowolfrámico es mayor cuando se utiliza para la oxidación del BTZ, pero en la eliminación de DBT resulta más útil emplear el ácido acético. De acuerdo a esto, pese a que la remoción de BTZ con ácido fosfowolfrámico presenta mejores resultados, en forma general puede decirse que no se compensa el costo del catalizador y la selectividad del mismo.

## **7.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN DE LA ODS**

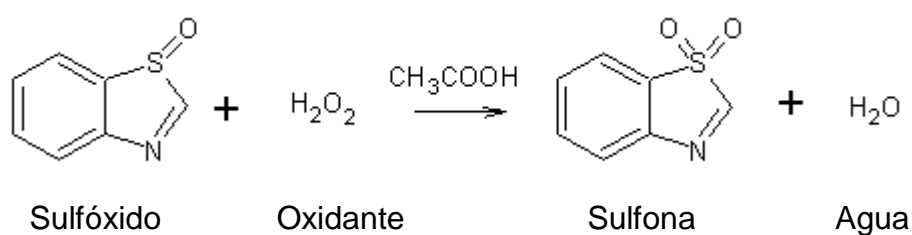
Debido a la poca información disponible sobre los productos de la reacción en la ODS, se realizó una caracterización preliminar de dichos compuestos mediante espectrometría de masas. Estos resultados constituyen el comienzo de un estudio más completo, donde se tiene como objetivo explorar a fondo la naturaleza de los productos y el planteamiento de una adecuada extracción de los mismos.

**7.6.1 Reacción de oxidación de BTZ y DBT con peroxiácido.** La molécula de benzotiazol tiene dos heteroátomos, uno de azufre y otro de nitrógeno. Luego, existen potencialmente dos sitios, sobre los cuales puede darse la oxidación. Sin embargo, la probabilidad de que la oxidación del BTZ con el peroxiácido ocurra sobre el átomo de azufre es mayor, ya que éste posee dos pares de electrones libres que favorecen su oxidación. Mientras, la oxidación del DBT se da sobre su único heteroátomo de azufre. Como resultado de la reacción de oxidación del BTZ y DBT se obtiene un sulfóxido (ver Ecuaciones 6 y 7), y una sulfona si el agente oxidante es lo suficientemente fuerte para realizar la doble oxidación (ver Ecuaciones 8 y 9).

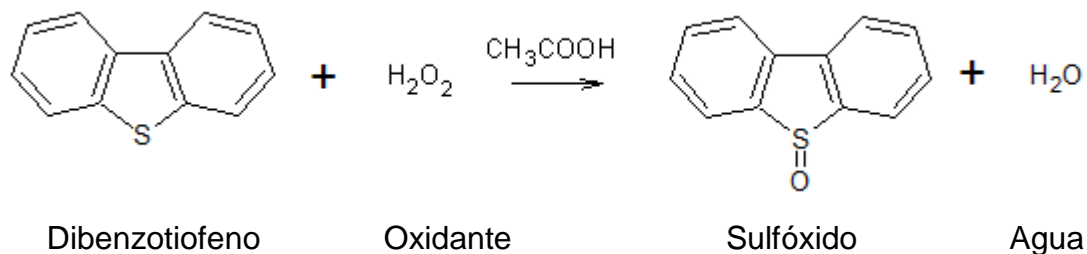
**Ecuación 6.** Formación del sulfóxido de benzotiazol



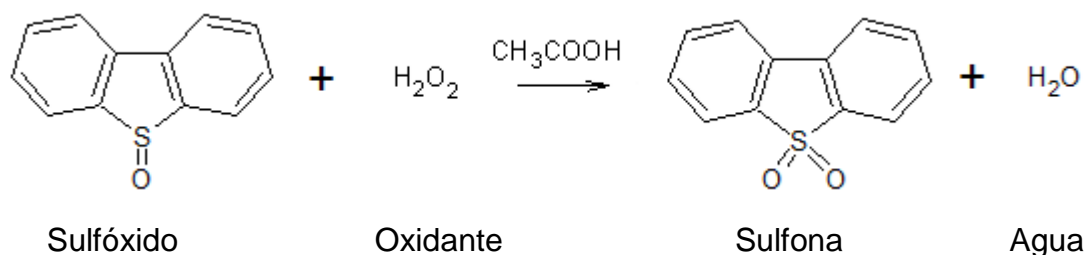
**Ecuación 7.** Formación de la sulfona de benzotiazol



**Ecuación 8.** Formación del sulfóxido de dibenzotiofeno



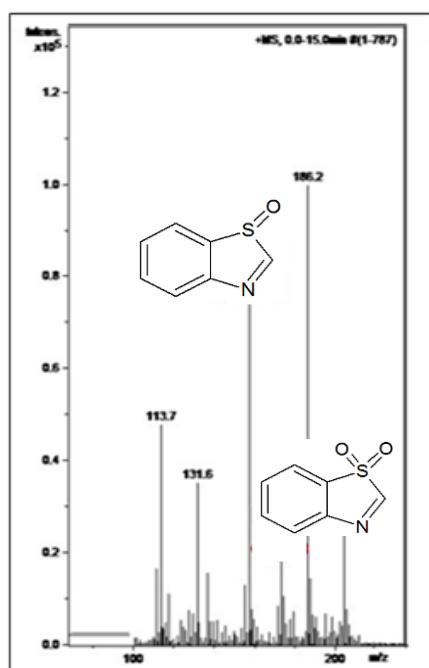
**Ecuación 9.** Formación de la sulfona de dibenzotiofeno



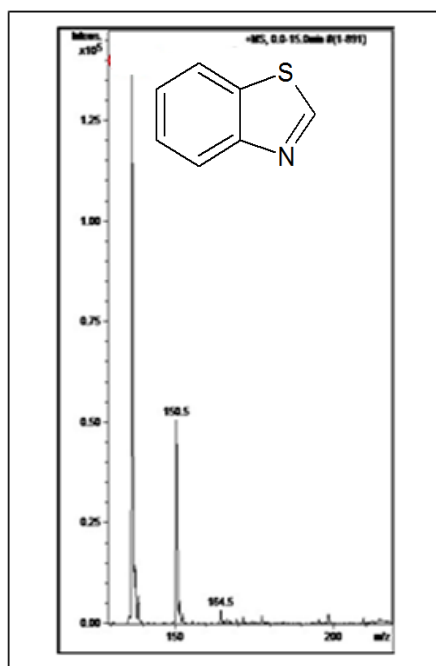
Los resultados obtenidos por espectrometría de masas con trampa iónica de las fases acuosa y orgánica después de reacción, se presentan en las Figuras 25-

28. Los análisis realizados sobre ambas fracciones, confirman la presencia de especies químicas correspondientes al sulfóxido y la sulfona de BTZ y DBT, como los principales productos de reacción.

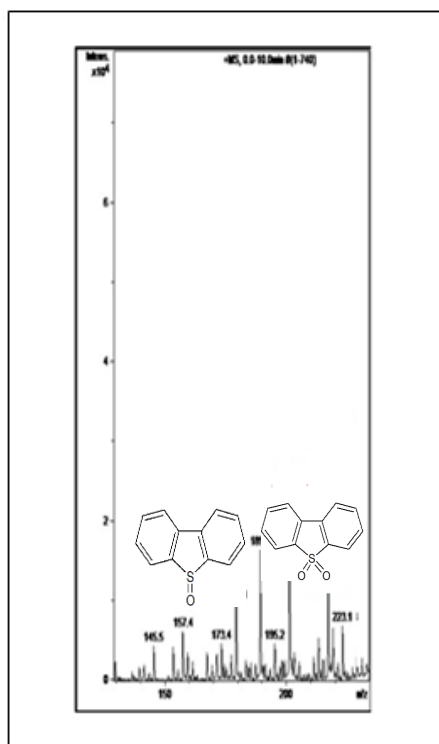
**Figura 25.** Cromatograma fase acuosa de la oxidación de BTZ con peroxiácido



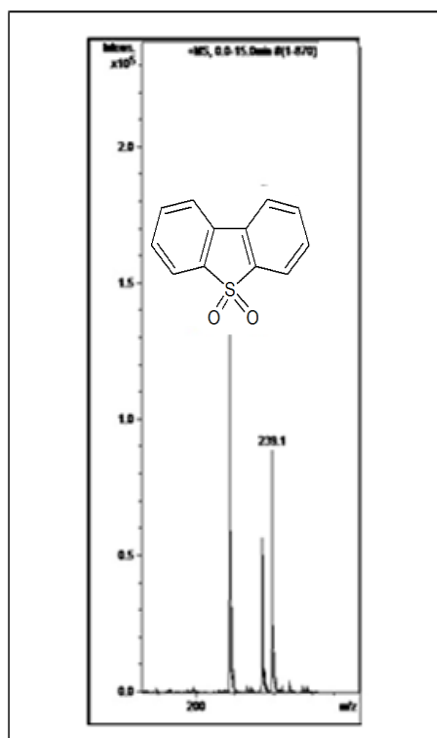
**Figura 26.** Cromatograma fase orgánica de la oxidación de BTZ con peroxiácido



**Figura 27.** Cromatograma fase orgánica de la oxidación de DBT con peroxiácido



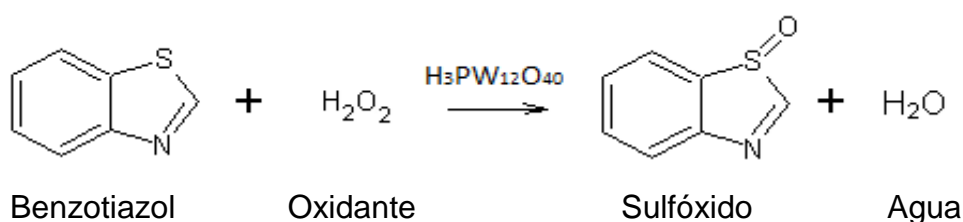
**Figura 28.** Cromatograma fase acuosa de la oxidación de DBT con peroxiácido



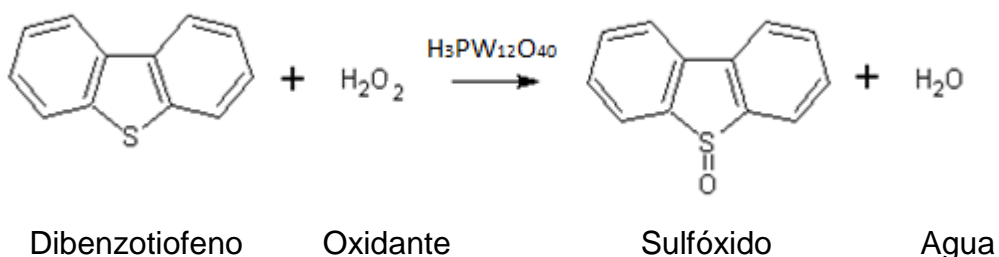
Los sulfóxidos y sulfonas son compuestos con una polaridad intermedia y su permanencia en la fase orgánica o acuosa depende de su afinidad con el solvente. En el caso específico de la sulfona del DBT se espera que su afinidad con el tolueno sea mayor, debido a su naturaleza aromática. No obstante, los espectros de masas sugieren que este compuesto también se encuentra presente en la fase acuosa, dada su polaridad intermedia. Por otro lado, las sulfonas y sulfóxidos del BTZ son moléculas con un bajo grado de aromaticidad y polaridad intermedia, razón por la cual solo se encuentran presentes en la fase acuosa.

**7.6.2 Reacción de oxidación de BTZ y DBT catalizada por el polioxometalato.** La oxidación del BTZ y DBT con la especie polioxoperoxo, ocurre de manera similar que con el peroxiácido. El átomo de azufre del BTZ es oxidado a su correspondiente sulfóxido, mientras que en el caso del DBT se oxida al sulfóxido y sulfona. En las Ecuaciones 10-12 se esquematizan las reacciones de oxidación de los compuestos organosulfurados con el polioxoperoxo.

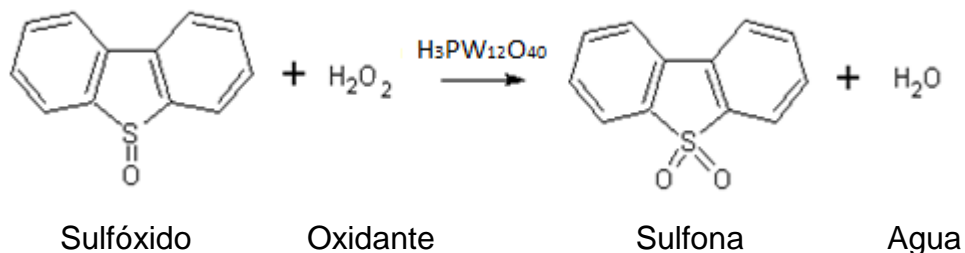
**Ecuación 10.** Formación del sulfóxido de benzotiazol



**Ecuación 11.** Formación del sulfóxido de dibenzotiofeno



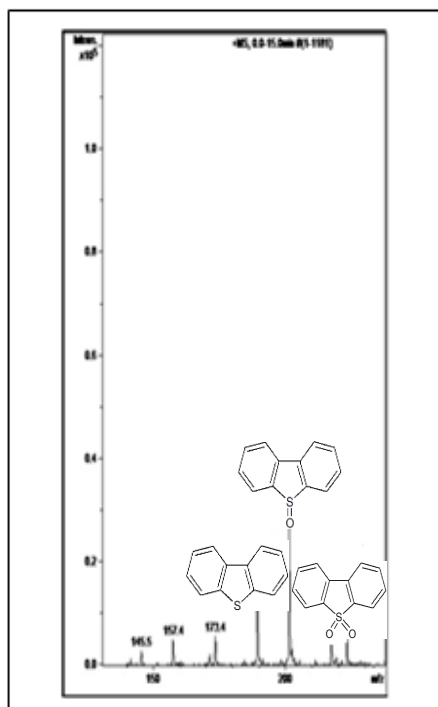
**Ecuación 12.** Formación de la sulfona de dibenzotiofeno



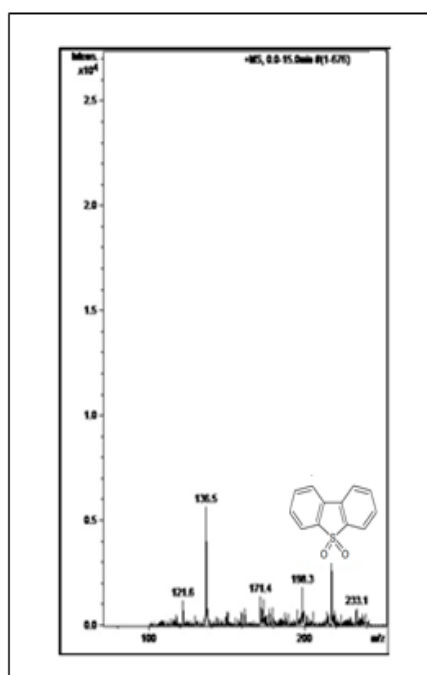
En las Figuras 29-32 se muestran los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas con trampa iónica, para las fases acuosa y orgánica después de la reacción de oxidación, empleando la especie polioxoperoxo. Los estudios realizados a la fase acuosa confirman la presencia del sulfóxido de benzotiazol, por lo cual se considera que el poder oxidante del polioxoperoxo es menor al peroxiácido, ya que la oxidación del BTZ con el polioxoperoxo no conduce a la formación de la sulfona. Por otro lado, estos resultados también revelan la limitación difusional del polioxoperoxo, dado su tamaño y rigidez, generando únicamente el producto sulfóxido.

En la oxidación del DBT con el polioxoperoxo se observan resultados similares a los encontrados con el peroxiácido, puesto que se encuentra la sulfona en las fases acusa y orgánica, y el sulfóxido del DBT solo en la fase orgánica. Como se mencionó anteriormente, esta distribución se relaciona con la polaridad intermedia que presentan los compuestos azufrados oxidados y su afinidad con el solvente.

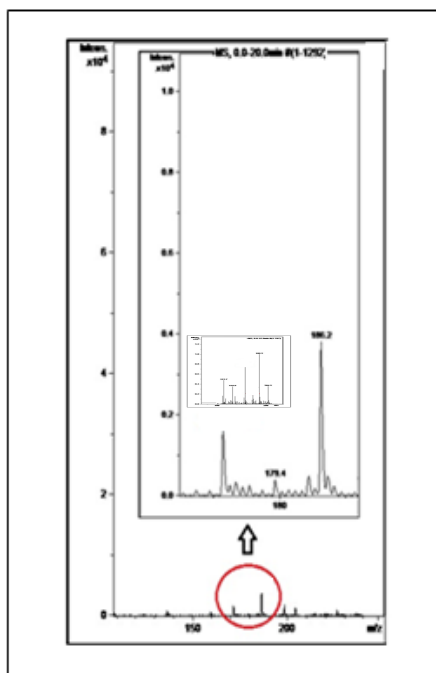
**Figura 29.** Cromatograma fase orgánica de la oxidación de DBT con polioxoperoxo



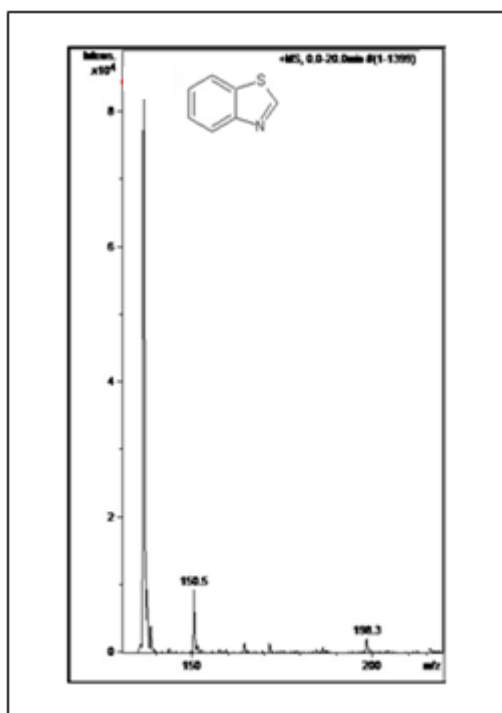
**Figura 30.** Cromatograma fase acuosa de la oxidación de DBT con polioxoperoxo



**Figura 31.** Cromatograma fase acuosa de la oxidación de BTZ con polioxoperoxo



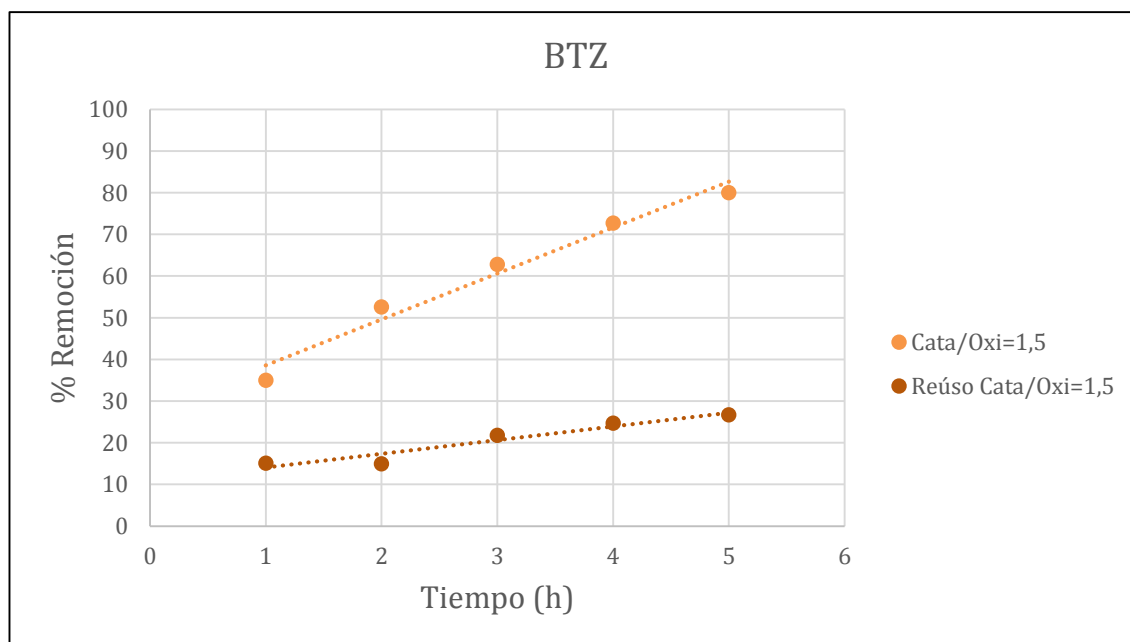
**Figura 32.** Cromatograma fase orgánica de la oxidación de BTZ con polioxoperoxo



## 7.7 REÚSO DE LOS CATALIZADORES EN LA REMOCIÓN DE BTZ Y DBT

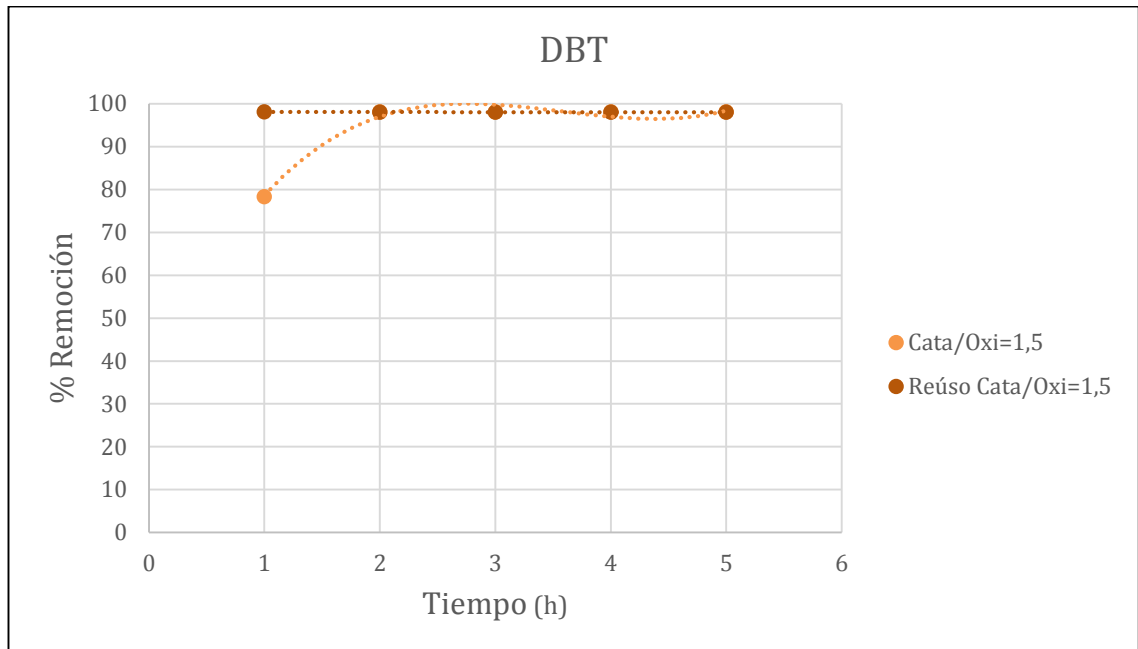
**7.7.1 Reúso del peroxiácido en la remoción de BTZ y DBT.** Con el propósito de evaluar el poder oxidante de la fase acuosa después de reacción, se llevó a cabo una segunda etapa de oxidación empleando una nueva mezcla modelo. En la Figura 33 se observa el resultado del reúso para la mezcla BTZ, utilizando la fase acuosa de la primera reacción. Las condiciones de reacción fueron:  $T=60$  °C y relación catalizador/oxidante=1,5. A modo de comparación, se presenta el resultado de la remoción de azufre inicial, que para el peroxiácido alcanza un 80%, mientras en el reúso solo se elimina el 27%. Esto significa, tal como se puede verificar en la figura, que el peroxiácido pierde alrededor del 67% de su actividad.

**Figura 33.** Reúso del peroxiácido en la remoción de BTZ



En la Figura 34 se muestra el efecto del reúso del oxidante sobre la remoción del dibenzotiofeno. Las condiciones de reacción fueron:  $T=60$  °C y relación catalizador/oxidante=1,5. En comparación con el BTZ, el peroxiácido remueve cerca del 100% del DBT tanto en la primera reacción como en la segunda.

**Figura 34.** Reúso del peroxiácido en la remoción de DBT



Estos resultados indican que en la primera oxidación del DBT, hay un bajo consumo de oxidante y como consecuencia la fase acuosa es suficiente para llevar a cabo una segunda reacción. Por otro lado, no puede desconocerse que una parte del peróxido de hidrógeno durante el primer ciclo tiende a descomponerse, debido a la temperatura (60 °C) y el tiempo de reacción (5 h). Por lo tanto, la fase acuosa que se somete a un segundo ciclo de reacción, contiene una menor concentración de la especie peroxiácido, que se forma en exceso del peróxido de hidrógeno.

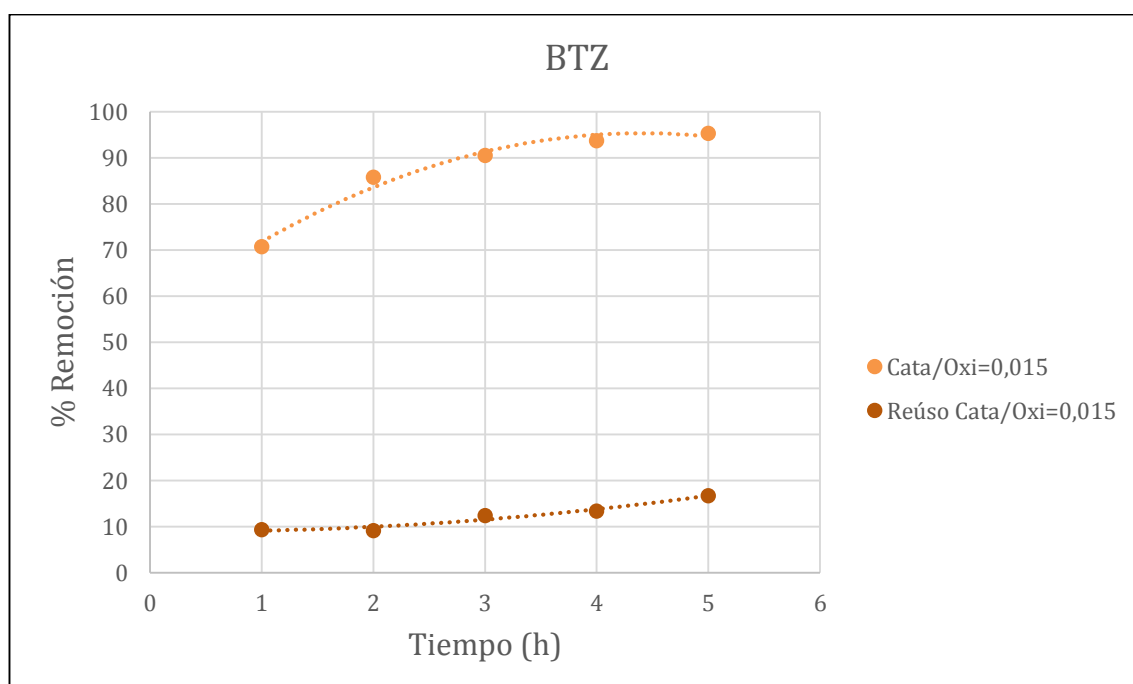
En el reúso del DBT la remoción es efectiva probablemente debido a que la cantidad de peroxiácido necesaria para la oxidación del DBT es mucho menor a la del BTZ, que se oxida bajo condiciones más rigurosas. Estos resultados se evidenciaron en las pruebas preliminares realizadas con las dos moléculas azufradas, en las cuales se demostró que se necesita una relación carga/oxidante del 30% v/v para oxidar al menos un 10% del BTZ, mientras que para el DBT un 12% v/v resulta suficiente para alcanzar una oxidación

considerable. Así, la remoción del DBT empleando el oxidante de reúso no se ve tan afectada, mientras que en el BTZ se requiere un oxidante más fuerte.

Se resalta que este estudio es explorativo y la idea era utilizar la especie activa tal cual como se recupera en la primera etapa de la ODS, para determinar su potencial en la remoción de azufre en una segunda reacción. Sin embargo, se requiere un análisis más completo, para argumentar el efecto de la disminución de la concentración del oxidante en el transcurso de la ODS.

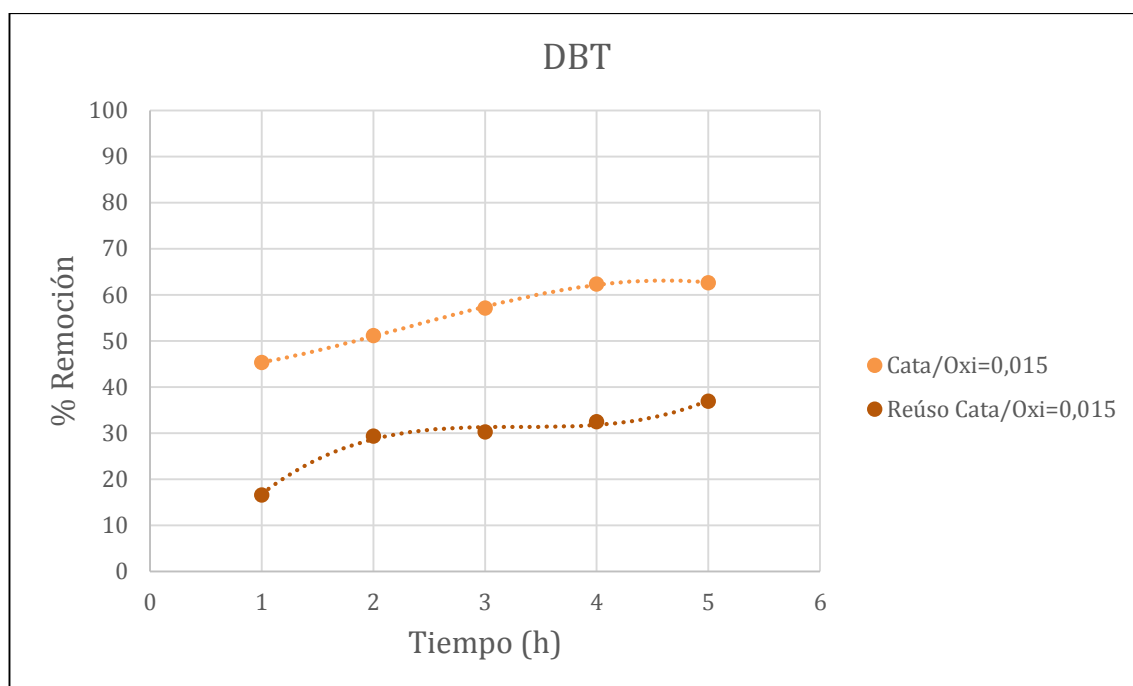
**7.7.2 Reúso del polioxoperoxo en la remoción de DBT y BTZ.** En la Figura 35 se observa el efecto del reúso de la fase acuosa polioxoperoxo sobre la remoción de benzotiazol. Las condiciones de reacción fueron:  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación catalizador/oxidante=0,015. En la primera reacción, se remueve cerca del 95% del BTZ y en el reúso se elimina aproximadamente el 17%, luego el polioxoperoxo pierde alrededor del 82% de su actividad en la oxidación de la molécula azufrada.

**Figura 35.** Reúso del polioxoperoxo en la remoción de BTZ



Del mismo modo, en la Figura 36 se observa el efecto del reúso de la fase acuosa sobre la remoción del dibenzotiofeno. Las condiciones de reacción fueron:  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación catalizador/oxidante=0,015. En la primera reacción el polioxoperoxo remueve un 63% del DBT y en la segunda elimina alrededor del 37%, lo cual implica que el polioxoperoxo pierde aproximadamente el 48% de su actividad.

**Figura 36.** Reúso del polioxoperoxo en la remoción de DBT



De los resultados descritos anteriormente se puede concluir, que el reúso de la fase acuosa que contiene la especie polioxoperoxo es relativamente mejor en la oxidación del DBT, frente al reúso del peroxiácido (ver Figuras 33 y 34). Se puede inferir que tanto la fase acuosa del DBT como la del BTZ la remoción de azufre se ve disminuida de forma significativa en los reúsos, ya que el peróxido de hidrógeno al cabo del primer ciclo de reacción se ha descompuesto en gran medida. De acuerdo a esto, la fase acuosa en un segundo ciclo presenta una menor concentración de la especie polioxoperoxo, cuya estabilidad no se ha considerado en este estudio pero su formación depende del exceso de oxidante y la cantidad de ácido fosfowolfrámico utilizado.

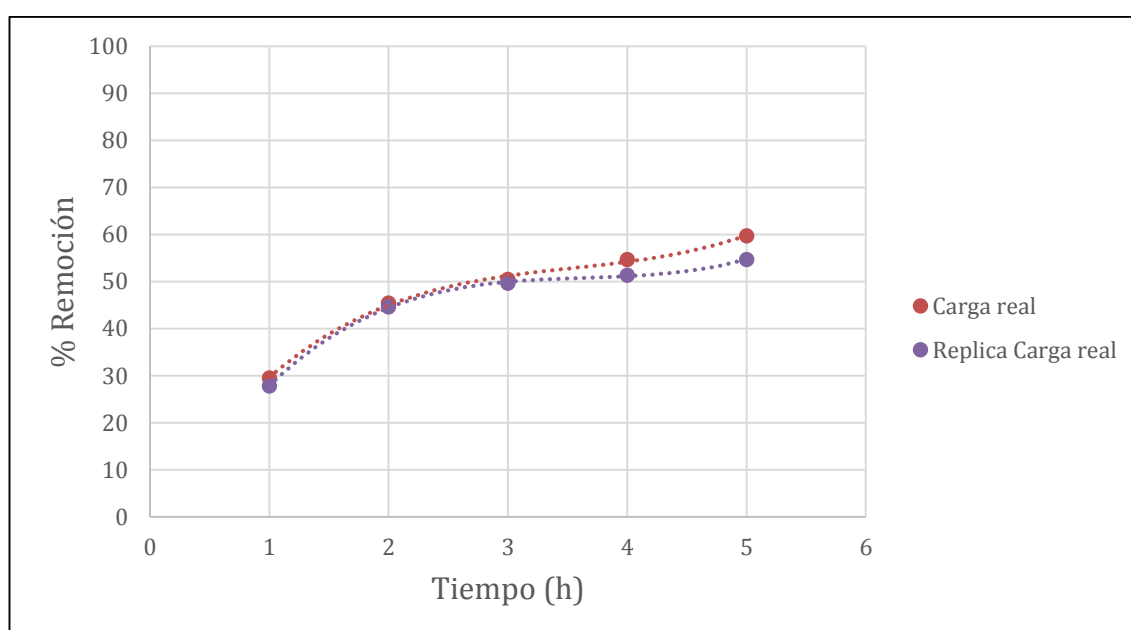
## 7.8 DESULFURACIÓN EN CARGA REAL DE ACEITE DE PIRÓLISIS

Es importante recordar que la molécula azufrada más abundante presente en el aceite pirolítico es el BTZ, por lo tanto se esperaba que la oxidación de este compuesto en el aceite fuera favorable bajo las mejores condiciones obtenidas con la mezcla modelo BTZ:

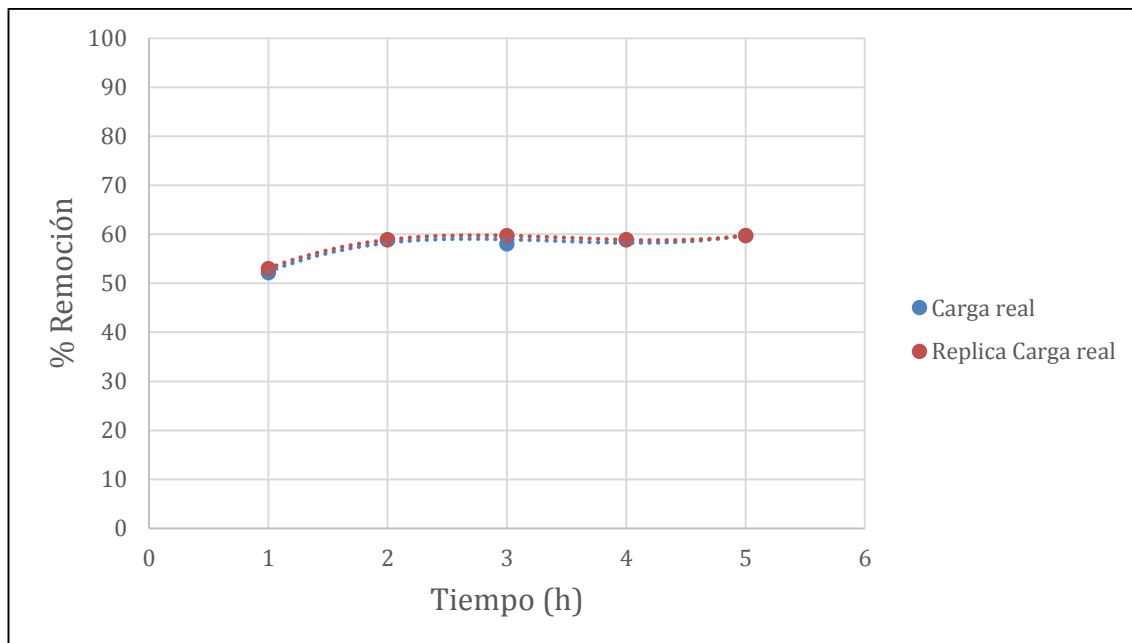
- ✓ Ácido acético:  $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación molar catalizador/oxidante=1,5
- ✓ Ácido fosfowolfrámico:  $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación molar catalizador/oxidante=0,01

Para la desulfuración de la carga real de aceite pirolítico, se encontró una remoción de azufre cercana al 60% empleando ambos catalizadores (ver Figura 37 y 38). No obstante, se aprecia una menor actividad en las primeras horas de reacción cuando el sistema es catalizado con ácido acético. Después de la primera hora de reacción, la oxidación catalizada por el ácido acético es del 30%, mientras que utilizando el ácido fosfowolfrámico es cercana al 50%. En este sentido, puede decirse que el poder oxidante de la especie intermediaria peroxiácido es menor en comparación con el polioxoperoxo.

**Figura 37.** Desulfuración en carga real con ácido acético



**Figura 38.** Desulfuración en carga real con ácido fosfowolfrámico



Comparando los resultados de remoción de azufre de la mezcla modelo - BTZ del orden del 90% con los del aceite de pirólisis, se concluye que hay una disminución significativa de la actividad con ambos catalizadores. Esto sugiere que la complejidad química de los compuestos presentes en la carga real del aceite pirolítico dificulta el proceso de oxidación. Che *et al.* [15] reportan la remoción del 43% del azufre existente en el aceite de pirólisis, utilizando ácido fosfowolfrámico en un tiempo de reacción de 25 minutos. Aydin *et al.* [31] obtienen una remoción de azufre del 61% en el aceite de pirólisis, usando como catalizador ácido acético después de 8 horas. Se resalta entonces que estos reportes están en acuerdo con los valores obtenidos en esta investigación.

A pesar de que no se logra la oxidación completa del BTZ presente en el aceite pirolítico bajo las condiciones de reacción encontradas en la mezcla modelo, los resultados hallados representan un valioso punto de partida en la búsqueda de las condiciones de operación para la oxidación del BTZ en una carga real.

## 8. CONCLUSIONES

El aceite pirolítico producido a partir de llantas usadas consta de dos fases, una liviana y una pesada, la fracción menos densa (superior) constituye aproximadamente el 90% del total de líquido, mientras que la más densa (inferior) representa el 10%. La fase superior posee características físicas similares al diésel tales como densidad y viscosidad. Además, de acuerdo a los análisis obtenidos por GC/MS, esta fracción contiene principalmente compuestos aromáticos alquílicos, de manera que es de gran interés su aplicación como combustible. La fase inferior por el contrario contiene primordialmente compuestos oxigenados, por lo cual no representa un valor agregado dentro del proceso.

El análisis elemental por fluorescencia de rayos X (XRF) del aceite pirolítico, arrojó como resultado un contenido de azufre cerca al 0,64% en peso (5452 ppm) en la fracción liviana y 0,80% en peso (6815 ppm) para la fracción pesada. Por otro lado, los compuestos azufrados identificados por GC/MS en la fase superior son benzotiazol y 2-metilbenzotiazol, cuya presencia se justifica en términos de la degradación del mercaptobenzotiazol, un acelerador del proceso de vulcanización del caucho. En la fase inferior se encontró azufre elemental, el cual es adicionado también durante la vulcanización.

El proceso ODS de la mezcla modelo en ausencia de catalizador refleja la alta estabilidad de las moléculas DBT y BTZ hacia la oxidación. Mientras el empleo del ácido acético como catalizador y el peróxido de hidrógeno como agente oxidante conlleva a la formación de la especie activa peroxiácido, la cual cataliza la oxidación de las moléculas azufradas, obteniendo una remoción del 100% en las mezclas modelo. Las mejores condiciones de reacción encontradas para la oxidación del DBT fueron:  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación molar catalizador/oxidante= 0,5, y para el BTZ fueron:  $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación molar catalizador/oxidante= 1,5.

La oxidación de la mezcla modelo utilizando peróxido de hidrógeno y catalizada por el ácido fosfowolfrámico da lugar a la formación de la especie activa polioxoperoxo, quien permite la remoción del 82 y 95% del DBT y BTZ, respectivamente. La remoción de azufre con ácido fosfowolfrámico es menor a la encontrada con ácido acético. Sin embargo es importante mencionar que la relación molar catalizador/oxidante con ácido fosfowolfrámico es 100 veces menor que con ácido acético. En base a esto, puede inferirse que la especie activa polioxoperoxo oxida de manera más eficaz las moléculas azufradas que la especie peroxiácido. Las mejores condiciones de reacción de oxidación del DBT empleando este catalizador fueron:  $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación molar catalizador/oxidante = 0,015. Las condiciones óptimas de oxidación del BTZ fueron:  $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  y relación molar catalizador/oxidante = 0,01.

El reúso del ácido acético en la ODS del DBT resultó favorable ya que conserva la misma actividad. En la oxidación del BTZ, se pierde la actividad en un valor cercano al 67%. El reúso del ácido fosfowolfrámico no resulta tan positivo como el del ácido acético, ya que el peroxiácido pierde cerca del 82% de su actividad hacia la oxidación de BTZ y un 48% en la remoción del DBT.

La desulfuración de la carga real del aceite de pirólisis es del 60% utilizando ambos catalizadores, lo que representa una eliminación de 3240 ppm de azufre en el aceite. Las mejores condiciones encontradas en la mezcla modelo y aplicadas a la carga real de aceite de pirólisis dieron como resultado una diferencia considerable en la oxidación de BTZ. La mezcla modelo no presenta la misma complejidad respecto a la composición química que la mezcla real. Sin embargo, un 60% de remoción de azufre representa un buen punto de partida para el estudio de condiciones de reacción que permitan una eliminación de azufre más efectiva mediante la ODS del aceite de pirólisis.

Entre las principales ventajas de la ODS frente a la HDS, se encuentra la posible valorización del producto final oxidado (sulfonas) en la industria farmacéutica, lo cual garantiza un aprovechamiento económico del mismo. Las condiciones de

operaciones de la ODS son más suaves que la HDS, ya que en ésta última se emplean temperaturas entre 250 a 425 °C y presiones de 5 a 10 MPa. Por otro lado, los tiempos de reacción son favorables en la ODS aun cuando es un sistema tipo *batch*: se evidencia una alta actividad hacia la oxidación de los compuestos azufrados después de tres horas, si se compara con el tiempo de la HDS donde se trabajan reacciones de 12, 24 y 48 horas en continuo. Por último, en la HDS, es posible reusar el catalizador de manera eficiente mediante un proceso de regeneración. En el caso de la ODS, la fase acuosa sin ningún tratamiento adicional, exhibe una importante actividad en la remoción de azufre. Se puede entonces concluir, que la desulfuración oxidativa es una alternativa interesante respecto a la HDS, especialmente para la disminución de altos contenidos de azufre en el aceite pirolítico.

La identificación de los productos de reacción de la ODS (sulfona y sulfóxido de dibenzotiofeno y benzotiazol) representa un valioso aporte de esta investigación, puesto que es el punto de partida para trabajos posteriores enfocados a la extracción de dichos compuestos oxidados.

En la carga real de aceite de pirólisis se logró una reducción del azufre hasta un valor de 2150 ppm, aunque se espera que trabajos futuros conlleven a reducir aún más el contenido de azufre en el aceite de pirólisis, puesto que el congreso de Colombia decretó en la Ley 1205 de 2008 que a partir del 31 de diciembre de 2012 se debería utilizar combustibles con niveles de azufre inferiores a 50 ppm.

## 9. RECOMENDACIONES

Considerando los buenos resultados obtenidos para la desulfuración de las mezclas modelo (BTZ y DBT), se recomienda profundizar en el estudio de las condiciones óptimas de la reacción ODS de la carga real de aceite pirolítico, partiendo de los resultados ya obtenidos. Se recomienda retomar las condiciones de reacción (temperatura, relación catalizador/oxidante y carga/oxidante) utilizando como referencia las condiciones ya obtenidas en el modelo, con el objetivo de determinar la influencia de estas variables en la remoción del compuesto azufrado y la composición del aceite de pirólisis.

Se sugiere proseguir con la extracción y recuperación de los productos de oxidación, mediante destilación, rotoevaporación u otra técnica, ya que estas sulfonas tienen un valor económico adicional en la industria farmacéutica.

Se propone la utilización de líquidos iónicos soportados en un material poroso, en una segunda etapa del proceso de oxidación, con el objetivo de reducir aún más el contenido de azufre presente en el aceite de pirólisis.

## REFERENCIAS

- [1] J. M. Marín Quemada and E. San Martín González, “El Futuro de los combustibles fósiles,” Madrid, España, 2010.
- [2] M. Ruiz Guerrero and F. Bertoncini, “Aplicación de la Cromatografía de Gases Bidimensional en el Análisis de Derivados Azufrados y Nitrogenados en Gasolina,” *Scielo*, vol. 21(1), pp. 43–50, 2010.
- [3] B. Machol and S. Rizk, “Economic value of U.S. fossil fuel electricity health impacts.,” *Environ. Int.*, vol. 52, pp. 75–80, 2013.
- [4] F. Mafakheri and F. Nasiri, “Modeling of biomass-to-energy supply chain operations: Applications, challenges and research directions,” *Energy Policy*, vol. 67, pp. 116–126, 2014.
- [5] J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, “Waste tyre pyrolysis – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.
- [6] S. Ucar, S. Karagoz, A. R. Ozkan, and J. Yanik, “Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis,” *Fuel*, vol. 84, no. 14–15, pp. 1884–1892, 2005.
- [7] V. . Sharma, F. Fortuna, M. Mincarini, M. Berillo, and G. Cornacchia, “Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment,” *Appl. Energy*, vol. 65, no. 1–4, pp. 381–394, 2000.
- [8] G. López, M. Olazar, R. Aguado, and J. Bilbao, “Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor,” *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1946–1952, 2010.
- [9] P. T. Williams, R. P. Bottrill, and a. M. Cunliffe, “Combustion of Tyre Pyrolysis Oil,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 76, no. 4, pp. 291–301, 1998.
- [10] C. A. Castellanos Suarez and N. Y. Ortiz Caceres, “Desulfuración de diesel por oxidación y extracción con solvente.,” Universidad Industrial de Santander (UIS), 2004.
- [11] R. A. Del Águila, “Biodesulfuración de fracciones petrolíferas con *Pseudomonas Putida* CECT5279: Optimización del proceso,” Universidad de Alcalá, Facultad de química, Departamento de química analítica e ingeniería química, 2010.

- [12] T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, and M.-W. Wan, "An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires," *J. Clean. Prod.*, vol. 39, pp. 129–136, 2013.
- [13] S. T. Oyama, "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides," *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 343–352, 2003.
- [14] I. Martínez Sánchez, "Biodesulfurización de bibenzotiofeno con 'Pseudomonas Putida' KTH2 : Una Aproximación al cambio de escala del proceso," Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [15] T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, and M.-W. Wan, "The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires," *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 18, pp. 1850–1858, 2010.
- [16] F. a. Duarte, P. D. a. Mello, C. a. Bizzi, M. a. G. Nunes, E. M. Moreira, M. S. Alencar, H. N. Motta, V. L. Dressler, and É. M. M. Flores, "Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process," *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2158–2164, 2011.
- [17] F. Villaseñor Ortega, "Oxidación del dibenzotiofeno mediante los sistemas: Enzima lacasa-abts o ácido fosfotúngstico-peróxido de hidrógeno y desulfuración oxidativa del diesel," Universidad Autónoma Metropolitana, División de ciencias biológicas y de la salud, Departamento de biotecnología, 2004.
- [18] M. Te, C. Fairbridge, and Z. Ring, "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 267–280, 2001.
- [19] B. Rodríguez-Cabo, H. Rodríguez, E. Rodil, A. Arce, and A. Soto, "Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids," *Fuel*, vol. 117, pp. 882–889, 2014.
- [20] S. M. Salman, S. Narayanaperumal, R. S. Schwab, C. R. Bender, O. E. D. Rodrigues, and L. Dornelles, "CuO nano particles and [bmim]BF<sub>4</sub>: an application towards the synthesis of chiral  $\beta$ -seleno amino derivatives via ring opening reaction of aziridines with diorganyl diselenides," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 22, p. 8478, 2012.
- [21] W. Liang, S. Zhang, H. Li, and G. Zhang, "Oxidative desulfurization of simulated gasoline catalyzed by acetic acid-based ionic liquids at room temperature," *Fuel Process. Technol.*, vol. 109, pp. 27–31, 2013.

- [22] D. Zhao, Y. Wang, and E. Duan, "Oxidative desulfurization of fuel oil by pyridinium-based ionic liquids.," *Molecules*, vol. 14, no. 11, pp. 4351–7, 2009.
- [23] J. Gui, D. Liu, Z. Sun, D. Liu, D. Min, B. Song, and X. Peng, "Deep oxidative desulfurization with task-specific ionic liquids: An experimental and computational study," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 331, no. 1–2, pp. 64–70, 2010.
- [24] B. Benallal, C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot, and M. A. Poirier, "Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres: Comparison with petroleum naphtha," *Fuel*, vol. 74, no. 11, pp. 1589–1594, 1995.
- [25] P. T. Williams and P. Bottrill, "Sulfur-polycyclic tyre pyrolysis oil," *Fuel*, vol. 74, no. 5, pp. 736–742, 1995.
- [26] B. Dusadee, P. Pattarapan, and H. Napida, "Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pyrolysis char system," *Fuel*, vol. 89, no. 89, pp. 2617–1622, 2010.
- [27] W. Kaminsky, C. Mennerich, and Z. Zhang, "Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 334–337, 2009.
- [28] P. Trongkaew, T. Utistham, P. Reubroycharoen, and N. Hinchiranan, "Photocatalytic Desulfurization of Waste Tire Pyrolysis Oil," *Energies*, vol. 4, no. 12, pp. 1880–1896, 2011.
- [29] 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.
- [30] Y. M. Sánchez Rodríguez and D. F. Villamizar Rincón, "Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos," Universidad Industrial de Santander - UIS, 2014.
- [31] H. Aydın and C. İlkılıç, "Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods," *Fuel*, vol. 102, pp. 605–612, 2012.
- [32] C. Miranda, C. César, and S. Martínez, "Pirólisis de llantas usadas : Estudio cinético," vol. IX, no. 32, pp. 8–16, 2006.
- [33] J. Yang and C. Roy, "A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers," *Thermochimica Acta*, vol. 288, no. 1–2, pp. 155–168, 1996.

- [34] S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, and H. Bockhorn, "Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 75, no. 1, pp. 11–18, 2006.
- [35] M. Banar, V. Akyildiz, A. Özkan, Z. Çokaygil, and Ö. Onay, "Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)," *Energy Convers. Manag.*, vol. 62, pp. 22–30, 2012.
- [36] S. Murugan, M. C. Ramaswamy, and G. Nagarajan, "The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 12, pp. 2743–2749, 2008.
- [37] 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.
- [38] M. Rofiqul Islam, H. Haniu, and M. Rafiqul Alam Beg, "Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties," *Fuel*, vol. 87, no. 13–14, pp. 3112–3122, 2008.
- [39] F. M. Collins and A. R. Lucy, "Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 169, no. 96, pp. 397–403, 1997.
- [40] A. M. Dehkordi, M. A. Sobati, and M. A. Nazem, "Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 5, pp. 869–874, 2009.

## BIBLIOGRAFÍA

A. Akbari, M. Omidkhah, and J. T. Darian, "Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 2, pp. 692–705, 2014.

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. M. Dehkordi, M. A. Sobati, and M. A. Nazem, "Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid", *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 5, pp. 869–874, 2009.

B. Benallal, C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot, and M. A. Poirier, "Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres: Comparison with petroleum naphtha", *Fuel*, vol. 74, no. 11, pp. 1589–1594, 1995.

B. Dusadee, P. Pattarapan, and H. Napida, "Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pyrolysis char system", *Fuel*, vol. 89, no. 89, pp. 2617–2622, 2010.

B. Machol and S. Rizk, "Economic value of U.S. fossil fuel electricity health impacts", *Environ. Int.*, vol. 52, pp. 75–80, 2013.

B. Rodríguez-Cabo, H. Rodríguez, E. Rodil, A. Arce, and A. Soto, "Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids", *Fuel*, vol. 117, pp. 882–889, 2014.

C. A. Castellanos Suarez and N. Y. Ortiz Caceres, "Desulfuración de diesel por oxidación y extracción con solvente", Universidad Industrial de Santander (UIS), 2004.

C. Lanju and G. U. O. Shaohui, "Oxidative desulfurization of simulated gasoline over metal oxide-loaded molecular sieve", *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 15, no. 20276015, pp. 520–523, 2007.

C. Miranda, C. César, and S. Martínez, "Pirólisis de llantas usadas: Estudio cinético", vol. IX, no. 32, pp. 8–16, 2006.

D. Zhao, Y. Wang, and E. Duan, "Oxidative desulfurization of fuel oil by pyridinium-based ionic liquids", *Molecules*, vol. 14, no. 11, pp. 4351–7, 2009.

F. a. Duarte, P. D. a. Mello, C. a. Bizzi, M. a. G. Nunes, E. M. Moreira, M. S. Alencar, H. N. Motta, V. L. Dressler, and É. M. M. Flores, "Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process", *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2158–2164, 2011.

F. M. Collins and A. R. Lucy, "Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 169, no. 96, pp. 397–403, 1997.

F. Mafakheri and F. Nasiri, "Modeling of biomass-to-energy supply chain operations: Applications, challenges and research directions", *Energy Policy*, vol. 67, pp. 116–126, 2014.

F. Villaseñor Ortega, "Oxidación del dibenzotiofeno mediante los sistemas: Enzima lacasa-abts o ácido fosfotúngstico-peróxido de hidrógeno y desulfuración oxidativa del diesel", Universidad Autónoma Metropolitana, División de ciencias biológicas y de la salud, Departamento de biotecnología, 2004.

G. López, M. Olazar, R. Aguado, and J. Bilbao, "Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor", *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1946–1952, 2010.

G. Yu, S. Lu, H. Chen, and Z. Zhu, "Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon", *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 11, pp. 2285–2294, 2005.

H. Aydın and C. İlkılıç, "Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods", *Fuel*, vol. 102, pp. 605–612, 2012.

I. Martínez Sánchez, "Biodesulfurización de bibenzotiofeno con 'Pseudomonas Putida' KTH2 : Una Aproximación al cambio de escala del proceso", Universidad Complutense de Madrid, 2014.

J. Bu, G. Loh, C. G. Gwie, S. Dewiyanti, M. Tasrif, and A. Borgna, "Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons", *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 1, pp. 207–217, 2011.

J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, "Waste tyre pyrolysis – A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.

J. F. González, J. M. Encinar, J. L. Canito, and J. J. Rodríguez, "Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 58–59, pp. 667–683, 2001.

J. Gui, D. Liu, Z. Sun, D. Liu, D. Min, B. Song, and X. Peng, "Deep oxidative desulfurization with task-specific ionic liquids: An experimental and computational study", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 331, no. 1–2, pp. 64–70, 2010.

J. H. Kim, X. Ma, A. Zhou, and C. Song, "Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different

adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism”, *Catal. Today*, vol. 111, no. 1–2, pp. 74–83, Jan. 2006.

J. M. Marín Quemada and E. San Martín González, “El Futuro de los combustibles fósiles”, Madrid, España, 2010.

J. Robertson and T. J. Bandosz, “Photooxidation of dibenzothiophene on TiO<sub>2</sub>/hectorite thin films layered catalyst”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 299, no. 1, pp. 125–35, 2006.

J. Yang and C. Roy, “A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers”, *Thermochimica Acta*, vol. 288, no. 1–2, pp. 155–168, 1996.

L. Liu, Y. Zhang, and W. Tan, “Ultrasound-assisted oxidation of dibenzothiophene with phosphotungstic acid supported on activated carbon”, *Ultrason. Sonochem.*, 2013.

M. Ali, a Almalki, B. Elali, G. Martinie, and M. Siddiqui, “Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques”, *Fuel*, vol. 85, no. 10–11, pp. 1354–1363, 2006.

M. Banar, V. Akyildiz, A. Özkan, Z. Çokaygil, and Ö. Onay, “Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel)”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 62, pp. 22–30, 2012.

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. Miranda, F. Pinto, I. Gulyurtlu, and I. Cabrita, “Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study”, *Fuel*, vol. 103, pp. 542–552, 2013.

M. Rofiquel Islam, H. Haniu, and M. Rafiquel Alam Beg, "Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties", *Fuel*, vol. 87, no. 13–14, pp. 3112–3122, 2008.

M. Ruiz Guerrero and F. Bertoncini, "Aplicación de la cromatografía de gases bidimensional en el análisis de derivados azufrados y nitrogenados en gasolina", *SciELO*, vol. 21(1), pp. 43–50, 2010.

M. Te, C. Fairbridge, and Z. Ring, "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 267–280, 2001.

M. Zhang, W. Zhu, S. Xun, H. Li, Q. Gu, Z. Zhao, and Q. Wang, "Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids", *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 328–336, 2013.

P. T. Williams and P. Bottrill, "Sulfur-polycyclic tyre pyrolysis oil", *Fuel*, vol. 74, no. 5, pp. 736–742, 1995.

P. T. Williams, "Pyrolysis of waste tyres: A review", *Waste Manag.*, vol. 33, no. 8, pp. 1714–1728, 2013.

P. T. Williams, R. P. Bottrill, and A. M. Cunliffe, "Combustion of tyre pyrolysis oil", *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 76, no. 4, pp. 291–301, 1998.

P. Trongkaew, T. Utistham, P. Reubroycharoen, and N. Hinchiranan, "Photocatalytic desulfurization of waste tire pyrolysis oil", *Energies*, vol. 4, no. 12, pp. 1880–1896, 2011.

R. A. Del Águila, "Biodesulfuración de fracciones petrolíferas con *Pseudomonas Putida* CECT5279: Optimización del proceso", Universidad de Alcalá, Facultad de química, Departamento de química analítica e ingeniería química, 2010.

R. Murillo, E. Aylón, M. V. Navarro, M. S. Callén, A. Aranda, and A. M. Mastral, "The application of thermal processes to valorise waste tyre", *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 2, pp. 143–147, 2006.

R. Vargas and O. Núñez, "The photocatalytic oxidation of dibenzothiophene (DBT)", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 294, no. 1–2, pp. 74–81, 2008.

S. M. Salman, S. Narayanaperumal, R. S. Schwab, C. R. Bender, O. E. D. Rodrigues, and L. Dornelles, "CuO nano particles and [bmim]BF<sub>4</sub>: an application towards the synthesis of chiral  $\beta$ -seleno amino derivatives via ring opening reaction of aziridines with diorganyl diselenides", *RSC Adv.*, vol. 2, no. 22, p. 8478, 2012.

S. Matsuzawa, J. Tanaka, S. Sato, and T. Ibusuki, "Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO<sub>2</sub>: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation", vol. 149, pp. 183–189, 2002.

S. Murugan, M. C. Ramaswamy, and G. Nagarajan, "The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines", *Waste Manag.*, vol. 28, no. 12, pp. 2743–2749, 2008.

S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, and H. Bockhorn, "Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 75, no. 1, pp. 11–18, 2006.

S. T. Oyama, "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides", *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 343–352, 2003.

S. Ucar, S. Karagoz, A. R. Ozkan, and J. Yanik, "Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis", *Fuel*, vol. 84, no. 14–15, pp. 1884–1892, 2005.

T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, and M.-W. Wan, "An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires", *J. Clean. Prod.*, vol. 39, pp. 129–136, 2013.

T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, and M.-W. Wan, "The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires", *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 18, pp. 1850–1858, 2010.

V. Sharma, F. Fortuna, M. Mincarini, M. Berillo, and G. Cornacchia, "Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment", *Appl. Energy*, vol. 65, no. 1–4, pp. 381–394, 2000.

W. Kaminsky, C. Mennerich, and Z. Zhang, "Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 334–337, 2009.

W. Liang, S. Zhang, H. Li, and G. Zhang, "Oxidative desulfurization of simulated gasoline catalyzed by acetic acid-based ionic liquids at room temperature", *Fuel Process. Technol.*, vol. 109, pp. 27–31, 2013.

W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, M. Zhang, D. Du, Q. Wang, and Z. Zhao, "Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids", *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 70–76, 2012.

Y. Dai, D. Zhao, and Y. Qi, "Sono-desulfurization oxidation reactivities of FCC diesel fuel in metal ion/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems", *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, no. 1, pp. 264–8, 2011.

Y. M. Sánchez Rodríguez and D. F. Villamizar Rincón, “Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos”, Universidad Industrial de Santander - UIS, 2014.

## **ANEXOS**

### **ANEXO A. Norma ASTM D5374-08-1.2.2008**

Métodos de prueba estándar para la determinación instrumental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en muestras de laboratorio del carbón

#### **Alcance**

1.1 Este método de ensayo cubre la determinación de carbono en el intervalo de 54,9% m/m a 84,7% m/m, hidrógeno en el intervalo de 3,25% m/m a 5,10% m/m, y el nitrógeno en el intervalo de 0.57% m/m a 1.80% m / m, en la muestra de análisis.

Nota 1-Los carbones incluidos en el estudio de laboratorio, se emplearon para obtener la precisión de la presente norma ASTM cubierta rango de lignito de A a baja bituminosa volátil. Información adicional sobre la composición de estos carbones aparece en el anexo A5.

1.2 Los valores indicados en unidades SI deben ser considerados como el estándar.

1.3 Esta norma no pretende considerar todos los problemas de seguridad, si los hay, asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reglamentarias antes de su uso.

## **Significado y uso**

Los valores de carbono e hidrógeno se pueden utilizar para determinar la cantidad de oxígeno (aire) que se requiere en los procesos de combustión y para el cálculo de la eficiencia de los procesos de combustión.

La determinación de carbono e hidrógeno puede ser utilizado en los cálculos de balance de materia, incluyendo, reactividad y rendimiento de los productos relevantes en los procesos de conversión del carbón como la gasificación y licuefacción.

Los valores de carbono y nitrógeno se pueden usar en los cálculos de balance de materia empleados para los propósitos de cuantificación de emisiones.

Nota 2-La composición del carbón pesado cambia a la velocidad en que varía de carbón a carbón durante el almacenamiento. Como resultado utilizando el carbón para la calibración, puede resultar estimaciones incorrectas de carbono y contenido de hidrógeno.

## **ANEXO B. Norma ASTM D7582-15**

Métodos de prueba estándar para el análisis proximal de carbón y coque por análisis termogravimétrico macro

### **Alcance**

1.1 Estos métodos de ensayo instrumentales cubren la determinación de humedad, materia volátil y cenizas, y el cálculo del carbono fijado en el análisis de muestras de carbón y coque preparados de acuerdo con las prácticas D2013 y D346.

1.2 Estos métodos de ensayo instrumentales no son aplicables a los analizadores termogravimétricos utilizando muestras en rango de microgramos.

1.3 Métodos de Ensayo D3173, D3174, D3175 se considerarán los métodos de referencia de la prueba.

1.4 Los valores indicados en unidades SI deben ser considerados como los estándares. No hay otras unidades de medida que se incluyen en esta norma.

1.5 Esta norma no pretende considerar todos los problemas de seguridad, si los hay, asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma establecer prácticas de seguridad y salud y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reglamentarias antes de su uso

### **Significado y uso**

2.1 Humedad, según lo determinado por este método de ensayo instrumental, se utiliza para el cálculo de otros resultados analíticos a una base seca utilizando procedimientos en la práctica D3180.

2.2 La humedad puede ser utilizado en conjunción con la pérdida de humedad de secado al aire, se determina por el Método de Ensayo D3302 para la cuantificación de humedad total en el carbón. La humedad total se utiliza para el cálculo de otros resultados analíticos en base a la práctica D3180.

2.3 El rendimiento de ceniza es el residuo que queda después de calentar las muestras de carbón y coque (véase la nota 1).

NOTA 1: La ceniza difiere de los resultados obtenidos en la composición y cantidad de los componentes minerales presentes en el carbón original. La combustión provoca una expulsión de toda el agua, la pérdida de dióxido de carbono a partir de carbonatos, la conversión de la pirita de hierro en óxidos de hierro y óxidos de azufre, y otras reacciones químicas. Los rendimientos de ceniza, según lo determinado por este método de ensayo, pueden diferir de la cantidad de ceniza que se produce en las operaciones de hornos u otros sistemas de combustión debido a las condiciones de combustión y la cantidad de ceniza.

2.4 El rendimiento de ceniza es usado, (1) como un parámetro para evaluar los procedimientos de muestreo y los procesos de limpieza de carbón, (2) en el cálculo de análisis último de oxígeno por diferencia usando la practica D3176, (3) en los cálculos se incluyen balance de materiales, la reactividad y los rendimientos de productos relacionados con los procesos de conversión del carbón como la gasificación y licuefacción, (4) en los cálculos para estimar la carga en los precipitadores electrostáticos, en la ceniza y sistemas de eliminación de cenizas de fondo, así como las tasas de erosión en los sistemas de calderas.

2.5 El rendimiento de materia volátil, se puede utilizar para (1) indicar rendimiento de coque en la carbonización, (2) proporcionar la base para la compra y venta, o (3) establecer las características de combustión.

2.6 El carbón fijo es un valor calculado. Es la diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad, ceniza, y la materia volátil. Todos los porcentajes serán en la misma base de referencia a la humedad.

2.7 La humedad, cenizas, y materias volátiles son tres de los principales parámetros utilizados para evaluar la calidad del carbón

## ANEXO C. Análisis factorial para BTZ con ácido acético

### AJUSTE FACTORIAL DE EFECTOS ESTANDARIZADOS PARA BTZ

#### Ajuste factorial: rendimiento 1 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para Rendimiento 1H (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		37,74	0,6673	56,55	0
Temperatura	26,14	13,07	0,6673	19,59	0
Relación A.A/Oxi	24,63	12,32	0,6673	18,46	0

S = 1,88742      PRESS = 45,5979  
R-cuad. = 99,31%   R-cuad.(pred.) = 98,24%   R-cuad.(ajustado) = 99,04%

#### Ajuste factorial: rendimiento 2 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para Rendimiento 2H (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		49,56	0,6734	73,6	0
Temperatura	26,59	13,3	0,6734	19,75	0
Relación A.A/Oxi	27,09	13,55	0,6734	20,12	0

S = 1,90456      PRESS = 46,4300  
R-cuad. = 99,37%   R-cuad.(pred.) = 98,40%   R-cuad.(ajustado) = 99,12%

#### Ajuste factorial: rendimiento 3 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 3 h (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		55,63	1,961	28,37	0
Temperatura	25,27	12,63	1,961	6,44	0,001
Relación A.A/Oxi	27,54	13,77	1,961	7,02	0,001

S = 5,54623      PRESS = 393,736  
 R-cuad. = 94,78%   R-cuad.(pred.) = 86,64%   R-cuad.(ajustado) = 92,70%

**Ajuste factorial: rendimiento 4 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi**

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 4 h (unidades codificadas)

<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		60,916	2,251	27,06	0
<b>Temperatura</b>	16,936	8,468	2,251	3,76	0,013
<b>Relación A.A/Oxi</b>	28,899	14,449	2,251	6,42	0,001

S = 6,36762      PRESS = 518,996  
 R-cuad. = 91,71%   R-cuad.(pred.) = 78,79%   R-cuad.(ajustado) = 88,40%

**Ajuste factorial: rendimiento 5 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi**

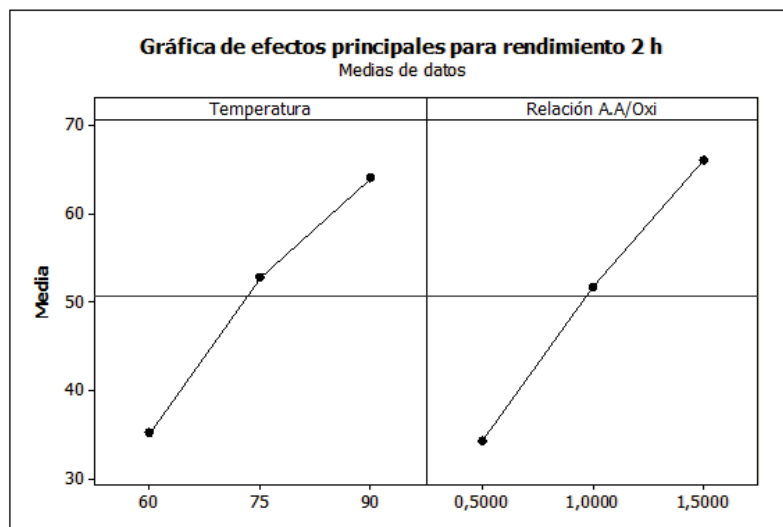
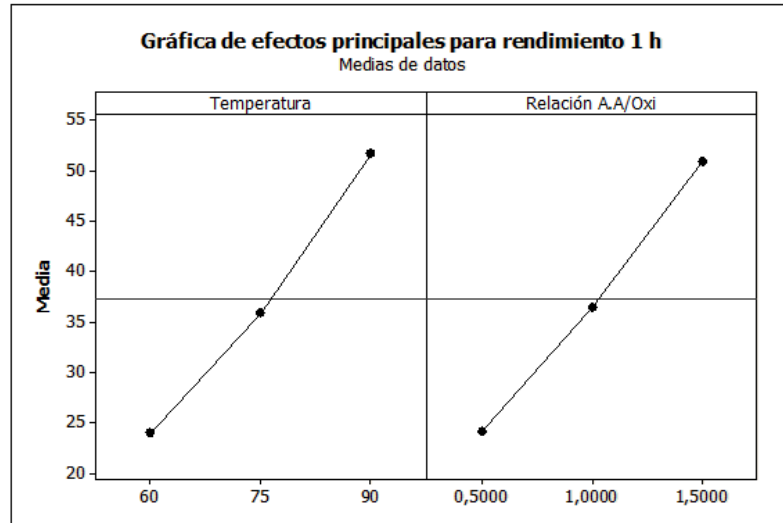
Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 5 h (unidades codificadas)

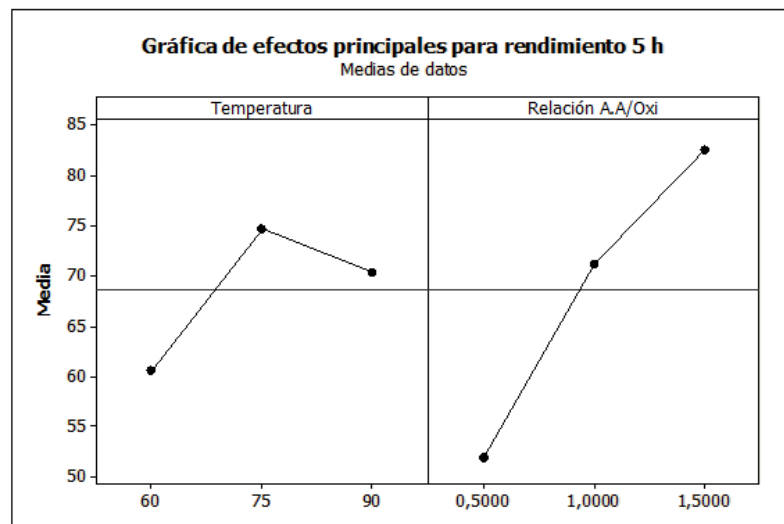
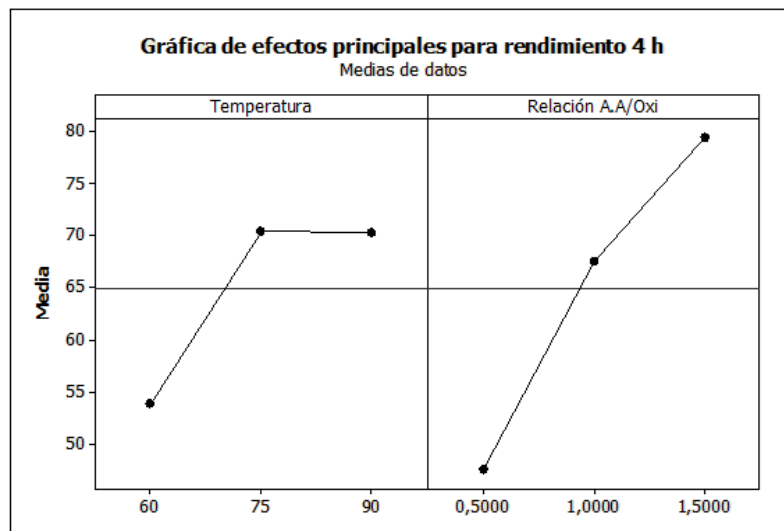
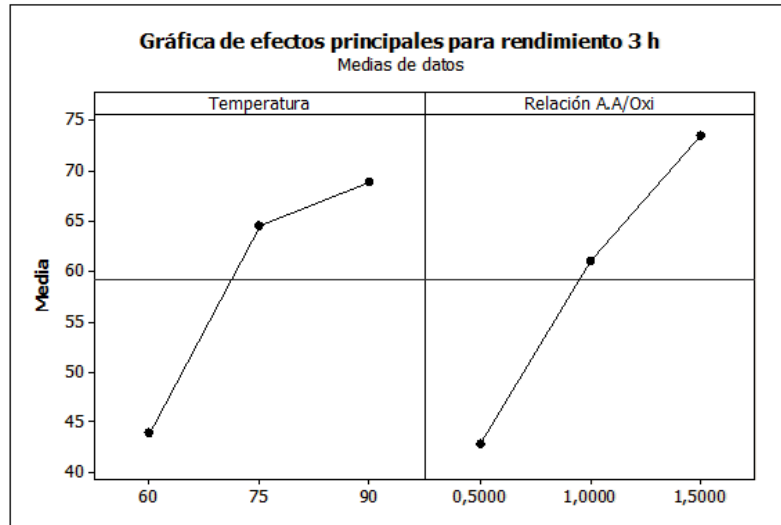
<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		64,734	2,589	25	0
<b>Temperatura</b>	10,716	5,358	2,589	2,07	0,093
<b>Relación A.A/Oxi</b>	28,884	14,442	2,589	5,58	0,003

S = 7,32392      PRESS = 686,590  
 R-cuad. = 87,62%   R-cuad.(pred.) = 68,31%   R-cuad.(ajustado) = 82,67%

ANEXO D. Gráficas del análisis factorial para BTZ con ácido acético

GRÁFICAS DE EFECTOS PRINCIPALES PARA BTZ





## ANEXO E. Análisis factorial para DBT con ácido acético

### AJUSTE FACTORIAL DE EFECTOS ESTANDARIZADOS PARA DBT

#### Ajuste factorial: rendimiento 1 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 1 h (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		77,57	4,569	16,98	0
Temperatura	41,15	20,57	4,569	4,5	0,006
Relación A.A/Oxi	20,34	10,17	4,569	2,23	0,077

S = 12,9235      PRESS = 2137,81  
R-cuad. = 83,46%    R-cuad.(pred.) = 57,65%    R-cuad.(ajustado) = 76,84%

#### Ajuste factorial: rendimiento 2 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 2 h (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		90,707	3,332	27,22	0
Temperatura	14,76	7,38	3,332	2,21	0,078
Relación A.A/Oxi	14,706	7,353	3,332	2,21	0,078

S = 9,42558      PRESS = 1137,17  
R-cuad. = 66,16%    R-cuad.(pred.) = 13,36%    R-cuad.(ajustado) = 52,62%

#### Ajuste factorial: rendimiento 3 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 3 h (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		97,6536	0,2366	412,72	0
Temperatura	0,8838	0,4419	0,2366	1,87	0,121
Relación A.A/Oxi	0,8461	0,423	0,2366	1,79	0,134

S = 0,669235      PRESS = 5,73280  
R-cuad. = 57,21%    R-cuad.(pred.) = 0,00%    R-cuad.(ajustado) = 40,0

### Ajuste factorial: rendimiento 4 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 4 h (unidades codificadas)

<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		98,0908	0,01909	5137,18	0
<b>Temperatura</b>	-0,0659	-0,0329	0,01909	-1,73	0,145
<b>Relación A.A/Oxi</b>	-0,1036	-0,0518	0,01909	-2,71	0,042

S = 0,0540068      PRESS = 0,0373342  
R-cuad. = 67,40%    R-cuad.(pred.) = 16,54%    R-cuad.(ajustado) = 54,36%

### Ajuste factorial: rendimiento 5 h vs. Temperatura. Relación A.A/Oxi

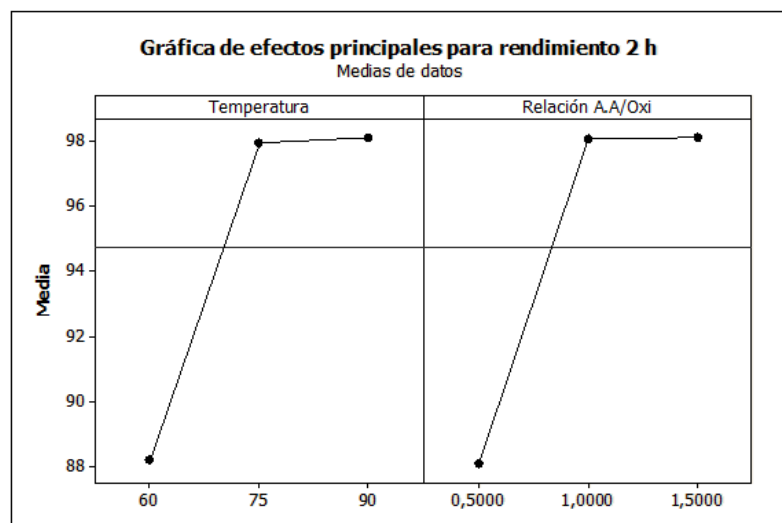
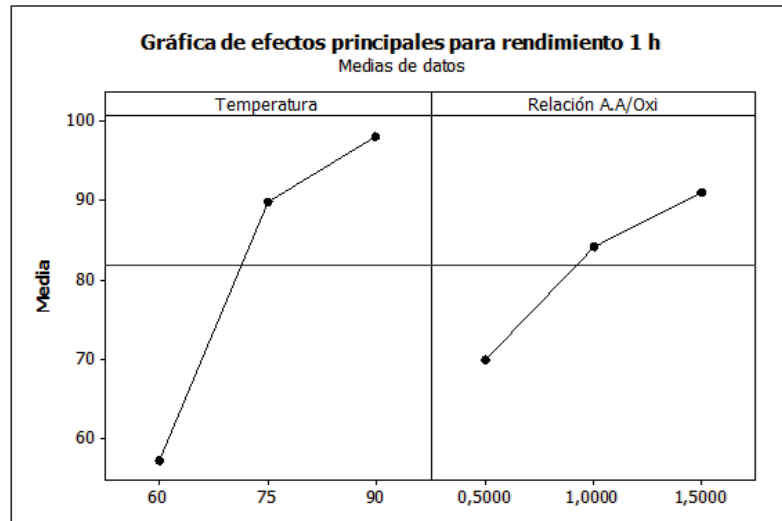
Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 5 h (unidades codificadas)

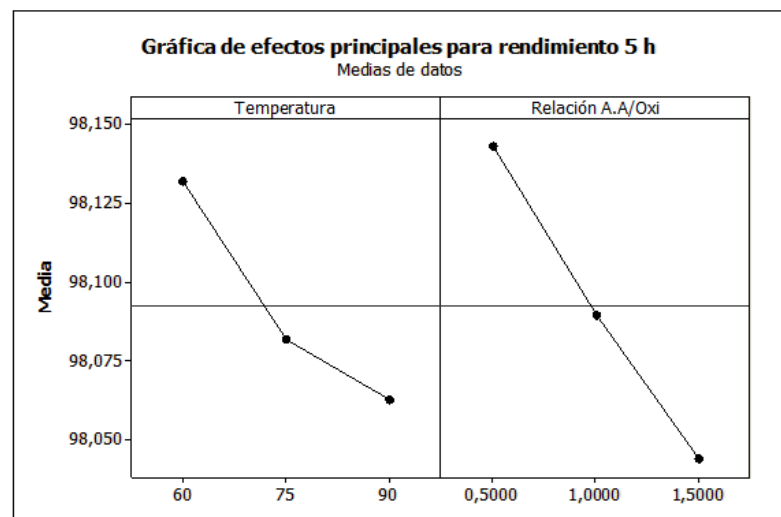
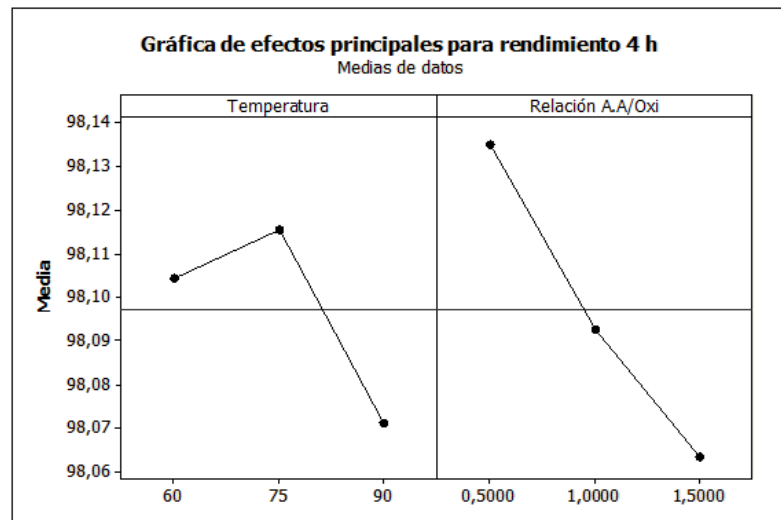
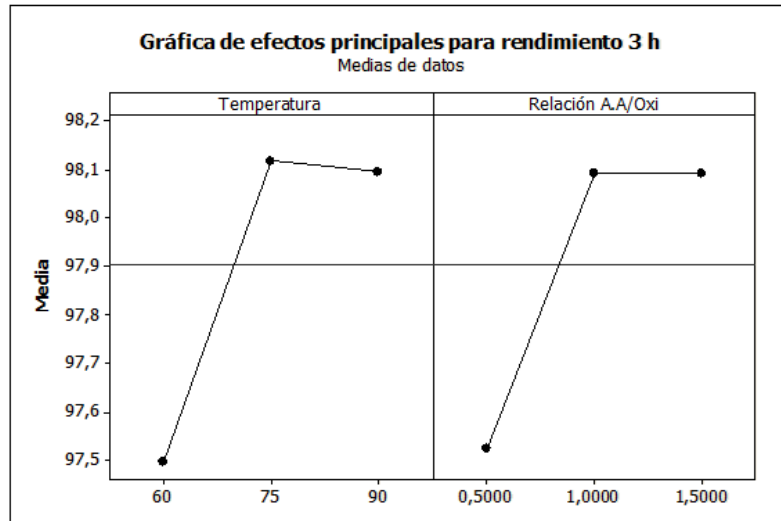
<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		98,095	0,01522	6443,77	0
<b>Temperatura</b>	-0,0742	-0,0371	0,01522	-2,44	0,059
<b>Relación A.A/Oxi</b>	-0,1036	-0,0518	0,01522	-3,4	0,019

S = 0,0430578      PRESS = 0,0237308  
R-cuad. = 77,79%    R-cuad.(pred.) = 43,14%    R-cuad.(ajustado) = 68,91%

## ANEXO F. Gráficas del análisis factorial para DBT con ácido acético

### GRÁFICAS DE EFECTOS PRINCIPALES PARA DBT





## ANEXO G. Análisis factorial para BTZ con ácido fosfowolfrámico

### AJUSTE FACTORIAL DE EFECTOS ESTANDARIZADOS PARA BTZ

#### Ajuste factorial: rendimiento 1 h vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 1 h (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		69,09	1,086	63,61	0
Temperatura	29,92	14,96	1,086	13,77	0
Relación A.F/Oxi	26,01	13,01	1,086	11,97	0

S = 3,07180      PRESS = 120,780  
R-cuad. = 98,52%   R-cuad.(pred.) = 96,21%   R-cuad.(ajustado) = 97,93%

#### Ajuste factorial: rendimiento 2 h vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 2 h (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		78,37	2,587	30,29	0
Temperatura	23,89	11,95	2,587	4,62	0,006
Relación A.F/Oxi	25,65	12,82	2,587	4,96	0,004

S = 7,31818      PRESS = 685,514  
R-cuad. = 90,17%   R-cuad.(pred.) = 74,84%   R-cuad.(ajustado) = 86,24%

#### Ajuste factorial: rendimiento 3 h vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 3 h (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		83,933	2,228	37,67	0
Temperatura	17,328	8,664	2,228	3,89	0,012
Relación A.F/Oxi	20,689	10,344	2,228	4,64	0,006

S = 6,30234      PRESS = 508,410

R-cuad. = 88,00% R-cuad.(pred.) = 69,28% R-cuad.(ajustado) = 83,20

**Ajuste factorial: rendimiento 4 h vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi**

Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 4 h (unidades codificadas)

<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		86,75	1,966	44,13	0
<b>Temperatura</b>	13,081	6,54	1,966	3,33	0,021
<b>Relación A.F/Oxi</b>	17,62	8,81	1,966	4,48	0,007

S = 5,56058 PRESS = 395,776  
 R-cuad. = 86,17% R-cuad.(pred.) = 64,59% R-cuad.(ajustado) = 80,64%

**Ajuste factorial: rendimiento 5 h vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi**

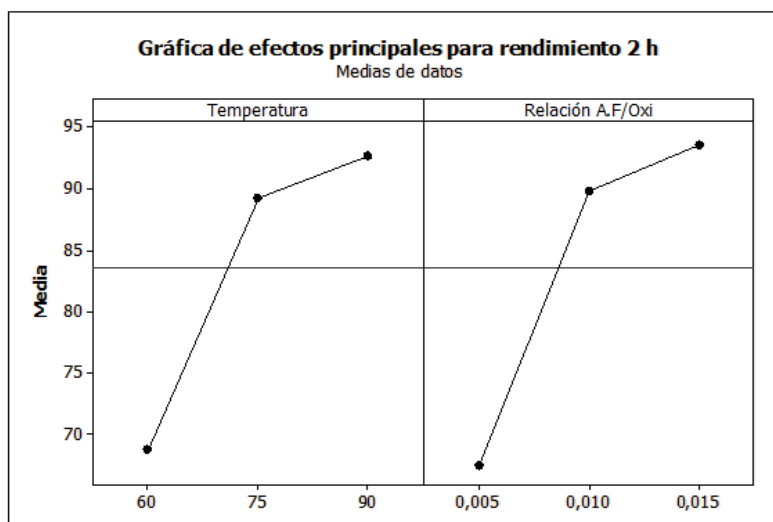
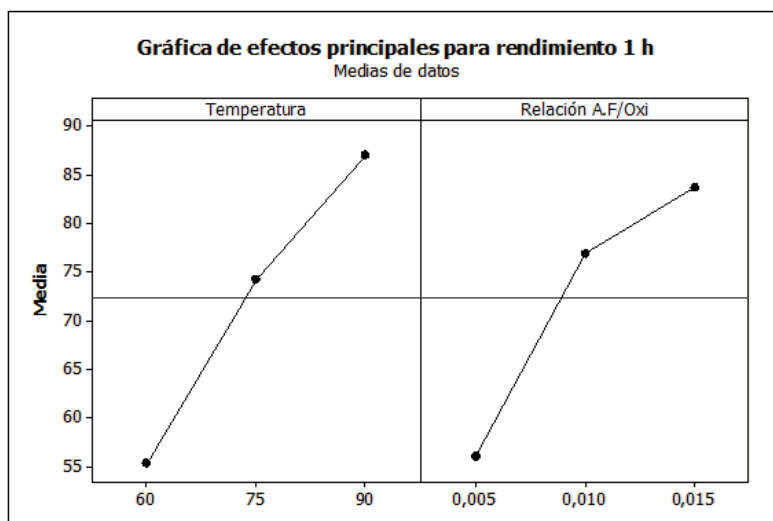
Efectos y coeficientes estimados para rendimiento 5 h (unidades codificadas)

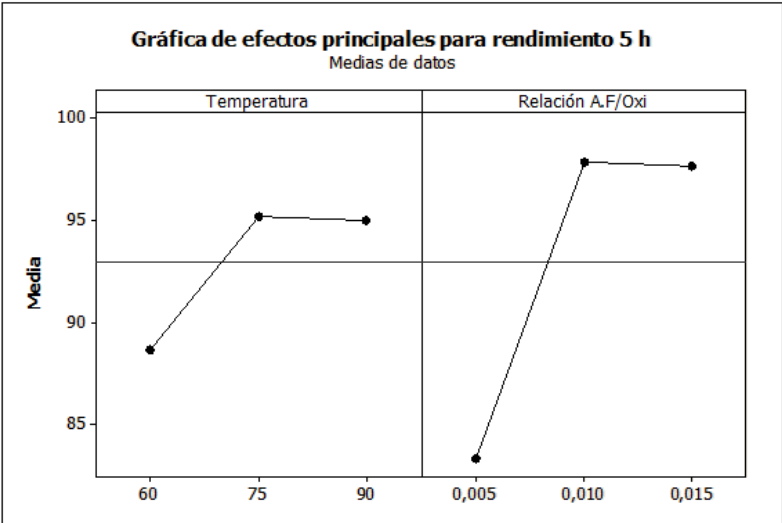
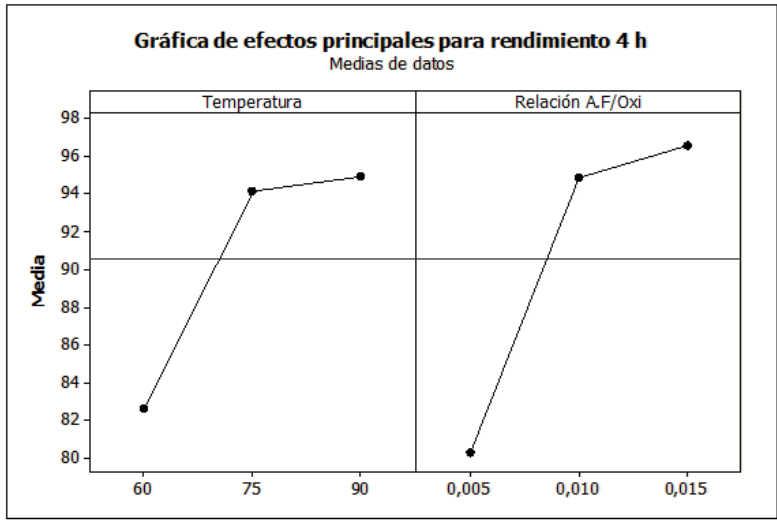
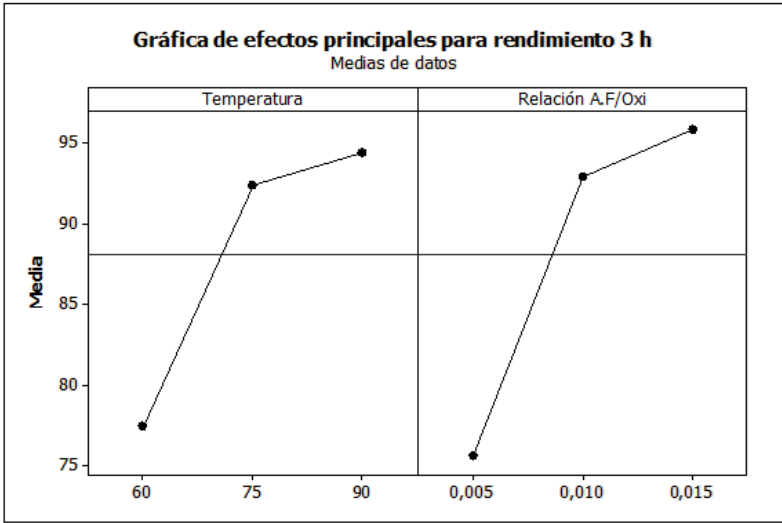
<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		88,726	1,808	49,08	0
<b>Temperatura</b>	10,715	5,358	1,808	2,96	0,031
<b>Relación A.F/Oxi</b>	15,473	7,737	1,808	4,28	0,008

S = 5,11307 PRESS = 334,636  
 R-cuad. = 84,42% R-cuad.(pred.) = 60,12% R-cuad.(ajustado) = 78,19%

## ANEXO H. Gráficas del análisis factorial para BTZ con ácido fosfowolfrámico

### GRÁFICAS DE EFECTOS PRINCIPALES PARA BTZ





## ANEXO I. Análisis factorial para DBT con ácido fosfowolfrámico

### AJUSTE FACTORIAL DE EFECTOS ESTANDARIZADOS PARA DBT

#### Ajuste factorial: Rendimiento 1H vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para Rendimiento 1H (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		53,3	1,635	32,6	0
Temperatura	21,362	10,681	1,635	6,53	0,001
Relación A.F/Oxi	13,525	6,763	1,635	4,14	0,009

S = 4,62469      PRESS = 273,764  
R-cuad. = 92,28%    R-cuad.(pred.) = 80,24%    R-cuad.(ajustado) = 89,19%

#### Ajuste factorial: Rendimiento 2H vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para Rendimiento 2H (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		63,331	0,85	74,51	0
Temperatura	18,953	9,476	0,85	11,15	0
Relación A.F/Oxi	11,754	5,877	0,85	6,91	0,001

S = 2,40404      PRESS = 73,9767  
R-cuad. = 97,18%    R-cuad.(pred.) = 92,77%    R-cuad.(ajustado) = 96,05%

#### Ajuste factorial: Rendimiento 3H vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para Rendimiento 3H (unidades codificadas)

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		68,126	1,147	59,4	0
Temperatura	18,396	9,198	1,147	8,02	0
Relación A.F/Oxi	8,714	4,357	1,147	3,8	0,013

S = 3,24394      PRESS = 134,696  
R-cuad. = 94,03%    R-cuad.(pred.) = 84,72%    R-cuad.(ajustado) = 91,64%

### Ajuste factorial: Rendimiento 4H vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para Rendimiento 4H (unidades codificadas)

<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		72,989	0,9384	77,78	0
<b>Temperatura</b>	13,951	6,975	0,9384	7,43	0,001
<b>Relación A.F/Oxi</b>	4,517	2,259	0,9384	2,41	0,061

S = 2,65408      PRESS = 90,1648

R-cuad. = 92,43%    R-cuad.(pred.) = 80,62%    R-cuad.(ajustado) = 89,40%

### Ajuste factorial: Rendimiento 5H vs. Temperatura. Relación A.F/Oxi

Efectos y coeficientes estimados para Rendimiento 5H (unidades codificadas)

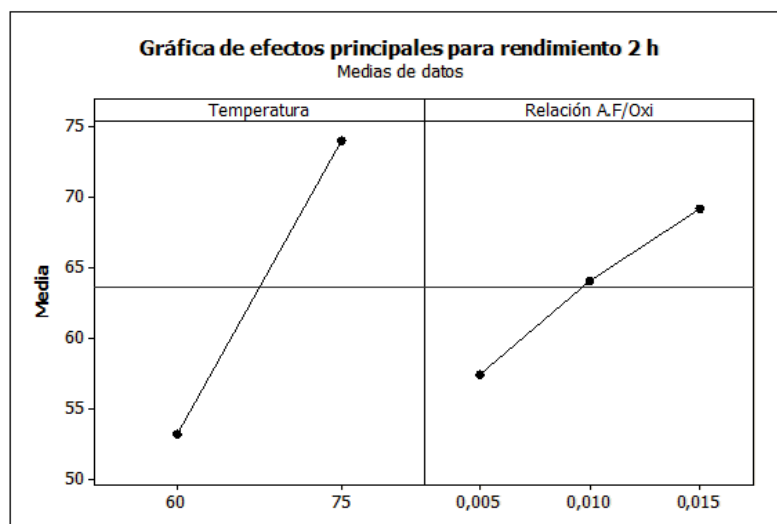
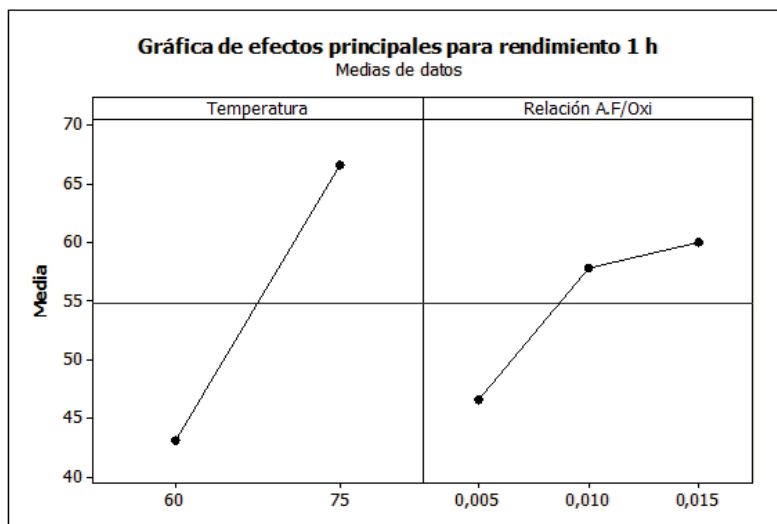
<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>SE Coef</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Constante</b>		74,93	0,9987	75,02	0
<b>Temperatura</b>	14,246	7,123	0,9987	7,13	0,001
<b>Relación A.F/Oxi</b>	3,684	1,842	0,9987	1,84	0,124

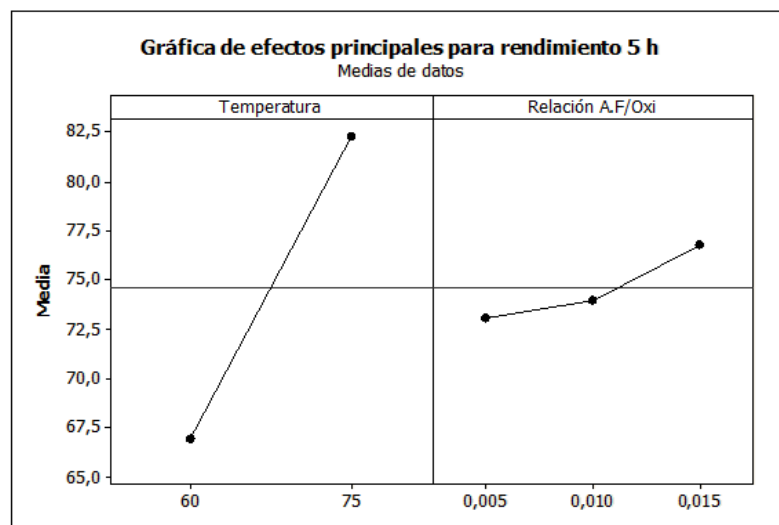
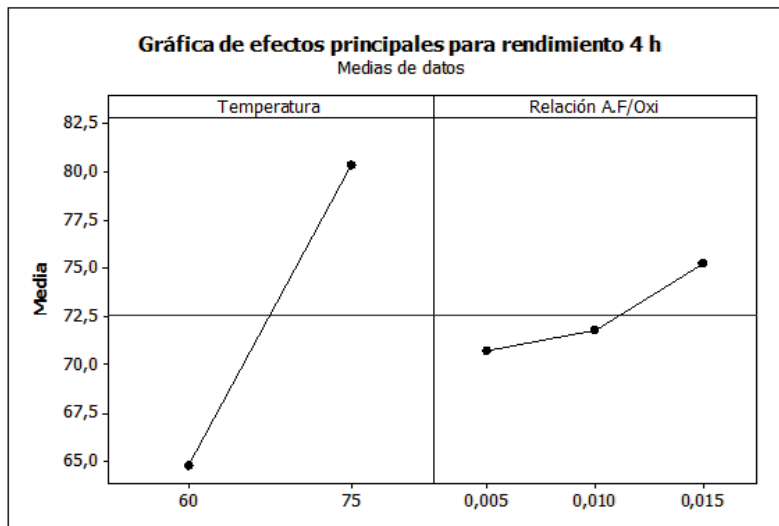
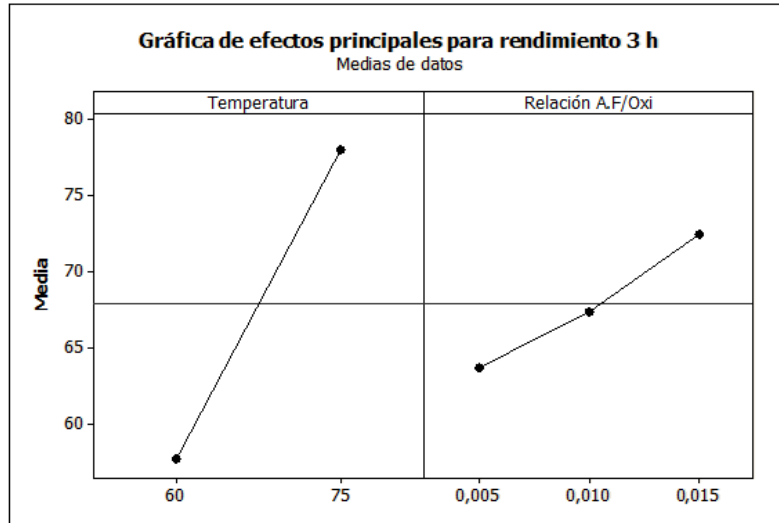
S = 2,82488      PRESS = 102,143

R-cuad. = 91,56%    R-cuad.(pred.) = 78,40%    R-cuad.(ajustado) = 88,19%

## ANEXO J. Gráficas del análisis factorial para DBT con ácido fosfowolfrámico

### GRÁFICAS DE EFECTOS PRINCIPALES PARA DBT





## ANEXO K. Cromatograma de la fase superior del aceite pirolítico

Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de la fase superior de aceite pirolítico obtenido por pirólisis térmica a 466 °C.

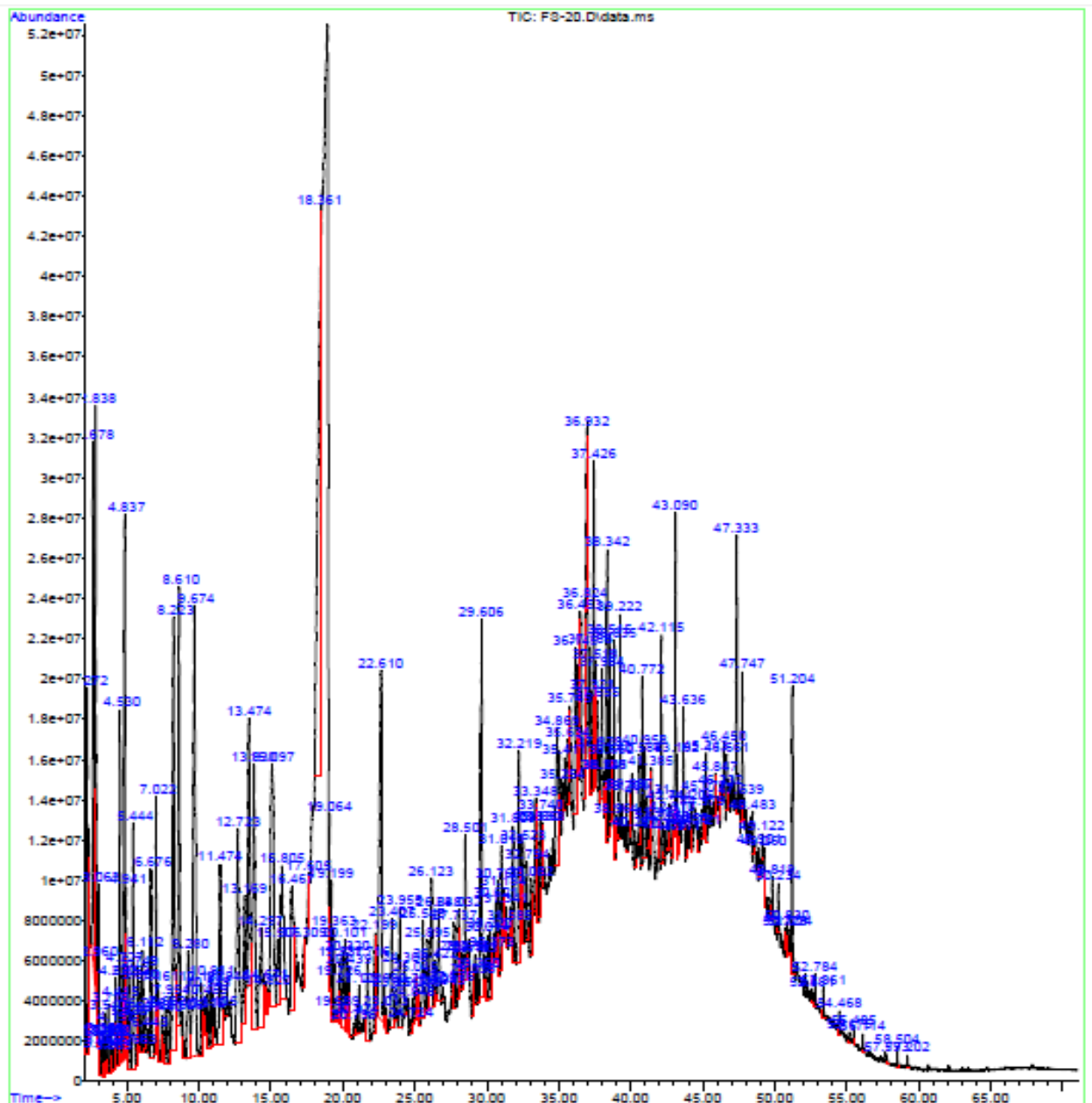


Figura 39. Cromatograma fase liviana del aceite de pirólisis.

**Tabla 24.** Compuestos presentes en la fase liviana del aceite de pirólisis

<b>COMPUESTOS FASE LIVIANA ACEITE PIROLÍTICO</b>	
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-Metiletenil-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-Trimetilbicicloheptano	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

1-Isopropenil-4-Metil-Ciclohexeno	1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-Dimetilnaftaleno
1-Metil-4,1-Metiletilbenceno	3-(4-Metilfenil)-2 –Propenal
2-Metil-1-Propenilbenceno	3-Metil-1-Butilbenceno
1-Metil-4,1-Metileildienociclohexeno	1,1-Dimetil-1h-Indeno
N,N-3-Trimetil-2-Piridamina	1-(3-Metilfenil) Buta-1,3-Dien
Isómero Dihidrocarveol	2,4,6-Trimetil-2,3-Dihidro-1h-Indeno
2-Metil-6-Metileno-7-Octen-2-Ol	2-O-Hidroxifenil-1,3-Butadieno
1-Dodecen-3-Ino	2-Metilbenzotiazol
1-Metil-3,1-Metiletilbenceno	Tridecano
1-Butenilbenceno	1-Metilnaftaleno
1,1-Dimetil-2-Propenil-1-Ciclohexeno	4-(2-Butenil)-1,2-Dimetilbenceno
1,2-Dimetilenociclohexano	2,3-Dihidro-1,1,3-Trimetil-1h-Indeno
2-Metildecahidronaftaleno	3-Ciclohexenbenceno
5-Metil-2,3-Dihidro-1h-Indeno	1h-Ciclopropilazuleno
1,3-Dimetil-2-Vinilbenceno	9-(1-Metileildieno)-1,5 Cicoundecano
1,2,3,4-Tetrametil-Benceno	1,2,3-Trimetil-1h-Indeno
1-Metil-1h-Indeno	Tetrametil-Tricicoundecano
Pentilbenceno	Tetradecano
7-Etileno-Biciclo-2,4-Dieno	1,4,4-Trimetil-8-Metileno-1,5-Cicoundecano
1,5-Dietenil-3-Metil-2-Metileno-Ciclohexano	2,4,8-Trimetil-1,2,3,4-Tetrahidroquinoleina
1-Metil-2-(1-Metil-2-Propenil)Benceno	4-Hexen-1-One-5-Metil-1-(4-Metil-3-Ciclohexeno)
2,4-Dimetilquinoleina	1,2,3,4,7-Hexahidro-1,4,4,5-Tetrametil-1,3-Etanoindeno
Azuleno	2,6,6-Trimetil-1-Ciclohexeno
Pentadecano	Octadecano
Benzociclooctano	1-Etilamino-2-Fenilbenceno
1-Hexadecano	Hexadecanitrilo
N-Fenilbenzamina	2-Metil-3-(3-Metil-2-Butenil)-2-(4-Metil-3-Pentenil)-Oxetano
Octadecanol	1h-Benzimidazol
Heptadecano	1-Fenantrenocarboxialdehido
4-Cloro-N-Metil-3-Nitrobenzamina	1,4,7-Trimetil-2-Azafluoreno
5-Etenil-1,4-Dimetilnaftaleno	2,3,4,5,6-Pentaclorobenzamina
Isopropilbifenilo	1-Metil-7-(1-Metiletil)-Fenantreno
Nonadecano	2,3,4,5,6-Pentaetilestireno
Heptadecanitrilo	3-Metilcriseno
Eicosano	Ácido Bencenodicarboxílico

## ANEXO L. Cromatograma de la fase inferior del aceite pirólítico

Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de la fase inferior de aceite pirólítico obtenido por pirólisis térmica a 466 °C.

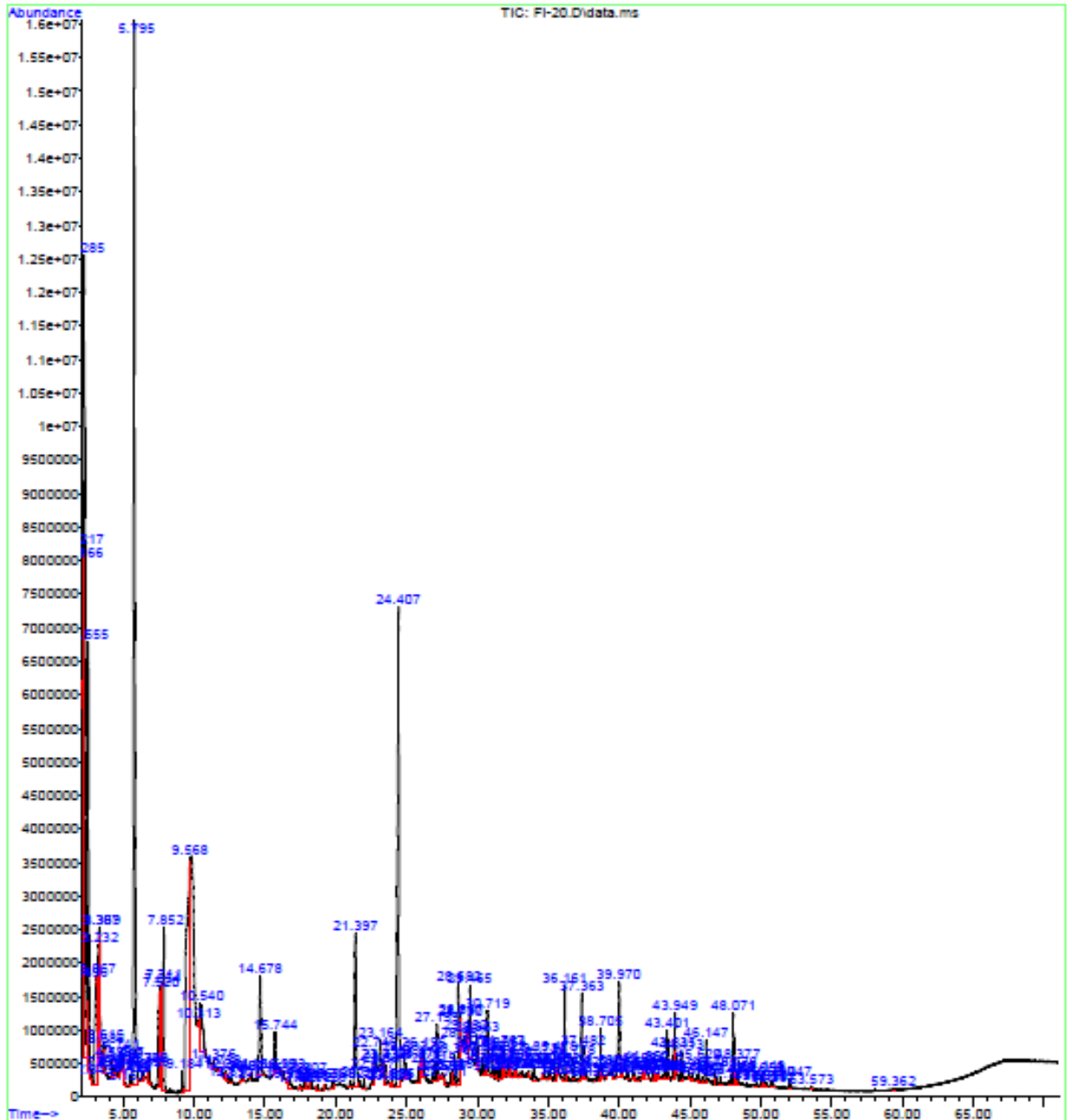


Figura 40. Cromatograma fase pesada del aceite de pirólisis

**Tabla 25.** Compuestos presentes en la fase pesada del aceite de pirólisis

<b>COMPUESTOS FASE PESADA ACEITE PIROLÍTICO</b>	
Acetona	2-Etil-1-Hexanol
Propanal	4-Nonino
2-Propanona	1-Metil-2-Pirrolidinona
Hexanol	Etil Ester L-Histeina
Hexano	2-Metilpirido-Oxazol
Dioxido De Azufre	3,4,5,6-Tetrametil-2-Piridinona
2-Metil-2-Propanoamina	3-Metilpirrolidona
1,4-Dioxano	2-Pirrolidinona
Ácido Butanoico	Ácido Octanoico
2,3-Dimetil-1-Buteno	2,6-Dimetil-2,5-Heptadieno
Octanal	6-Oxo-2,3,5,6-Tetrahydro-1h-Pirrolizina
Hidrazina	3,4-Dietilfuranona
Ácido Hexanoico	Formilmorfolina
Propanoato	Propil Hexanoato
Ácido Propanoico	2,5-Pirrolidindiona
Ciclopentanona	1-Metil-4-Piperidiona
5-Metil-2-Furanona	1,3-Pentanien-2.Ol-4-Metil Acetato
4-Metil-3-Pentanona	1-Isopropil-4-Metil-Hexil Acetato
2-Hidroxi-2-Metil-6-Hepteno	Ácido Oxopentanoico
1,1-Metilproxi-2-Propanol	3-Metil Acido Butanoico
Isocianatoetano	1-Metil-4-Piperidiona
Metil-4-Etoxibutanoato	1-Metiltriazolamina
4-Hidroxi-4-Metil-2-Pentanona	1,6-Dimetil-4-Hidroxi-Piridinona
2-Hidroxi-4-Metil-2-Pentanona	Acido Benzoico
N,N-Dimetil Acetamida	Benzoato
4-Amino-4-Metil-2-Pentanona	3-Metil-1,2,4-Ciclopentanotriona
Metoxiciclobutano	3,6-Dihidro-3-Metiloxacina
3-Pentanamina	2-Metlbenzotiazol
N-Metil-2-Butanamina	N-Ciclohexil-Acetamida
2-Hexanona	2-Metilpentanal
3-Pentanol	2-Metanolimidazol
Pentanal	4-Metil-Bencendiamina
Bromuro de N,N,N-Trimetilmatanamonio	N-Fenilacetamida
Ácido Pentanoico	2-Metoxi-3-(1-Metilpropil)-Piracina
N-Etildietilenotriamina	2,4-Dimetilquinoleina
1-Metilpiperazina	1h-Isoindol
Benzanamina	Benzopirrolidona
Anilina	3-Etoxibenzaldehido

2,4,6-Trimetilpiridina	3-Metil-1,2-Tiazol-Piridina
Hexanal	3,4,5-Trimetoxibenzaldoxima
Dihidrofuranona	Quiadizolquinoxilano
Cis-1,2,3,4-Tetrametilciclobuteno	N-Decilbenzamida
2-Metil-3-Pentanol	Azufre
1-Metil-4-(1-Metiletileno)-Ciclohexeno	Ácido Heptanoico