

Evaluación de catalizadores para la reacción de desulfuración oxidativa en fase gaseosa
de aceites pirolíticos obtenidos a partir de caucho de llantas

Karol Vanessa Sandoval Quiñonez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Ingeniería Química

Director

Humberto Escalante Hernández

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

Claudia Patricia Tavera Ruíz

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

María Paola Maradei García

Ph.D. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

A Dios por ser la razón de mi vida, mi esperanza, mi alegría, y porque todo lo que soy, lo que tengo y lo que he logrado ha sido por su gracia y su infinita misericordia.

A la Santísima Virgen María por ser mi ejemplo más grande de mujer, por su amor maternal y su gran intercesión que he podido experimentar cada día de mi vida.

A mis padres, Luz Marina Quiñonez Pardo y Marco Antonio Sandoval Collantes, por su amor, su esfuerzo, su dedicación, sus enseñanzas y su apoyo incondicional durante toda mi vida, por creer en mí y ayudarme a luchar por alcanzar mis sueños aun en medio de la tormenta. Este logro es de ustedes y para ustedes.

A mis hermanos, Cristian y Marcos, porque mi vida no sería la misma sin ustedes, por los momentos alegres y las peleas, porque me han ayudado a forjar mi carácter y ocupan un lugar muy especial en mi corazón aun cuando mucho o poco podamos compartir.

A todos aquellos que, con una sonrisa, una motivación o una oración me ayudaron a perseverar, creer en mí y no parar del soñar. Son una manifestación del amor de Dios.

"Señor, mi pasado a tu Misericordia, mi presente a tu Amor, mi futuro a tu Providencia.

Tú sabes, Señor, que lo único que tengo es el día de hoy para amarte y, por Ti, a quienes me has dado" – San Pío de Pietrelcina

"El amor me lo ha explicado todo" – San Juan Pablo II

"En el amor no hay temor, sino que el amor perfecto echa fuera el temor" – 1 Jn 4, 18

Agradecimientos

Culminar este Trabajo de Grado no hubiera sido posible sin la ayuda y la colaboración de muchas personas a quienes quiero agradecer.

A la *Universidad Industrial de Santander*, por permitirme realizar esta Maestría, brindarme una formación integral y de calidad, financiar este proyecto mediante la Vicerrectoría de Investigación y Extensión y apoyarme en la divulgación de los resultados obtenidos en el congreso FCCAT 2022, en Francia.

A la *Escuela de Ingeniería Química*, especialmente a los profesores *María Paola Maradei*, *Débora Nabarlatz* y *Humberto Escalante*, por confiar en mi para llevar a cabo este proyecto, por sus enseñanzas, su apoyo y su paciencia a lo largo de este tiempo.

A mi codirectora *Claudia Tavera*, por su dedicación, su motivación, su paciencia, sus conocimientos y sus consejos, porque difícilmente se hubiera culminado este proyecto sin su ayuda. Gracias por la amistad, por ser oasis en medio del desierto y por ser el ejemplo de una mujer que ama la ciencia y lucha por sus sueños.

A todos mis compañeros del grupo de investigación *INTERFASE*, por su amistad, su apoyo y su compañía en los momentos buenos y cuando todo parecía perdido. Este tiempo en la maestría no hubiera sido igual sin ustedes. Gracias por ayudarme a no rendirme y por llenar de alegría cada día compartido dentro y fuera del laboratorio.

A la empresa *Oil Division Colombia S.A.S.*, principalmente al ingeniero *Ómar Serrano*, por su apoyo constante desde la puesta en marcha de la unidad piloto hasta la finalización de la parte experimental de este proyecto. Gracias por ese valioso conocimiento que se aprende desde la experiencia y por su colaboración oportuna siempre que había alguna duda o dificultad.

Al *Laboratorio de Difracción de Rayos X* del Parque Tecnológico Guatiguará, y especialmente al profesor *José Antonio Henao*, por su colaboración en los análisis de FRX y DRX, y por disposición para apoyar siempre a los estudiantes.

Al *Centro de Investigaciones en Catálisis* y al *Laboratorio de Ciencia de Superficies* de la Universidad Industrial de Santander, por la ayuda brindada y su colaboración en los análisis de fisisorción de N₂ y XPS.

A la *Escuela de Química* y al *Laboratorio de Análisis Instrumental* de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración en los análisis de GC/MS y análisis elemental CHNS. Especialmente agradezco al profesor *Enrique Mejía*, por su apertura para ayudar a los estudiantes, su acogida y por su gran calidad humana.

Al grupo de investigación *QUIREMA* de la Universidad de Antioquia, especialmente al señor *Oswaldo Pérez Quiroz* (q.e.p.d.), por su disposición, su invaluable colaboración y ayuda desinteresada en los análisis de fisisorción de N₂ y TPD-NH₃. Gracias por ser ejemplo de cooperación en la ciencia para el desarrollo de las investigaciones en este país.

A todo el personal del *Parque Tecnológico Guatiguará*, especialmente al *personal de seguridad*, a quienes les debo el poder realizar cada una de mis pruebas. Gracias por la compañía a lo largo de estos años, su alegría, su cercanía, su colaboración pronta y la motivación que me brindaban al realizar cada prueba. Todos necesitamos de todos sin importar los cargos o los títulos que tengamos.

Al *Tecnoparque Nodo Bucaramanga*, por el apoyo técnico y los análisis fisicoquímicos que pudieron realizarse en sus instalaciones.

A toda mi comunidad *Lazos de Amor Mariano*, por estar pendiente siempre de este proceso, por su apoyo y su oración constante, especialmente en los momentos más críticos. Gracias por ser ese segundo hogar en donde podía descansar y llenarme del amor de Dios para continuar día a día luchando por sacar adelante este proyecto.

A mi gran amigo *Vicente Coello*, por su amistad incondicional, su apoyo, sus oraciones y su motivación constante para que no me rindiera en los momentos más difíciles. Gracias por creer en mí y porque sin saber nada de ingeniería química me ayudó con los diagramas, trasnochó conmigo y siempre estuvo pendiente de lo que debía realizar a lo largo de este proyecto. Quien ha encontrado un amigo ha encontrado un tesoro.

Por último, pero siempre los más importantes, a *mi familia*, porque son un regalo invaluable del amor de Dios en mi vida. Gracias por levantarme cuando he caído y quizás no tenía fuerzas para continuar, por alentarme, por estar siempre, por su apoyo en todos los aspectos de mi vida. Gracias, infinitas gracias, no tengo como pagarles todo el bien que me han hecho.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	15
1. Objetivos	21
1.1. Objetivo General.....	21
1.2. Objetivos Específicos.....	21
2. Metodología experimental.....	22
2.1. Descripción de la unidad piloto	22
2.2. Síntesis de los catalizadores	26
2.3. Caracterización de los catalizadores	27
2.4. Validación experimental empleando mezclas modelo.....	29
2.4.1. Pruebas preliminares	29
2.4.2. Pruebas catalíticas.....	30
2.4.3. Caracterización de las mezclas modelo	33
2.4.4. Expresión de la actividad catalítica	33
2.5. Validación experimental empleando caucho de llanta.....	34
2.5.1. Pruebas preliminares	34
2.5.2. Pruebas catalíticas.....	36
2.5.3. Caracterización de los aceites.....	37
2.5.4. Expresión de la actividad catalítica	37
3. Resultados y análisis	38
3.1. Caracterización del CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	38
3.2. Pruebas de ODS empleando mezclas modelo	42

3.2.1.	Determinación del régimen cinético	42
3.2.2.	Influencia del catalizador en la oxidación del DBT y del BTZ.....	43
3.2.3.	Análisis de los catalizadores después de la reacción	50
3.3.	Pruebas de ODS de los vapores producidos en la pirólisis de caucho de llantas	54
4.	Conclusiones.....	59
5.	Recomendaciones	61
	Referencias Bibliográficas.....	63
	Apéndices	73

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Resumen de los estudios realizados aplicando ODS en fase gaseosa a combustibles fósiles	18
Tabla 2. Parámetros de operación para las pruebas de régimen cinético	32
Tabla 3. Características de los catalizadores empleados en las pruebas de ODS	42
Tabla 4. Análisis elemental CHNS de los catalizadores antes y después de la reacción de ODS del DBT y del BTZ.....	52
Tabla 5. Rendimiento del aceite en las distintas pruebas de pirólisis	55
Tabla 6. Resultados del análisis elemental de los aceites producidos en los distintos procesos ..	56
Tabla 7. Compuestos identificados por GC/MS para el aceite producido por pirólisis convencional	95
Tabla 8. Compuestos identificados por GC/MS para el aceite producido por pirólisis con inyección de aire	96
Tabla 9. Compuestos identificados por GC/MS para aceite producido por pirólisis con ODS-HPMo/Q-10	97
Tabla 10. Compuestos identificados por GC/MS para el aceite producido por pirólisis con ODS – CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	98

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema de la unidad piloto de pirólisis con línea para inyección de mezclas modelo	22
Figura 2. Diseño del reactor que permite la entrada simultánea de los gases	24
Figura 3. Unidad piloto de pirólisis instalada en el Laboratorio de Procesos químicos	25
Figura 4. Proceso de síntesis del catalizador CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	26
Figura 5. Configuración del reactor para las pruebas catalíticas con mezclas modelo	31
Figura 6. Configuración del reactor para las pruebas de pirólisis de caucho de llantas	35
Figura 7. Configuración del reactor para las pruebas de ODS de los vapores producidos en la pirólisis del caucho de llantas	36
Figura 8. Difractograma de rayos x del catalizador CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ sintetizado.....	39
Figura 9. (a) Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ del CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (b) distribución de tamaño de poro con volumen de poro acumulado	40
Figura 10. TPD-NH ₃ del CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	41
Figura 11. Conversión del DBT y del BTZ a diferentes cantidades de catalizador manteniendo el WHSV	43
Figura 12. Conversión del DBT y del BTZ empleando diferentes catalizadores	44
Figura 13. Cromatogramas GC/FID de las soluciones obtenidas a partir de la mezcla modelo de DBT en tolueno después de la reacción de ODS, empleando como catalizadores (a) HPVMO/Q-10, (b) HPMo/Q-10 y (c) CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	48

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS10

Figura 14. Cromatogramas GC/FID de las soluciones obtenidas a partir de la mezcla modelo de BTZ en tolueno después de la reacción de ODS, empleando como catalizadores (a) HPVMO/Q-10, (b) HPMo/Q-10 y (c) CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	49
Figura 15. Micrografías SEM de los catalizadores siendo (a), (b) y (c) el HPMo/Q-10, HPMoV/Q-10 y CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ antes de la reacción; y (d), (e) y (f) después de la reacción de ODS del DBT	51
Figura 16. Cromatogramas GC/FID de los aceites obtenidos en pirólisis a) convencional, b) con inyección de aire, c) con ODS – HPMo/Q-10 y d) con ODS – CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	58
Figura 17. Diagrama de tuberías e instrumentación de la unidad piloto de pirólisis.....	73
Figura 18. Esquema del reactor R-01 cargado para la prueba con mezclas modelo	75
Figura 19. Esquema del reactor R-01 cargado para la prueba de pirólisis de caucho convencional	81
Figura 20. Esquema del reactor R-01 cargado para la prueba de pirólisis de caucho con ODS ..	86
Figura 21. Curvas de calibración de cromatografía GC/FID para los compuestos azufrados a)DBT y b)BTZ.....	91
Figura 22. Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo DBT en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPMo/Q-10	92
Figura 23. Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo DBT en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPVMO/Q-10.....	92
Figura 25. Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo BTZ en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPMo/Q-10	93
Figura 24. Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo DBT en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	93

Figura 26. Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo BTZ en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPV _{Mo} /Q-10.....	94
Figura 27. Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo BTZ en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	94
Figura 28. Cromatograma del aceite producido por pirólisis convencional.....	95
Figura 29. Cromatograma del aceite producido por pirólisis con inyección de aire	96
Figura 30. Cromatograma del aceite producido por pirólisis con ODS – HPM _o /Q-10.....	97
Figura 31. Cromatograma del aceite producido por pirólisis con ODS – CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	98

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Diagrama de tuberías e instrumentación de la unidad piloto de pirólisis	73
Apéndice B. Protocolos de carga, fugas, operación, descarga y limpieza del reactor.....	74
Apéndice C. Curvas de calibración de cromatografía GC/FID	91
Apéndice D. Cromatogramas de las soluciones obtenidas con su mezcla modelo inicial	92
Apéndice E. Cromatogramas de los aceites producidos y de los compuestos identificados por GC/MS	95

Resumen

Título: Evaluación de catalizadores para la reacción de desulfuración oxidativa en fase gaseosa de aceites pirolíticos obtenidos a partir de caucho de llantas*

Autor: Karol Vanessa Sandoval Quiñonez**

Palabras Clave: Valorización del caucho de llantas, pirólisis, ODS en fase gaseosa, dibenzotiofeno, benzotiazol, catalizadores.

El aceite obtenido de la pirólisis del caucho de llantas usadas (APCL) tiene potencial como combustible, pero su alto contenido de azufre limita su uso. El presente estudio se centra en la desulfuración oxidativa (ODS) en fase gaseosa del APCL, ya que tiene una mejor viabilidad técnica a nivel industrial en comparación con a la ODS en fase líquida y no ha sido estudiada para este tipo de aceites. Se evaluaron tres catalizadores: dos heteropoliácidos ($H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_4PMo_{11}VO_{40}$) soportados en la sílica comercial Q-10 y el óxido mixto $CuO/ZnO/Al_2O_3$. El $H_3PMo_{12}O_{40}/Q-10$ (HPMo/Q-10) y $H_4PMo_{11}VO_{40}/Q-10$ (HPMo/Q-10) fueron sintetizados y caracterizados en estudios previos. El $CuO/ZnO/Al_2O_3$ fue sintetizado por coprecipitación de los respectivos nitratos y fue caracterizado por diferentes técnicas fisicoquímicas. Las propiedades catalíticas de los catalizadores fueron evaluadas en la ODS de mezclas modelo de los APCL representadas por dibenzotiofeno (DBT) en tolueno y del benzotiazol (BTZ) en tolueno, ambas con un contenido de azufre de 0.08 %p. El proceso se llevó a cabo en el reactor de lecho fijo de una unidad piloto de pirólisis a 350 °C, 1.5 bar y empleando aire como agente oxidante. Se lograron conversiones del DBT similares para los tres catalizadores (39.6 – 41.7 %) siguiendo el orden HPMoV/Q-10 > HPMo/Q-10 > $CuO/ZnO/Al_2O_3$. Las conversiones del BTZ fueron diferentes entre los catalizadores y siguieron un orden opuesto al de las conversiones del DBT. Es probable que la presencia de sitios ácidos de Brønsted haya afectado negativamente la conversión del BTZ. En este caso, la conversión más alta fue del 19.3 % con el $CuO/ZnO/Al_2O_3$. La validación de estos resultados en el proceso real de pirólisis se llevó a cabo con los catalizadores HPMo/Q-10 y $CuO/ZnO/Al_2O_3$, logrando una remoción de azufre del 35.3 y 35.6 %, respectivamente. La diferencia en morfología y tipos de sitios ácidos no afectaron la actividad catalítica.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director: Humberto Escalante Hernández, Ph.D. Codirectores: Claudia Patricia Tavera Ruíz, Ph.D. María Paola Maradei García, Ph.D.

Abstract

Title: Evaluation of catalysts for the gas-phase oxidative desulfurization reaction of pyrolytic oils derived from scrap tire rubber*

Author: Karol Vanessa Sandoval Quiñonez**

Key Words: Scrap tire rubber valorization, pyrolysis, gas-phase ODS, dibenzothiophene, benzothiazole, catalysts.

The scrap tire rubber pyrolysis oil (STR-oil) has potential as a fuel, but its high sulfur content limits its application. This study focuses on the gas-phase oxidative desulfurization (ODS) of STR-oil, as it offers better technical feasibility at an industrial scale compared to liquid-phase ODS and it has not been studied for this type of oil. Three catalysts were evaluated: two heteropolyacids ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) supported on commercial silica Q-10, and a mixed oxide catalyst $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. The ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Q-10}$ (HPMo/Q-10) and $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{Q-10}$ (HPMoV/Q-10) catalysts were synthesized and characterized in previous studies. The $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was synthesized via coprecipitation of the respective nitrates and characterized by different physicochemical techniques. The catalytic properties of the materials were evaluated in the ODS of model STR-oils, represented by dibenzothiophene (DBT) in toluene and benzothiazole (BTZ) in toluene, both with a sulfur content of 0.08 wt%. The process was conducted in a fixed-bed reactor within a pyrolysis pilot unit at 350 °C, 1.5 bar, and using air as the oxidizing agent. DBT conversions were similar for the three catalysts (39.6 – 41.7 %), following the order: HPMoV/Q-10 > HPMo/Q-10 > $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. BTZ conversions varied between catalysts, showing an opposite trend to that observed for DBT. The presence of Brønsted acid sites may have negatively influenced BTZ conversion. In this case, the highest conversion of 19.3% was achieved with $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. The validation of these results in a real pyrolysis process was carried out using the HPMo/Q-10 and $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, achieving sulfur removal efficiencies of 35.3 and 35.6 %, respectively. Differences in morphology and types of acidic sites did not significantly affect the catalytic activity.

* Degree Work

**Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Master in Chemical Engineering. Director: Humberto Escalante Hernández, Ph.D. Co-directors: Claudia Patricia Tavera Ruíz, Ph.D. María Paola Maradei García, Ph.D.

Introducción

La disposición final de las llantas usadas ha sido un gran problema alrededor del mundo y especialmente en los últimos años debido al crecimiento del parque automotor, ya que este residuo es de difícil degradación y su manejo inadecuado genera graves consecuencias en términos ambientales, económicos y sanitarios (Liu et al., 2024; Forrest, 2014). En Colombia, la legislación ha limitado, desde el año 2010, el ingreso de las llantas dentro de los basureros municipales y en la Resolución No 1457 del mismo año, el Ministerio de Ambiente Colombiano instauró medidas para que los productores implementen sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental; sin embargo, aún no se deslumbran mecanismos reales de tratamiento de este desecho que faciliten el control y la reducción de su impacto ambiental (Res. Minambiente 1457, 2010).

Debido al difícil tratamiento de este desecho y a los impactos mencionados anteriormente, se han implementado procesos termoquímicos, entre ellos la pirólisis, como una alternativa de gestión para este residuo, con el fin de aprovechar el alto poder calorífico de las llantas y disminuir la contaminación (Zhang et al., 2024; Rahman et al., 2022; Conesa et al., 2009). El resultado de este proceso es la producción mayoritaria de una corriente líquida aceitosa de gran interés industrial, que puede ser usada como sustituto de los combustibles convencionales debido a su poder calorífico, estimado entre 40 – 44 MJ/kg (Arya et al., 2020; Alvarez et al., 2017). Otros dos efluentes son igualmente producidos: una corriente gaseosa compuesta mayoritariamente de hidrógeno y monóxido de carbono, así como de metano y otros compuestos hidrocarbonados resultantes del craqueo de las cadenas poliméricas del caucho durante la pirólisis; y un residuo sólido, rico en carbono y material inorgánico presente inicialmente en la llanta (Rahman et al., 2022; Acosta et al., 2015).

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS¹⁶

El aceite obtenido a partir de la pirólisis de caucho de llanta (APCL) es generalmente una mezcla mayoritariamente de aromáticos, así como de alcanos, alquenos, naftenos, terpenos y de compuestos minoritarios azufrados, nitrogenados y oxigenados (Acosta et al., 2015; Hita et al., 2015; Rofiqul Islam et al., 2008). Sin embargo, la presencia de estos últimos limita el uso del aceite pirolítico como combustible, especialmente su alto contenido de azufre, el cual puede variar entre 0.5 y 3%p según el tipo de llanta y la tecnología empleada para la producción del aceite (Agblevor et al., 2024; Hita et al., 2015; Ucar et al., 2005). Los principales compuestos azufrados presentes en el aceite pirolítico son: benzotiazol (BTZ), tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquílicos (Zhang et al., 2022; Alvarez et al., 2017; Hita et al., 2015; Jantaraksa et al., 2015).

La legislación en distintos países ha restringido el contenido de azufre en los combustibles, ya que éste afecta negativamente el medio ambiente y la salud pública. Además, la presencia de azufre genera compuestos como SO₂ y partículas de sulfato durante la combustión que corroen las partes de los motores de combustión interna y envenenan sus convertidores catalíticos (Chen et al., 2013). El contenido máximo de azufre para combustibles diésel en la Unión Europea, Japón y China es de 10 ppm; en Estados Unidos es de 15 ppm (Liu et al., 2017) y en Colombia es 50 ppm (Res. MinMinas & Minambiente 90963, 2014). Por tanto, se hace necesario desarrollar un proceso de desulfuración viable, con el fin de mejorar las características fisicoquímicas del APCL y lograr que cumpla con las especificaciones requeridas.

Una de las tecnologías de desulfuración que ha tomado gran importancia en los últimos años es la desulfuración oxidativa (ODS, por sus siglas en inglés), debido a sus ventajas frente a otros tipos de desulfuración. Entre sus beneficios destacan su alta selectividad hacia los compuestos más refractarios que no son fácilmente eliminados mediante la hidrodeshulfuración

(HDS, por sus siglas en inglés), técnica convencional en la industria. Además, la ODS permite la regeneración de los catalizadores, presenta tiempos de reacción cortos y opera en condiciones de temperatura y presión más bajas, contribuyendo a la reducción de los costos de producción (Rajendran et al., 2020; Chen et al., 2013). Por otro lado, la ODS puede llevarse a cabo tanto en fase líquida como gaseosa, siendo la primera la más ampliamente estudiada; sin embargo, cabe resaltar que acoplar la ODS a los vapores de salida de la pirólisis, los cuales vienen a una temperatura de al menos 500 °C, tendría una mejor viabilidad técnica a nivel industrial en comparación con una ODS en fase líquida, pues en fase gaseosa las velocidades de reacción son más elevadas, se evitarían las etapas adicionales para la ODS en fase líquida como la extracción por solventes de los compuestos oxidados, y se disminuirían los problemas de difusión sobre el catalizador (Ismagilov et al., 2011). Aun cuando la ODS en fase gaseosa podría ser aplicada a distintos tipos de combustibles, la literatura sólo relaciona esta reacción a combustibles fósiles; sin embargo, son muy pocas las investigaciones hechas en este campo en comparación con las otras tecnologías. La Tabla 1 muestra un resumen de los estudios realizados.

Uno de los catalizadores más empleados en la ODS en fase gaseosa de combustibles es el óxido mixto $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a su alta actividad catalítica en la conversión de compuestos azufrados. Las especies Cu^{2+} se comportan como fuertes sitios de adsorción presentando notables propiedades oxidantes (Turco et al., 2004). El ZnO se usa, por ejemplo, en procesos como el S-Zorb debido a que es un buen adsorbente de H_2S (Ismagilov et al., 2011). Dependiendo de la concentración de Cu, Zn y Al se podrá favorecer o no ciertas características, pero de manera general, estos catalizadores presentan buenas propiedades redox y poseen tanto sitios ácidos como básicos, haciendo de ellos catalizadores bifuncionales (Frolich et al., 2022; Kumar et al., 2015).

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS18

Tabla 1.

Resumen de los estudios realizados aplicando ODS en fase gaseosa a combustibles fósiles

TIPO DE COMBUSTIBLE		CATALIZADOR	T [°C]	RAZÓN MOLAR O ₂ /S	REMOCIÓN DE S [%]	AUTOR
Compuesto azufrado	Solvente					
H ₂ S	Propano	MgCr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	240- 260	0.5 (O ₂ /H ₂ S)	98 aprox.	(Ismagilov et al., 1999)
Mezcla de COS, CS ₂ , CH ₃ SH y tiofeno	18% O ₂ en balance con He	V ₂ O ₅ soportado en distintos óxidos metálicos	230- 330	-	>80	(S. Choi & Wachs, 2004)
Benzotiofeno	Isooctano	Cu/CeO ₂	300	20	99	(Lu et al., 2008)
Dibenzotiofeno	Isooctano	Cu/CeO ₂	300	95	95	
Benzotiofeno	Isooctano	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	300	50	84	
Gasolina		CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	300	220	79	
Tiofeno	Octano	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	329	59	90	(Bourane et al., 2014)
Dibenzotiofeno	Tolueno	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	300	80	87	
Tiofeno, dibenzotiofeno y 4,6- dimetildibenzotiofeno	Tolueno	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	370	140	27, 36 y 78	(Ismagilov et al., 2015)
Tiofeno	Octano	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	300	12	83	(Yashnik et al., 2015)
Tiofeno	Tolueno	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	300	12	16	
Dibenzotiofeno	Tolueno	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	350- 375	120	45-50	
Tiofeno	Dodecano (1 y 3 etapas de oxidación)	0.4V ₂ O ₅ · 0.6MoO ₃	300	4 (mezcla/ O ₂)	81.7 y 98.3	(Tomskii et al., 2017)
Diésel y diésel hidrotratado		0.4V ₂ O ₅ · 0.6MoO ₃	300	4 (mezcla/ O ₂)	25 y 72	(Koseoglu et al., 2018)
Dibenzotiofeno	Tolueno	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ con zeolitas	400	30	95	
Diésel		CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ con zeolitas	400	35	90	

Otros catalizadores que han sido objeto de interés en los últimos años son los heteropoliácidos (HPA), debido a su movilidad estructural y a su multifuncionalidad, determinada por su alta acidez de Brønsted y su gran potencial redox. Dichas propiedades los han convertido en una muy buena alternativa para la obtención de altos rendimientos catalíticos en diversos tipos de reacciones, pues se pueden controlar fácilmente diversas variables como la acidez, el tipo de sitios ácidos, el tamaño de poro y su estabilidad (Heravi & Sadjadi, 2009; Kozhevnikov, 2007). Una de las reacciones que ha sido estudiada usando estos catalizadores es la oxidación de compuestos azufrados en los aceites combustibles de origen fósil. El desempeño de los HPA ha sido muy destacado, entre otros, por su resistencia al envenenamiento, postulándose así como catalizadores promisorios en las reacciones de desulfuración (Ahmadian & Anbia, 2021; Choi et al., 2016; Zhuang et al., 2014; Yang et al., 2007). Otras de las ventajas de los HPA son su bajo costo y baja toxicidad, en comparación con otros catalizadores ácidos que causan problemas al medio ambiente al ser tóxicos, corrosivos y difíciles de recuperar y manejar en algunos casos (Tavera Ruiz et al., 2019; Okuhara et al., 1996).

El grupo de investigación INTERFASE, en su línea de valorización de residuos, ha venido estudiando la pirólisis de caucho de llantas usadas obteniendo resultados prometedores (Gauthier-Maradei et al., 2019; Tavera Ruiz et al., 2019; Acosta et al., 2015; Cely Valderrama, 2015); sin embargo, resulta fundamental desarrollar investigaciones orientadas hacia la desulfuración del aceite producido, ya que esta parte es clave para seguir potencializando este producto. Así las cosas, esta investigación llevó a cabo la ODS de los vapores producidos en el proceso de pirólisis de caucho de llantas usadas, empleando una unidad piloto de pirólisis a escala laboratorio. Para ello, se realizó un primer estudio de ODS de mezclas modelo del APCL, empleando el dibenzotiofeno y el benzotiazol como compuestos azufrados. Se sintetizó y caracterizó un óxido

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS²⁰

mixto $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con una relación atómica $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$ de 3.6:1:3.2. Este material y dos heteropoliácidos soportados (HPMo/Q-10 y HPMoV/Q-10) fueron usados como catalizadores en la reacción de ODS y se evaluó su actividad catalítica con respecto a la conversión de los compuestos azufrados. Finalmente, se hizo la validación de los resultados obtenidos en un proceso de pirólisis de caucho de llantas y se determinó la cantidad de azufre total presente en los aceites producidos.

1. Objetivos

1.1.Objetivo General

Evaluar catalizadores de tipo $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y heteropoliácidos soportados para la reacción de desulfuración oxidativa en fase gaseosa de aceites pirolíticos obtenidos a partir de caucho de llantas.

1.2.Objetivos Específicos

Determinar el desempeño de los catalizadores en la desulfuración oxidativa en fase gaseosa de mezclas modelo del aceite de pirólisis.

Establecer el efecto de las propiedades de los catalizadores sobre el desempeño de la reacción de desulfuración oxidativa en fase gaseosa de las mezclas modelo.

Validar el desempeño de los catalizadores en la desulfuración oxidativa de los vapores producidos en la pirólisis de caucho de llantas usadas.

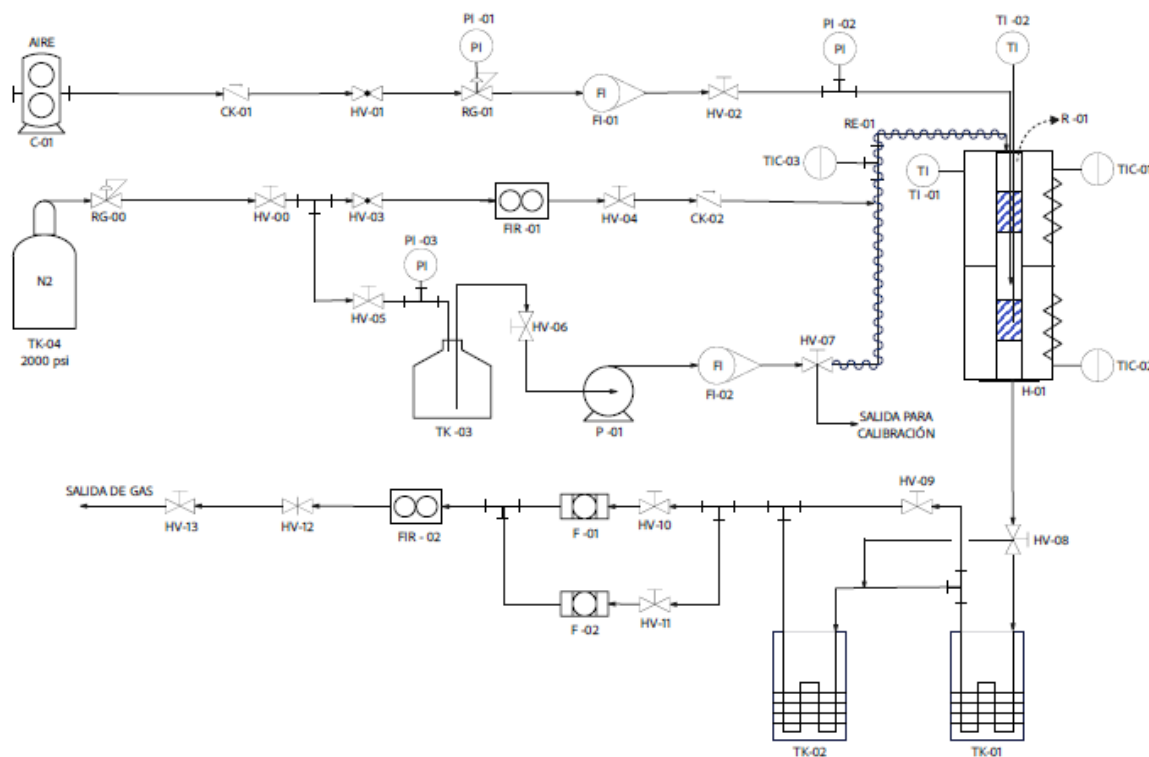
2. Metodología experimental

2.1. Descripción de la unidad piloto

Para el desarrollo del estudio experimental, empleando tanto mezclas modelo como caucho de llanta, se diseñó una unidad piloto a escala laboratorio basada en una unidad existente en el grupo de investigación y teniendo en cuenta las nuevas necesidades para llevar a cabo la reacción de desulfuración oxidativa. La empresa Oil Division Colombia S.A.S. fue la seleccionada para la fabricación del reactor y la construcción de la unidad, en la que se empleó el sistema de horno de craquización existente, así como las trampas de enfriamiento, la bomba, los medidores de flujo y otros accesorios. El esquema de la unidad piloto empleada se muestra en la Figura 1.

Figura 1.

Esquema de la unidad piloto de pirólisis con línea para inyección de mezclas modelo



ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS²³

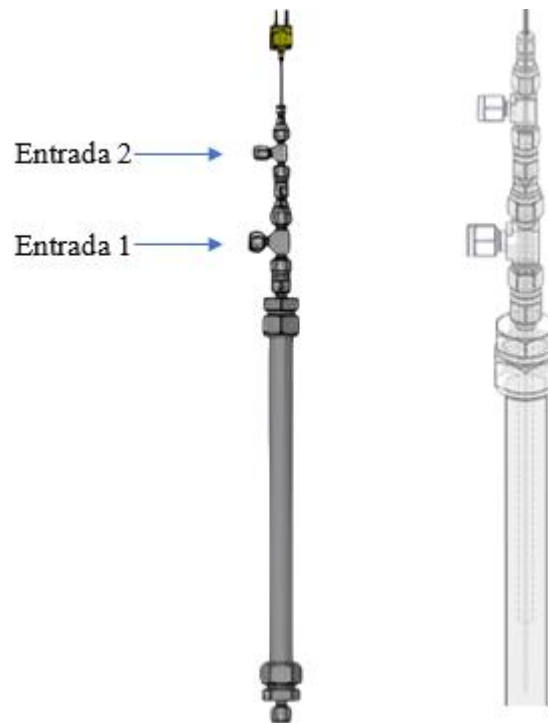
La unidad está constituida por tres secciones principales: una sección de alimentación de gases, una sección de reacción y una sección de separación y recuperación de líquidos. La sección de alimentación de gases cuenta con una línea de aire seco, una de nitrógeno y una de inyección de la mezcla modelo. La línea de aire seco (Kaeser Airtower 7.5) va hasta el inicio de la zona catalítica, es decir la zona inferior del reactor, ya que el aire es el agente oxidante en la reacción de ODS. Para mantener el flujo de aire estable se empleó un regulador de presión (R07 – 200 - RNKA , IMI NORGREN) y un rotámetro para aire (modelo FR2A12BVBN – CP, ColeParmer). El nitrógeno (grado 5.0, Praxair) es el gas inerte necesario para el proceso de pirólisis y es alimentado al reactor a flujo constante, empleando un flujómetro digital para gases (modelo 32908 – 61, ColeParmer). La línea para la inyección de la mezcla modelo cuenta con un sistema de bombeo y vaporización, el cual está compuesto por un envase de vidrio de 500 mL que contiene la mezcla preparada, una bomba a engranajes (modelo 75211-10, ColeParmer), un rotámetro (modelo PMR1 – 010318, ColeParmer) para medir el flujo de la mezcla modelo previamente calibrado y un cordón de calentamiento ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) que recubre la tubería desde la salida del rotámetro hasta la entrada del reactor, asegurando que la mezcla modelo sea alimentada en fase vapor. Esta corriente es mezclada, antes de su llegada al reactor, con la corriente de nitrógeno. En las pruebas con caucho de llanta, la línea de inyección de mezclas modelo se inhabilita, cerrando las válvulas V-5 y V-7.

La sección de reacción de la unidad está constituida principalmente por un reactor tubular de flujo descendente, fabricado en acero inoxidable 316 L y cuyas dimensiones son 30 cm de longitud, 2.1 cm de diámetro interno y 2.54 cm de diámetro externo. Como se puede ver en la Figura 2, el reactor fue diseñado para permitir el ingreso de dos gases de manera simultánea y el alojamiento de una termocupla de 1/16 in. que mide la temperatura en la zona de reacción. El

nitrógeno o la mezcla nitrógeno-mezcla modelo, según sea el caso, ingresa al reactor desde la zona superior por la entrada 1, y en la entrada 2 es alimentado el aire a través de una tubería de 1/8 in. que permite su ingreso a la mitad del reactor, es decir, en la zona inferior. El calentamiento del reactor se logra gracias a un horno tubular eléctrico (IAI S.A.S.) de una potencia máxima de 2400 W a 220 V, que cuenta con un sistema de control de temperatura y está conformado por dos zonas de calentamiento independientes: una para la zona superior del reactor y otra para la zona inferior.

Figura 2.

Diseño del reactor que permite la entrada simultánea de los gases



Finalmente, los gases que salen del reactor pasan a la sección de separación y recuperación de líquidos, constituida principalmente por dos trampas de enfriamiento de acero inoxidable ubicadas en serie. La primera trampa es enfriada con hielo seco y la segunda con hielo y agua con sal. En las trampas se obtiene el aceite objeto de estudio y los gases no condensables pasan a través de un flujómetro másico (modelo 32908 – 61, ColeParmer) y son eliminados a la atmósfera.

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS25

La Figura 3 muestra la unidad piloto de pirólisis instalada en el laboratorio de Procesos químicos INTERFASE del Parque Tecnológico Guatiguará. La tubería y todos los accesorios empleados (racores, tees, válvulas, filtros, entre otros) son de acero inoxidable 316, con diámetro nominal de ¼ in. (a excepción de la tubería de 1/8 in. para la inyección del aire seco) y cumplen con las normas ASTM A-269. El Apéndice A presenta el diagrama de tuberías e instrumentación de esta unidad piloto de pirólisis. Se realizaron pruebas de fugas a todo el sistema, verificando las caídas de presión durante rangos de tiempo de 4 y 12 horas. Además, se realizaron varias pruebas para asegurar el buen funcionamiento del sistema de control de temperatura del horno y, con el apoyo de los ingenieros de IAI S.A.S., se sintonizaron y verificaron los parámetros de los lazos de control del horno (P+I+D) para lograr una rampa de calentamiento de 35 °C/min en la zona superior.

Figura 3.

Unidad piloto de pirólisis instalada en el Laboratorio de Procesos químicos



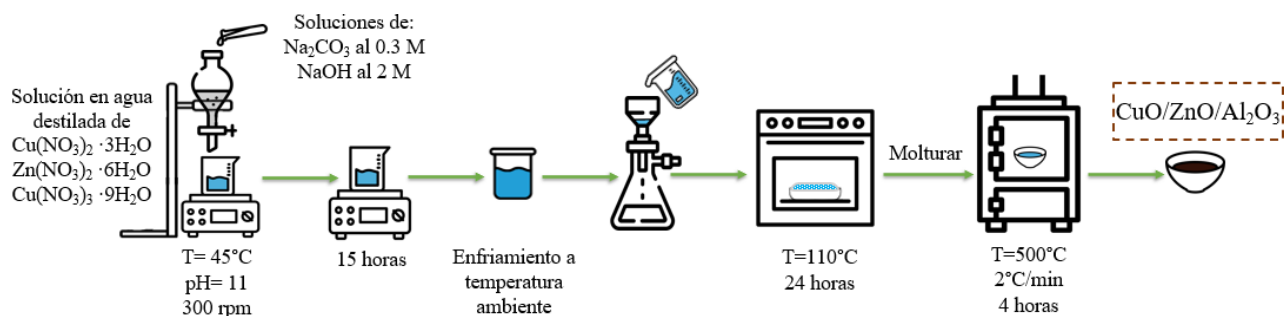
2.2.Síntesis de los catalizadores

La reacción de ODS en fase gaseosa se llevó a cabo empleando tres catalizadores: dos heteropoliácidos soportados y un óxido mixto de cobre, zinc y aluminio. Los heteropoliácidos soportados fueron previamente sintetizados y caracterizados por Tavera (Tavera Ruiz, 2017). Las fases activas de estos catalizadores son el ácido fosfomolibdico $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) y el ácido vanadofosfomolibdico $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (HPMoV), y éstos fueron soportados, por impregnación húmeda al 20 % en peso, en una sílica comercial denominada CARiACT Q-10.

El óxido mixto de cobre, zinc y aluminio $CuO/ZnO/Al_2O_3$ fue sintetizado por el método de coprecipitación, con base en el procedimiento de Bourane *et al.* (Bourane et al., 2013) para obtener un catalizador cuya composición elemental de Cu, Zn y Al fuera 36, 12.1 y 14.2 %p, respectivamente, correspondiente a una relación atómica Cu:Zn:Al de 3.1:1:2.8. El proceso se encuentra descrito en la Figura 4 y se prepararon lotes de 3 g.

Figura 4.

Proceso de síntesis del catalizador $CuO/ZnO/Al_2O_3$



Los precursores fueron los nitratos de los metales: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Merck), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck) y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck). Se disolvieron las cantidades requeridas de cada uno de los nitratos en 100 mL de agua destilada. La solución se dejó en agitación a 300 rpm y a una temperatura de $45^\circ C$ durante 75 minutos. Al finalizar este tiempo el pH de la solución fue

2, aproximadamente. Manteniendo la agitación y la temperatura, se agregó gota a gota una solución 0.3 M de Na_2CO_3 (ACS, PanReac) hasta alcanzar un pH entre 4.7 y 5, y luego, de la misma manera, se agregó una solución 2 M de NaOH (GR grade, Reagents DUKSAN) hasta lograr una mezcla con pH de 11 y de color celeste. Esta mezcla se dejó a las mismas condiciones de agitación y temperatura por 15 horas. Transcurrido este tiempo, la solución se enfrió a temperatura ambiente durante 90 minutos y se filtró empleando un embudo Buchner. El precipitado que se obtuvo se lavó con abundante agua destilada y se llevó a una estufa a 110 °C por 24 horas. Finalmente, el sólido obtenido se molturó cuidadosamente hasta obtener un polvo muy fino que fue calcinado a 500 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, durante 4 horas. El color del material calcinado fue marrón oscuro.

2.3. Caracterización de los catalizadores

Como se mencionó anteriormente el HPMo/Q-10 y el HPMoV/Q-10 fueron caracterizados por Tavera. Para comprobar la síntesis de la fase activa HPMoV se realizó difracción de rayos X y espectroscopía RAMAN. Los catalizadores soportados fueron caracterizados por espectroscopía RAMAN con microscopía confocal, isotermas de adsorción-desorción de N_2 , desorción de NH_3 a temperatura programada y espectroscopia infrarroja (FT-IR) con adsorción de piridina (Tavera Ruiz, 2017).

El $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue caracterizado por difracción de rayos X mediante el difractómetro de polvo D8 ADVANCE (BRUKER) con Geometría DaVinci. Se tomaron mediciones desde valores de 2θ de 5° hasta 80°, con un paso de 0.02035°, tiempo de paso de 0.6 s, radiación $\text{Cu K}\alpha 1$, 40kV de voltaje, corriente de 40 mA y un detector Lineal LynxEye. Los patrones de difracción obtenidos fueron analizados mediante el software Diffract Suite EVA, usando como referencia la

base de datos PDF-2 2021 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés).

Para determinar la composición elemental de Cu, Zn y Al en el catalizador se realizó espectrometría de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (XRFWD, por sus siglas en inglés) empleando el equipo S8 TIGER (BRUKER). El registro de datos y el análisis de la muestra se realizaron mediante el método de QUANT EXPRESS, donde la muestra fue irradiada con tubo de rodio a diferentes variaciones de corriente (10 mA a 135 mA) y de voltaje (20 kV a 60 kV), en una atmósfera controlada de He y se establecieron los elementos presentes en la muestra desde el Na hasta el U.

Las características texturales fueron determinadas usando isothermas de adsorción - desorción de N₂. Para ello, el catalizador fue desgasificado a 200 °C bajo vacío durante 4 horas. Las isothermas fueron medidas a -197.175 °C en un analizador ASAP 2020 PLUS (Micromeritics). El área superficial del catalizador se determinó usando el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET, por sus siglas en inglés) en un intervalo de presión relativa P/P₀ entre 0.0070 y 0.9899. El volumen del poro y la distribución de tamaño del poro se estimaron mediante el modelo de Barrett–Joyner–Halenda (BJH, por sus siglas en inglés) usando la isoterma estándar de Harkins y Jura con la corrección de Fass a la ecuación de Kelvin.

La acidez total fue determinada mediante desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃, por sus siglas en inglés) usando el equipo AutoChem II 2920VGCR (Micromeritics) con un detector de conductividad térmica. Para la prueba se emplearon 150 mg de catalizador que fueron pretratados a 150 °C por dos horas. Luego, la adsorción se llevó a cabo pasando 40 mL/min de una mezcla de NH₃ al 10 % vol en helio durante 30 minutos. Se realizó una purga con un flujo

de helio de 5 mL/min para remover el NH₃ fisisorbido. El perfil de desorción se registró de 40 a 600 °C a una rampa de calentamiento de 2.5 °C/min, bajo un flujo de helio de 30 NmL/min.

Los tres catalizadores también fueron analizados antes y después de la reacción con la mezcla modelo DBT – tolueno mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), con el fin de determinar su morfología e identificar si hubo algún cambio en ella luego de la reacción. El análisis se realizó en el microscopio VEGA3 EasyProbe (Tescan). La muestra se depositó en una cinta adhesiva de carbono ubicada sobre el porta-muestras y se recubrió con un baño de oro. El equipo fue operado en modo de alto vacío y con un voltaje de aceleración de 20.0 kV. Las imágenes se obtuvieron mediante el detector de electrones secundarios de tipo Everhart-Thornley.

Finalmente, se determinó el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre antes y después de las reacciones de ODS del DBT y del BTZ mediante análisis elemental CHNS empleando un equipo vario EL cube (elementar). Se usó helio como gas de arrastre a una presión entre 1200 y 1250 mbar, y oxígeno a una presión de entrada de 2 bar aproximadamente. Las temperaturas del tubo de combustión y del tubo de reducción se mantuvieron en 1150 y 850 °C, respectivamente. Siguiendo el método de 2 mg con sulfanilamida (estándar), se pesaron entre 12 y 14 mg de catalizador y las muestras se depositaron en cápsulas de estaño para sólidos.

2.4. Validación experimental empleando mezclas modelo

2.4.1. Pruebas preliminares

Se realizaron varias pruebas bombeando solo tolueno (J.T. Baker, 99.5 %) y empleando lana de vidrio (Merck) dentro del reactor, con el fin de verificar el funcionamiento de la unidad, hacer limpieza, determinar las temperaturas en el horno que permitieran alcanzar la temperatura adecuada en la zona inferior del reactor y estipular los protocolos de carga, fugas, operación,

descarga y limpieza. Una vez definidos los protocolos, que se encuentran a detalle en el Apéndice B, se realizaron pruebas por triplicado con tolueno tanto en ausencia como en presencia de aire, a las mismas condiciones de temperatura, presión, tiempo de operación y flujo de tolueno, nitrógeno y aire (si era el caso), con el fin de afianzar los protocolos y el manejo adecuado de la unidad de pirólisis, reducir la inercia del sistema, comprobar la reproducibilidad de los resultados y asegurar un cierre mayor o igual al 90 % en el balance de masa.

2.4.2. Pruebas catalíticas

Para evaluar los catalizadores en la reacción de ODS se emplearon dos mezclas modelo del APCL que contenían benzotiazol (Aldrich, 96 %) en tolueno (J.T. Baker, 99.5 %) y dibenzotiofeno (Aldrich, 98 %) en tolueno (Merck, 99.9 %), ambas con un contenido de azufre del 0.08 %p. El benzotiazol es uno de los compuestos azufrados más abundantes en el aceite (Alvarez et al., 2017; Hita et al., 2015; Jantaraksa et al., 2015) y el dibenzotiofeno, aunque está presente en el aceite en menor cantidad, es una de las moléculas modelo más empleadas en la literatura en los procesos de desulfuración (Koseoglu et al., 2018; Yashnik et al., 2015; Ismagilov et al., 2015; Trongkaew et al., 2011).

El reactor fue cargado como se muestra en la Figura 5. En la mitad de la zona inferior del reactor, sobre un lecho de lana de vidrio, se ubicó el catalizador (0.5884 g) diluido en 5.8474 g de carburo de silicio SiC, con el fin de obtener un lecho de 1 cm de altura, mejorar la dispersión del catalizador, aumentar su estabilidad térmica y optimizar la transferencia de calor. La zona superior del reactor solo contenía lana de vidrio para garantizar que la mezcla modelo estuviera en fase vapor antes de entrar en contacto con el catalizador.

Figura 5.

Configuración del reactor para las pruebas catalíticas con mezclas modelo



Se dio paso a un flujo de nitrógeno de 155 NmL/min a 0.5 barg, pues según los resultados de Gauthier-Maradei *et al.*, cuando se lleva a cabo la pirólisis del caucho de llantas a este flujo de nitrógeno y a una temperatura de 550 °C se logra una máxima producción de aceite (Gauthier-Maradei *et al.*, 2019). Dado que el estudio en esta sección se realizó con mezclas modelo que simulaban los vapores obtenidos de la pirólisis, las temperaturas del cordón de calentamiento, horno superior y horno inferior fueron 250, 280 y 300 °C, respectivamente, con el fin de mantener la mezcla en fase vapor y lograr una temperatura entre 340 y 350 °C en la zona inferior del reactor. Estas temperaturas están un poco por debajo del límite de estabilidad para los heteropoliácidos soportados (Tavera Ruiz, 2017) y están dentro del rango de temperaturas empleado por algunas investigaciones que realizaron ODS en fase gaseosa (Koseoglu *et al.*, 2018; Ismagilov *et al.*, 2015; Bourane *et al.*, 2013; Lu *et al.*, 2008).

Una vez alcanzadas las temperaturas se abrió la línea de aire seco con un flujo de 197 NmL/min a 2.5 barg, para garantizar una relación O₂/S de 63. Se escogió esta relación O₂/S porque, siendo éste un valor cercano al promedio de las relaciones reportadas en la literatura (Bourane

et al., 2013; Yashnik et al., 2015; Koseoglu et al., 2018), permitía trabajar por debajo de los límites técnicos de algunos equipos de la unidad. Finalmente, la mezcla modelo fue alimentada a la zona de calentamiento a 0.5 barg y a un flujo de 1.24 mL/min durante 40 minutos. Las pruebas se realizaron a una velocidad espacial (WHSV) de 115 h⁻¹. Se recolectaron muestras de la mezcla obtenida en cada prueba y éstas fueron almacenadas a 5 °C.

Con el fin de garantizar que no hubiera limitaciones difusionales externas a las condiciones establecidas se realizaron pruebas previas para determinar el régimen cinético. Según Froment *et al.* el régimen cinético se alcanza cuando no se afecta la conversión variando el flujo de los reactivos a una velocidad espacial (WHSV) constante (Froment et al., 2011). Se realizaron tres pruebas para el catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ a las condiciones de temperatura y presión descritas anteriormente, pero variando los flujos de los reactivos y la cantidad del catalizador, para mantener una velocidad espacial (WHSV) de 115 h⁻¹. El flujo de nitrógeno también se varió para mantener una relación n_{N_2}/n_{MM} de 0.54, siendo n_{MM} el flujo molar de la mezcla modelo. La Tabla 2 muestra dichos valores para cada prueba.

Tabla 2.

Parámetros de operación para las pruebas de régimen cinético

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Flujo N₂ (NmL/min)	99	155	211
Flujo Mezcla modelo (mL/min)	0.79	1.24	1.69
Flujo Aire (NmL/min)	125	197	268
Cantidad de catalizador (g)	0.3753	0.5884	0.8029

En este estudio se despreciaron las limitaciones difusionales internas, ya que se usaron catalizadores con un tamaño de partícula pequeño. Los catalizadores se pasaron a través de una malla de 200 μm . Todas las pruebas de esta sección fueron realizadas por triplicado.

2.4.3. Caracterización de las mezclas modelo

La cuantificación de los compuestos obtenidos se realizó mediante cromatografía de gases empleando un cromatógrafo (Agilent Technologies 7890A) con un detector de ionización de llama (GC/FID) y una columna HP-5 (Agilent J&W, con dimensiones de 30 m \times 250 μm \times 0.25 μm). Se inyectó 1 μL de la muestra a un split de 50:1 siguiendo el método que se describe a continuación. La temperatura del horno se programó así: 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 minuto, aumento hasta 150 $^{\circ}\text{C}$ con un rampa de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos, aumento hasta 290 $^{\circ}\text{C}$ con una rampa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 290 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 minutos. Las temperaturas del inyector y del detector fueron 250 y 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Se empleó helio (grado 5.0, Cryogas) como gas de arrastre con un flujo de 9.61 ml/min. Las curvas de calibración para determinar las concentraciones del BTZ y DBT se presentan en el Apéndice C. Asimismo, se identificaron los compuestos obtenidos empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS) con detector Triple – Axis (Agilent Technologies 5975C) y con la columna HP-5. El método fue el mismo descrito para el GC/FID. Los compuestos se identificaron comparando los espectros con la base de datos NIST-2017 con un porcentaje de probabilidad mayor al 90 %.

2.4.4. Expresión de la actividad catalítica

Los resultados catalíticos fueron expresados en términos de la conversión del compuesto azufrado ($\%X_A$), ya sea el BTZ o DBT, como se define en la ecuación 1.

$$\%X_A = \frac{C_{0S} - C_{fS}}{C_{0S}} * 100 \quad (1)$$

Donde C_{0s} es la concentración inicial del compuesto azufrado y C_{fs} es la concentración final del compuesto. Los catalizadores que lograron la mayor conversión de cada uno de los compuestos azufrados fueron empelados en la siguiente sección.

2.5. Validación experimental empleando caucho de llanta

2.5.1. Pruebas preliminares

Se realizaron varias pruebas de pirólisis de caucho de llanta con el fin de hacer las respectivas modificaciones a los protocolos de carga, descarga y limpieza de la unidad (Apéndice B); corroborar el rendimiento de la producción de aceite y asegurar la reproducibilidad de la experimentación. Además, se realizaron pruebas a las mismas condiciones de operación, pero variando la temperatura de la zona inferior del horno para determinar el valor que permitiera alcanzar una temperatura entre 340 y 350 °C en la zona inferior del reactor. Estas pruebas se llevaron a cabo en la misma unidad piloto descrita inicialmente, pero se inhabilitó la línea de bombeo y vaporización cerrando las válvulas V-5 y V-7.

Posteriormente, se realizaron dos tipos de pruebas: pirólisis de caucho convencional y pirólisis de caucho con inyección de aire en la zona inferior del reactor. Estas pruebas se realizaron por triplicado con el fin de recuperar el aceite, calcular su contenido de azufre total y analizar los efectos de la inyección de aire sin emplear aún los catalizadores. La materia prima empleada fue caucho de llanta triturada con un tamaño de partícula inferior a 1 mm. Este material ya ha sido estudiado y caracterizado en investigaciones previas realizadas en el grupo de investigación, y se encontró que se obtenía una mayor producción de aceite con este tamaño de partícula (Tavera Ruiz, 2017; Acosta et al., 2015). El material contiene solo la parte polimérica de la llanta y es vendido comercialmente para el mantenimiento de canchas sintéticas por una planta trituradora de llantas de la ciudad de Medellín. El reactor se cargó como se presenta en la Figura 6. Se dispuso

un lecho fijo de 9.0322 g de caucho en la mitad de la zona superior del reactor soportado en lana de vidrio. En las demás zonas del reactor también se empleó lana de vidrio.

Figura 6.

Configuración del reactor para las pruebas de pirólisis de caucho de llantas



Como se mencionó anteriormente, las condiciones designadas para la pirólisis fueron las que maximizan el rendimiento de producción de aceite, por tanto, la pirólisis se llevó a cabo a un temperatura de 550 °C en la zona superior del horno, un flujo de nitrógeno de 155 NmL/min y una presión de 1 bar. Las temperaturas del cordón de calentamiento y de la zona inferior del horno fueron 200 y 190 °C, respectivamente. El tiempo de reacción para todas las pruebas fue de 1 hora. El aceite obtenido en cada prueba se almacenó a 5 °C y se calculó su rendimiento de producción por gravimetría, empleando la ecuación 2.

$$\%rendimiento_{aceite} = \frac{\text{Peso del aceite producido}}{\text{Peso inicial del caucho de llanta}} * 100 \quad (2)$$

En las pruebas con inyección de aire se empleó un flujo de 572 NmL/min a una presión de 3 barg. Este flujo se determinó teniendo en cuenta la relación O₂/S de 63, la cantidad de caucho, el rendimiento de la producción de aceite obtenido en el proceso de pirólisis convencional y los

resultados de Cely en su estudio de la cinética de la pirólisis de caucho de llanta (Cely Valderrama, 2015).

2.5.2. Pruebas catalíticas

Con los resultados de la sección 3.4 se llevó a cabo una prueba por triplicado para cada uno de los catalizadores seleccionados, con el objetivo de determinar el mejor catalizador en la desulfuración oxidativa de los vapores producidos en la pirólisis de caucho de llantas.

La configuración del reactor se muestra en la Figura 7. Al igual que en las pruebas preliminares, el reactor contenía un lecho fijo de 9.0322 g de caucho en la mitad de la zona superior del reactor. El catalizador se ubicó en la mitad de la zona inferior del reactor y su cantidad (0.2657 g) se calculó para un WHSV de 115 h^{-1} , valor empleado en las pruebas catalíticas con mezclas modelo. Tanto el caucho como el catalizador fueron soportados en lana de vidrio y las demás secciones del reactor también se llenaron con este material. Las condiciones de operación fueron las mismas empleadas en las pruebas preliminares con inyección de aire.

Figura 7.

Configuración del reactor para las pruebas de ODS de los vapores producidos en la pirólisis del caucho de llantas



2.5.3. *Caracterización de los aceites*

Se determinó el contenido de azufre total en los aceites obtenidos en las pruebas de pirólisis convencional, pirólisis con inyección de aire y pirólisis acoplando la ODS mediante análisis elemental CHNS empleando un equipo vario EL cube (elementar). Se empleó helio como gas de arrastre a una presión entre 1200 y 1250 mbar, y oxígeno a una presión de entrada de 2 bar aproximadamente. Las temperaturas del tubo de combustión y del tubo de reducción se mantuvieron en 1150 y 850 °C, respectivamente. Siguiendo el método de 2 mg con sulfanilamida (estándar), se pesaron entre 6 y 10 mg de muestra y las muestras se depositaron en cápsulas de estaño para líquidos.

Además, se realizó cromatografía GC/MS para identificar los compuestos presentes (Agilent Technologies 5977B) y GC/FID para determinar la concentración del BTZ y del DBT en los aceites (Agilent Technologies 7890A), empleando una columna HP-5 (Agilent J&W, con dimensiones de 30 m × 250 μm × 0.25 μm). Para el análisis, se filtraron las muestras de aceite y se diluyeron al 2 %p en tolueno. Se inyectó 1 μL de la muestra a un split de 1:1. La temperatura del horno se programó de la siguiente manera: 50 °C durante 2 minutos, aumento hasta 290 °C con una rampa de 5 °C/min y 290°C durante 2 minutos. Las temperaturas del inyector y del detector fueron 250 y 280 °C, respectivamente. Se empleó helio como gas de arrastre con un flujo de 0.48 ml/min.

2.5.4. *Expresión de la actividad catalítica*

Para determinar el catalizador con el mejor desempeño en la reacción de ODS se calculó la conversión del azufre total (% X_S) según la ecuación 3.

$$\%X_S = \frac{C_{P_S} - C_{P/ODS_S}}{C_{P_S}} * 100 \quad (3)$$

Donde C_{P_S} es la concentración de azufre en el aceite recuperado en la pirólisis convencional y C_{P/ODS_S} es la concentración de azufre en el aceite que se obtiene luego de la reacción de ODS.

3. Resultados y análisis

3.1. Caracterización del CuO/ZnO/Al₂O₃

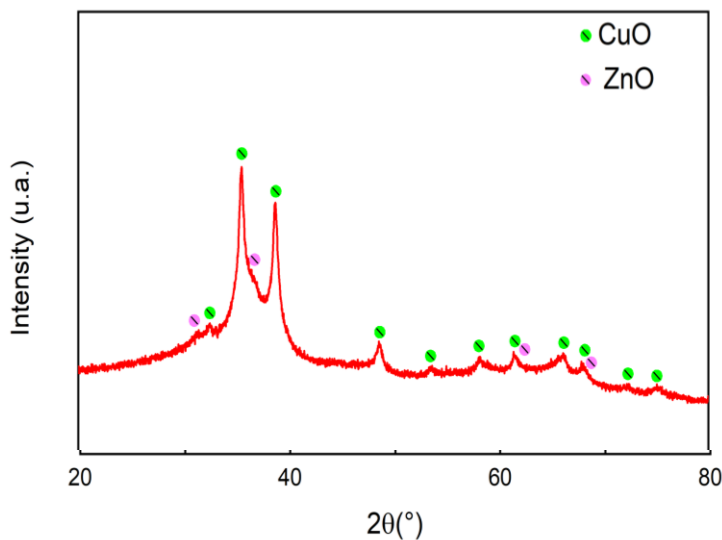
Mediante el análisis elemental por XRF se obtuvo una composición de Cu, Zn y Al del 30.46, 8.70 y 11.49 %p, respectivamente, lo que representa una relación atómica Cu:Zn:Al de 3.6:1:3.2. Estos valores son cercanos a los valores teóricos tomados para la preparación del catalizador, pero las concentraciones elementales obtenidas están un poco por debajo de las concentraciones teóricas. Entre los diversos factores que influyen en la composición del precipitado se encuentran principalmente la composición de la solución inicial y la secuencia de mezclado (*Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008), por tanto, teniendo en cuenta que la síntesis de este catalizador se hizo con base en el procedimiento descrito por Bourane *et al.* (Bourane *et al.*, 2013) pero empleando concentraciones más bajas para los precursores Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O (0.17, 0.06 y 0.16 M, respectivamente), es posible que la nucleación del precipitado se haya visto afectada por esa disminución en las concentraciones. Por otro lado, el Na, un elemento presente en los agentes precipitantes, no fue detectado por XRF, indicando la remoción eficiente del Na en los lavados repetidos con agua destilada durante la filtración del precipitado.

La Figura 8 corresponde al difractograma del catalizador sintetizado. Se puede observar que el catalizador contiene una fase predominante que corresponde al CuO ($2\theta = 35.5$ y 38.8° PDF: 41-0254) y unas reflexiones muy débiles de ZnO (31.7 y 36.1° PDF: 36-1451). Sin embargo, estas

fases no son totalmente cristalinas ya que sus picos son anchos y no se resuelven con mucha precisión, lo cual, según Venugopal *et al.* puede indicar que parte del Cu se encuentra disuelto en la matriz del Zn o que ambas fases se encuentran en gran contacto (Venugopal *et al.*, 2009). La forma de los picos en la región comprendida entre los 30 y 40°, y la ausencia de reflexiones para el Al₂O₃, indica que el catalizador presenta a su vez una fase amorfa correspondiente al Al₂O₃. Esto se debe a la temperatura de calcinación del material, pues se empleó una temperatura moderada (500 °C) a la que no es probable obtener fases cristalinas del Al₂O₃, e incluso esto también explica la baja cristalinidad del ZnO. Tampoco se presentan picos correspondientes a fases tipo espinela como CuAl₂O₄ o ZnAl₂O₄ que podrían formarse a temperaturas de calcinación superiores a 700 °C (Allahyari *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2012).

Figura 8.

Difractograma de rayos x del catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ sintetizado

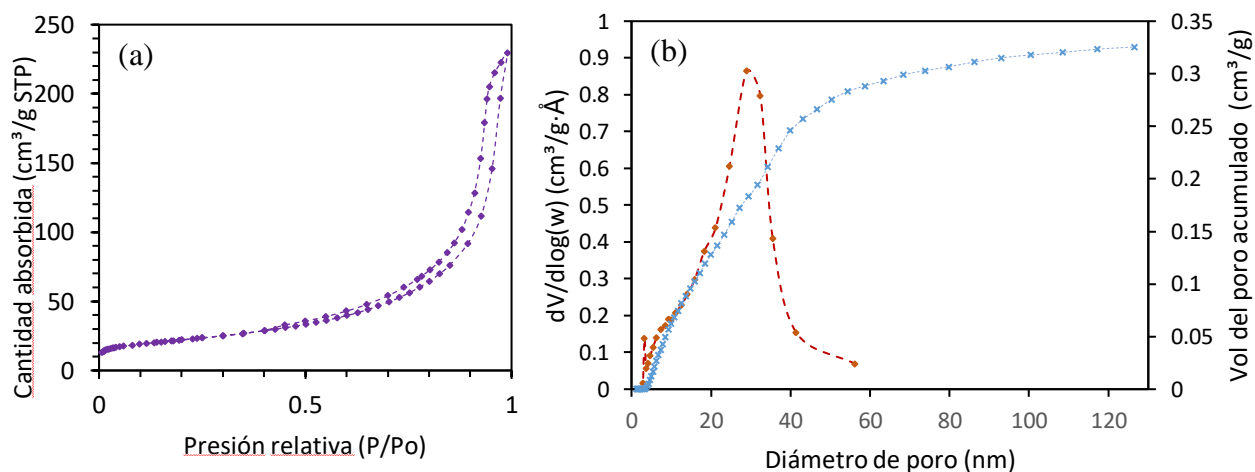


La isoterma de adsorción/desorción de N₂ del catalizador y su distribución de tamaño de poro se muestran en la Figura 9. La forma de la isoterma obtenida en la Figura 9a es del tipo IV según la clasificación de la IUPAC, que corresponde a los materiales mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm), y a partir de una P/P₀ de 0.4 presenta una histéresis de tipo H₃ que es

característica de los sólidos formados por agregados o aglomerados no rígidos de partículas en forma de placas o conjuntos de poros en forma de hendidura con diversos tamaños y/o formas (Leofanti et al., 1998). El área superficial BET, el volumen de poro y el tamaño de poro obtenidos fueron 76.46 m²/g, 0.34 cm³/g y 14.42 – 17.81 nm, respectivamente. Lu *et al.*, Zheng *et al.* y Bourane *et al.* reportaron un área superficial BET de 89, 67.3 y 94 m²/g, respectivamente, para catalizadores con relaciones atómicas de Cu/Zn/Al cercanas a la obtenida en este estudio (Lu et al., 2008; Zheng et al., 2007; Bourane et al., 2013).

Figura 9.

(a) *Isoterma de adsorción/desorción de N₂ del CuO/ZnO/Al₂O₃* (b) *distribución de tamaño de poro con volumen de poro acumulado*

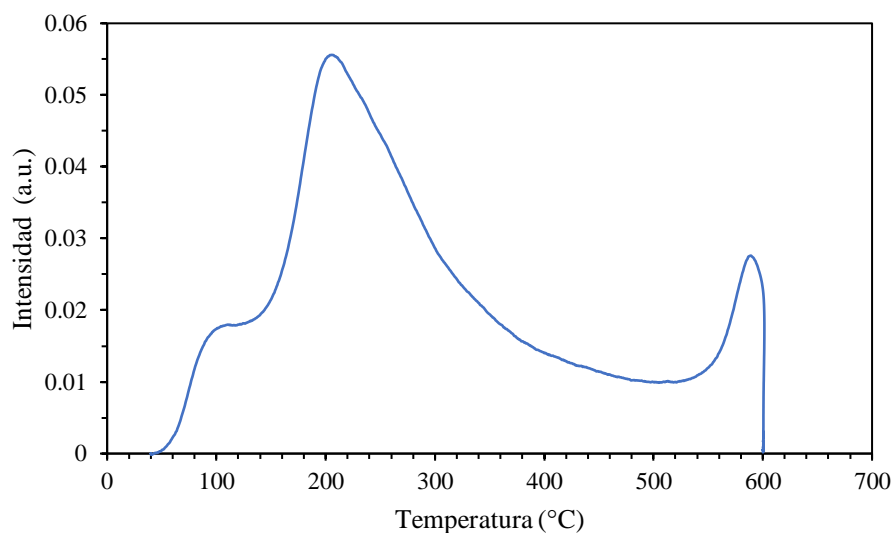


La Figura 9b presenta una distribución de tamaño de poro amplia en la que se puede observar un pico muy pequeño a los 3.3 nm y un pico principal centrado en 29 nm aproximadamente, reflejando que se tiene prácticamente una distribución unimodal. La curva de volumen acumulado muestra un incremento gradual hasta los 50 nm confirmando que la mayoría del volumen de poro proviene de los mesoporos (alrededor del 85 %) y el restante es la contribución de una pequeña fracción de macroporos presentes en el material.

Finalmente, se determinó la acidez del catalizador mediante TPD-NH₃ y la curva de desorción de NH₃ se encuentra en la Figura 10. Se pueden observar dos picos de desorción en dos diferentes rango de temperatura: 150 – 350 °C (sitios ácidos débiles/moderados) y 550 – 600 °C (sitios ácidos fuertes); siendo el primer pico el más ancho e intenso, por lo que el catalizador presenta una mayor proporción de sitios ácidos débiles/moderados. Dado que este catalizador es un óxido mixto CuO/ZnO/Al₂O₃, los sitios ácidos de cada uno de los óxidos metálicos contribuyen en el perfil de desorción obtenido. Turco *et al.* realizaron TPD-NH₃ a cuatro catalizadores de tipo CuO/ZnO/Al₂O₃ y a los óxidos puros CuO, ZnO y Al₂O₃, y encontraron que tanto el ZnO como el Al₂O₃ presentan sitios ácidos de Lewis débiles y fuertes, el CuO cuenta con sitios ácidos de Lewis débiles/moderados y los catalizadores sintetizados presentan una mayor densidad de sitios ácidos, incrementando así su acidez total en comparación con los óxidos puros (Turco et al., 2007). La cantidad total de NH₃ desorbido, así como la correspondiente a los sitios ácidos débiles/moderados y a los sitios ácidos fuertes fue 1.04, 0.94 y 0.10 mmol/g, respectivamente.

Figura 10.

TPD-NH₃ del CuO/ZnO/Al₂O₃



La Tabla 3 resume algunas de las características del catalizador sintetizado y de los catalizadores heteropoliácidos soportados que se emplearán en este estudio.

Tabla 3.

Características de los catalizadores empleados en las pruebas de ODS

	CuO/ZnO/Al₂O₃	HPMo/Q-10^a	HPMoV/Q-10^a
Área superficial BET (m²/g)	76.46	232.20	232.60
Volumen de poro (cm³/g)	0.34	1.02	1.01
Tamaño de poro (nm)	14.42 – 17.81	13.0 – 16.3	13.58 – 15.55
Acidez total (mmol/g)	1.04	1.07	1.20

Nota: ^a Valores obtenidos de Tavera Ruiz (Tavera Ruiz, 2017)

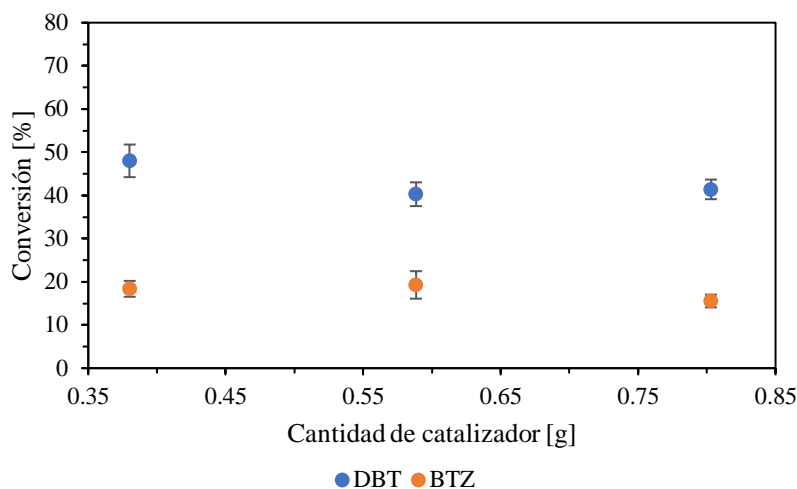
3.2. Pruebas de ODS empleando mezclas modelo

3.2.1. Determinación del régimen cinético

La Figura 11 muestra los resultados de la conversión del DBT y del BTZ variando la cantidad de catalizador y el flujo de los reactivos manteniendo una velocidad espacial WHSV de 115 h⁻¹ y una relación O₂/S de 63. Se puede observar que, para este rango, las conversiones para el DBT y el BTZ fueron 43.2 ± 4.2 y 13.7 ± 1.9, respectivamente, y no variaron significativamente, indicando que no hay limitaciones difusionales externas y que la transferencia de masa se gobierna por la reacción química. Cabe aclarar que no se pudo emplear una cantidad menor de catalizador debido a restricciones técnicas en la bomba empleada, ya que el flujo más bajo que se podía obtener era de 0.79 mL/min. Tampoco se pudo evaluar una cantidad mayor a 0.8 g por limitaciones en la disponibilidad del catalizador.

Figura 11.

Conversión del DBT y del BTZ a diferentes cantidades de catalizador manteniendo el WHSV



3.2.2. Influencia del catalizador en la oxidación del DBT y del BTZ

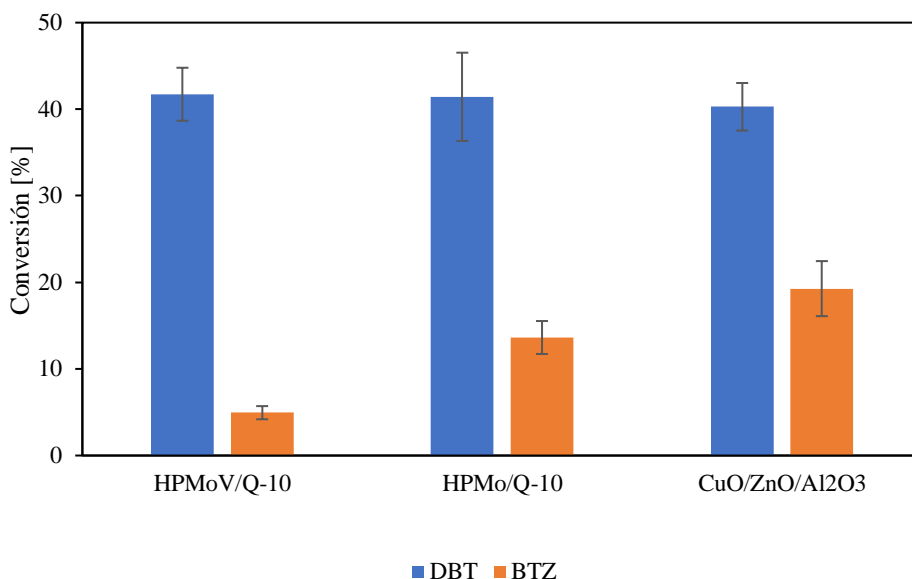
La actividad de los catalizadores en la ODS de los compuestos azufrados DBT y BTZ presentes en tolueno se muestra en la Figura 12. Se puede observar que la conversión del DBT es aproximadamente similar en los tres catalizadores obteniendo porcentajes para el HPMoV/Q-10, HPMo/Q-10 y CuO/ZnO/Al₂O₃ del 41.7 ± 3.1 , 41.4 ± 5.1 y 39.6 ± 3.6 , respectivamente. Por otro lado, la conversión del BTZ difiere un poco más entre los catalizadores, siendo el CuO/ZnO/Al₂O₃ el catalizador que presentó el porcentaje de conversión más alto, con un valor de 19.3 ± 3.2 . La conversión del DBT sigue el orden HPMoV/Q-10 > HPMo/Q-10 > CuO/ZnO/Al₂O₃, mientras que, en el caso del BTZ, el orden de conversión se invierte.

Existe una diferencia notable en la conversión de cada uno de los compuestos azufrados, ya que, en el mejor de los casos, la conversión del DBT fue aproximadamente el doble de la conversión del BTZ. Este resultado es coherente ya que el BTZ es más difícil de oxidar que el DBT debido a diferencias en su estructura química y en su distribución electrónica. En el BTZ, el

átomo de azufre está conjugado en el anillo de tiazol, estabilizando la molécula y haciéndola menos reactiva frente a agentes oxidantes. Además, el enlace S – C en el BTZ es más fuerte que en el DBT debido a su interacción con el nitrógeno del anillo, dificultando la ruptura de la molécula. En el DBT, los electrones del azufre están más disponibles frente a una reacción de oxidación, ya que estos no participan plenamente en la deslocalización de los electrones π del sistema aromático.

Figura 12.

Conversión del DBT y del BTZ empleando diferentes catalizadores



Teniendo en cuenta las propiedades de los catalizadores y los resultados obtenidos, se puede concluir que la acidez y el área superficial favorecieron la conversión del DBT pero no de una manera significativa, pues las diferencias son mínimas. Para el CuO/ZnO/Al₂O₃ se puede observar que, aunque tiene un área superficial tres veces menor a la de los heteropoliácidos soportados, la sinergia entre su alta densidad y actividad de los sitios redox del cobre junto con su acidez moderada logró potenciar la reacción de oxidación. Esto también permite deducir que la oxidación del DBT puede no estar tan limitada por el área del catalizador, ya que es un compuesto

relativamente más fácil de oxidar. De hecho, de los estudios mencionados en la Tabla 1 el catalizador con mayor área superficial que se ha empleado en este tipo de procesos ha sido un óxido mixto de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de $94 \text{ m}^2/\text{g}$, con el que se obtuvo una conversión del 87 % (Bourane et al., 2013). Sin embargo, la temperatura de reacción también pudo haber sido un factor importante en el resultado obtenido con los heteropoliácidos soportados, ya que según Borrás-Almenar *et al.*, Andrushkevich *et al.* y Katryniok estos compuestos pueden iniciar su descomposición a partir de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (Katryniok, 2010; Borrás-Almenar et al., 2003; Andrushkevich et al., 1994). Es así como, a pesar de sus buenas propiedades texturales y químicas, la temperatura pudo haber inhibido su actividad catalítica.

Como se mencionó anteriormente, la conversión del BTZ aumenta de manera inversa a la conversión del DBT, es decir, que aumenta conforme disminuye la acidez, el área superficial y el volumen de poro, siendo probablemente la acidez la propiedad más representativa. Se puede deducir que la oxidación del BTZ se ve afectada negativamente por los sitios ácidos de Brønsted presentes en los heteropoliácidos soportados, ya que, si comparamos el $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el HPMo/Q-10, ambos tienen una acidez total similar pero el $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (que obtuvo la mayor conversión de BTZ) solo cuenta con sitios ácidos de Lewis (Turco et al., 2007) a diferencia del HPMo/Q-10 que tiene tanto sitios ácidos de Lewis como Brønsted. Además, los heteropoliácidos soportados también presentaron diferencias considerables aun teniendo propiedades texturales casi idénticas, esto debido a que el HPMoV/Q-10 tiene una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en comparación con el HPMo/Q-10 (Tavera Ruiz, 2017). Esto puede suceder ya que el BTZ, en comparación con el DBT, es una molécula que tiene propiedades básicas debido al par de electrones libres que tiene el nitrógeno del tiazol. Aunque su pK_b es un valor muy alto ($\text{pK}_b = 12.8$, debido a que el pK_a de su ácido conjugado es 1.2 (Katritzky et al., 2010)) indicando que es

una base muy débil, esta característica favorece una fuerte adsorción de la molécula en los sitios ácidos, especialmente en los de Brønsted por ser una base débil, inhibiendo la actividad del catalizador. Es así como la naturaleza anfotérica del $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (acidez débil/moderada y basicidad) favorece la conversión del BTZ.

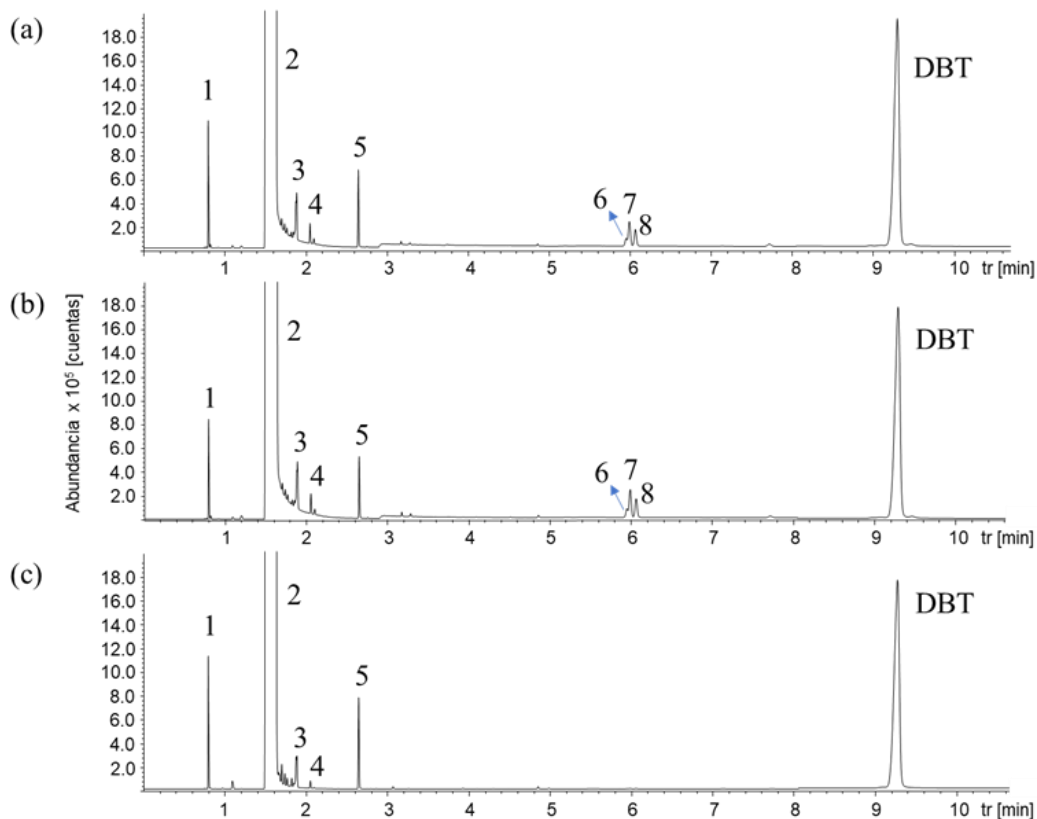
Al comparar los parámetros empleados en este estudio para llevar a cabo la ODS de las mezclas modelo con los reportados en otras investigaciones, se puede observar que el parámetro en el que hay mayor diferencia es la velocidad espacial WHSV. De acuerdo con la literatura presentada en la Tabla 1, se han empleado valores de WHSV entre 6 y 28 h^{-1} , por ejemplo, Lu *et al.* obtuvieron una conversión del DBT del 95 % con una WHSV de 13 h^{-1} (Lu et al., 2008). En efecto, puede que el valor de WHSV tomado en este estudio haya sido demasiado alto, causando una baja eficiencia en la reacción de ODS. En este caso no se pudo estipular una WHSV más baja debido a limitaciones en la disponibilidad del catalizador, pero sería interesante poder realizar estudios posteriores para analizar y optimizar este parámetro que es crucial en este tipo de reacciones.

El análisis realizado por GC/FID y GC/MS de la mezcla modelo con DBT después de la ODS se muestra en la Figura 13. Se pudo observar que de los compuestos presentes en las mezclas modelo solo se formaron benzaldehído (en todos los casos), y 2-benciltolueno, 4-benciltolueno y 2,2'-dimetilbifenil (con HPMo/Q-10 y HPVMO/Q-10). Los demás compuestos (benceno, etilciclohexano y etilbenceno) están relacionados con el solvente. Cabe aclarar que hay diferencias en estos picos entre las pruebas realizadas con $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ y las de los heteropoliácidos soportados debido a un cambio en la marca del solvente. Sin embargo, al comparar los cromatogramas de las mezclas modelo iniciales con las soluciones obtenidas luego de la reacción de ODS no se evidenció un cambio significativo en las áreas del etilciclohexano y del etilbenceno

(ver Anexo D). Por otra parte, la reducción en el área del pico del benceno y la formación del benzaldehído, 2-benciltolueno, 4-benciltolueno y 2,2'-dimetilbifenil, son resultados probables de la oxidación del tolueno y otras reacciones secundarias del tolueno y del benceno mediante sustituciones electrofílicas, formación de radicales y craqueo (Alharbi et al., 2021; Yashnik et al., 2015; Clayden et al., 2012). Esto también se puede sustentar con la investigación realizada por Ismagilov *et al.*, en la que estudiaron la influencia de la naturaleza del solvente en la eficiencia del proceso de ODS del DBT. Sus resultados muestran que al emplear isooctano como solvente de la mezcla modelo no se obtienen otros compuestos diferentes al solvente y al DBT sin reaccionar. Además, cuando el tolueno fue el solvente de la mezcla obtuvieron una disminución en la eficiencia de la remoción de azufre y un aumento en la conversión de hidrocarburos, ya que también se llevó a cabo la oxidación del tolueno debido a su alta reactividad en comparación con el isooctano (Ismagilov et al., 2015). Adicionalmente, Yashnik *et al.* también emplearon tolueno como solvente y reportaron la presencia de benceno, benzaldehído y 3-benciltolueno en las soluciones obtenidas después de la reacción de ODS (Yashnik et al., 2015). Como se mencionó anteriormente, el 2-benciltolueno, 4-benciltolueno y 2,2'-dimetilbifenil aparecieron en las reacciones catalizadas por HPMo/Q-10 y HPVMo/Q-10, pero no se produjeron en la reacción con CuO/ZnO/Al₂O₃. Esto puede ocurrir gracias a los sitios ácidos de Brønsted de los heteropoliácidos soportados que pueden promover la formación de carbocationes, permitiendo que se lleven a cabo reacciones mediante sustitución electrofílica, y de radicales fenilo (Clayden et al., 2012; Deutschmann et al., 2009; Augustine, 1996).

Figura 13.

Cromatogramas GC/FID de las soluciones obtenidas a partir de la mezcla modelo de DBT en tolueno después de la reacción de ODS, empleando como catalizadores (a) HPVMo/Q-10, (b) HPMo/Q-10 y (c) CuO/ZnO/Al₂O₃

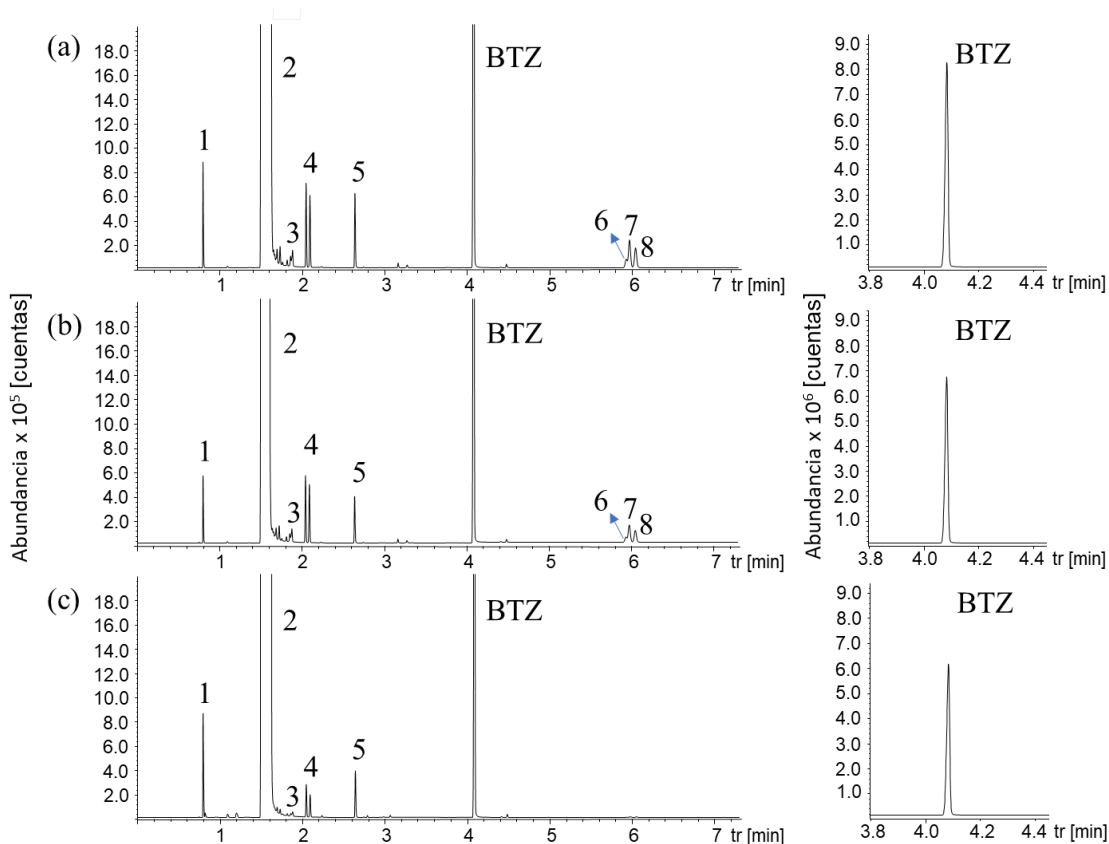


Nota: Los números de los picos están relacionados con los siguientes compuestos: (1) benceno, (2) tolueno, (3) etilciclohexano, (4) etilbenceno, (5) benzaldehído, (6) 2-benciltolueno, (7) 4-benciltolueno y (8) 2,2'-dimetilbifenil.

Por otro lado, en la Figura 14 se pueden observar los resultados por GC/FID y GC/MS después de la ODS de mezclas modelo de BTZ en tolueno con cada uno de los catalizadores. Los compuestos producidos y consumidos en las reacciones con BTZ fueron los mismos que se encontraron en las reacciones con DBT, confirmando que lo que se obtiene es debido al solvente.

Figura 14.

Cromatogramas GC/FID de las soluciones obtenidas a partir de la mezcla modelo de BTZ en tolueno después de la reacción de ODS, empleando como catalizadores (a) HPVMO/Q-10, (b) HPMo/Q-10 y (c) CuO/ZnO/Al₂O₃



Nota: Los números de los picos están relacionados con los siguientes compuestos: (1) benceno, (2) tolueno, (3) etilciclohexano, (4) etilbenceno, (5) benzaldehído, (6) 2-benciltolueno, (7) 4-benciltolueno y (8) 2,2'-dimetilbifenil.

En este caso, la diferencia que se da en el etilciclohexano y el etilbenceno entre las soluciones obtenidas con cada uno de los catalizadores también es debido a la marca del solvente empleado y, como se había mencionado, no hubo una diferencia representativa entre el área de estos picos de la mezcla modelo inicial y de la solución luego de la reacción. La única excepción

fue para el etilbenceno en la reacción catalizada por HPMoV/Q-10, ya que sí se determinó un leve aumento en la concentración. Esto puede deberse probablemente a reacciones de sustitución electrofílica del tolueno favorecidas por la baja selectividad de este catalizador hacia la ODS del BTZ.

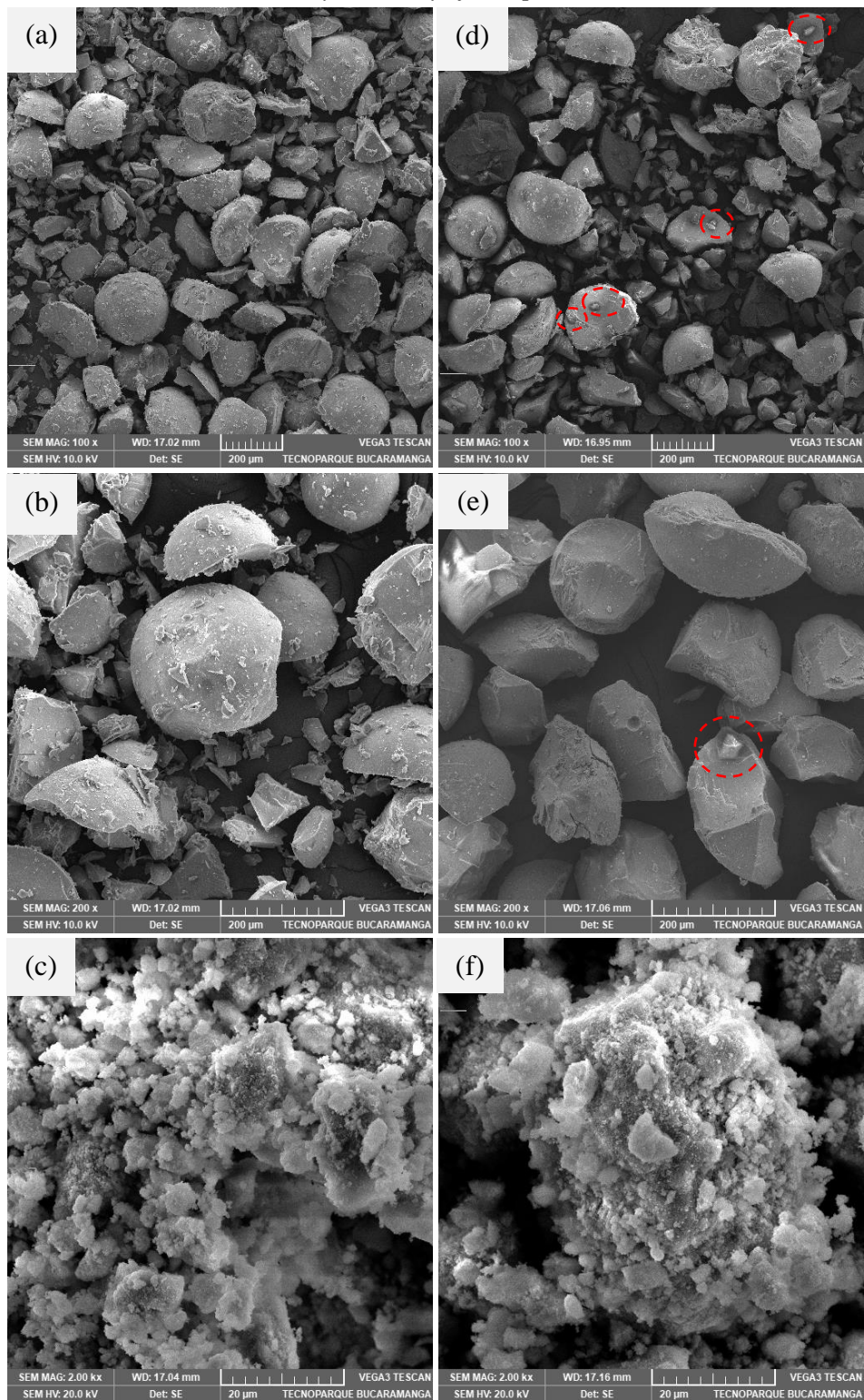
3.2.3. *Análisis de los catalizadores después de la reacción*

Se realizó SEM a los catalizadores antes y después de la reacción de ODS del BTZ, con el fin de analizar si había diferencias en la morfología. La Figura 15 muestra las micrografías tomadas a la misma amplificación para cada catalizador. En el caso de los heteropoliácidos soportados se puede observar que, después de la reacción, algunos de los granos del soporte presentan una mancha similar a una sombra oscura y no contienen fase activa en esa zona. Esto podría indicar la presencia de fase activa impregnada antes de la reacción y la posible pérdida de la misma durante la reacción de ODS. Este tipo de manchas se presentaron en mayor medida en el catalizador HPMo/Q-10. Aunque esto no fue algo recurrente en el soporte de las muestras analizadas, se podría afectar levemente la actividad del catalizador, ya que la fase activa es la responsable del número de sitios activos disponibles para la reacción. Sin embargo, para corroborar esta hipótesis sería necesario realizar otros análisis como RAMAN o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés), con el fin de determinar si hubo realmente una pérdida de fase activa en el material y si ésta es significativa.

En el caso del $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ se evidencia la presencia de agregados formados por partículas con distintas formas y dimensiones, y, comparando el catalizador fresco con el usado, no hubo cambios en su morfología.

Figura 15.

Micrografías SEM de los catalizadores siendo (a), (b) y (c) el HPMo/Q-10, HPMoV/Q-10 y CuO/ZnO/Al₂O₃ antes de la reacción; y (d), (e) y (f) después de la reacción de ODS del DBT



Los catalizadores también fueron caracterizados mediante análisis elemental CHNS y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4.

Análisis elemental CHNS de los catalizadores antes y después de la reacción de ODS del DBT y del BTZ

		C [%p]	H [%p]	N [%p]	S [%p]
HPMo/Q-10	Sin reacción	0.045 ± 0.007	1.284 ± 0.025	0.000	0.003 ± 0.0007
	ODS del DBT	5.490 ± 0.028	1.609 ± 0.015	0.010	0.259 ± 0.011
	ODS del BTZ	5.165 ± 0.049	1.309 ± 0.013	0.115 ± 0.007	0.173 ± 0.002
HPMoV/Q-10	Sin reacción	0.050	1.778 ± 0.049	0.005 ± 0.007	0.004 ± 0.0007
	ODS del DBT	5.985 ± 0.035	1.752 ± 0.013	0.020	0.244 ± 0.0007
	ODS del BTZ	4.970 ± 0.028	1.265 ± 0.100	0.105 ± 0.007	0.171 ± 0.011
CuO/ZnO/Al₂O₃	Sin reacción	0.515 ± 0.007	1.022 ± 0.004	0.010	0.002 ± 0.003
	ODS del DBT	3.405 ± 0.007	0.821 ± 0.004	0.020	0.231 ± 0.002
	ODS del BTZ	3.880 ± 0.028	0.732 ± 0.003	0.360	0.793 ± 0.013

Se puede observar que, de manera general, el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre incrementó en los catalizadores después de ser sometidos a las reacciones de ODS, indicando la adsorción considerable de los productos de la oxidación de los compuestos azufrados y del tolueno. En el caso de los heteropoliácidos soportados, fue mayor el contenido de esos elementos (a excepción del nitrógeno) después de la reacción de ODS del DBT que después de la ODS del BTZ. Esto es coherente, ya que ambos catalizadores tuvieron un mejor desempeño en la

oxidación del DBT. Además, presentaron valores cercanos en el contenido de azufre, lo cual se puede relacionar con la similitud en los porcentajes de conversión obtenidos para el DBT (Figura 12). No obstante, el HPMoV/Q-10 tuvo un mayor contenido de carbono e hidrógeno, sugiriendo que la presencia del vanadio (el cual mejora su capacidad redox) y su mayor acidez pueden potenciar la oxidación del tolueno y otras reacciones secundarias, generando otros compuestos orgánicos que se acumulan en el catalizador. Por otro lado, los porcentajes de cada elemento en el HPMoV/Q-10 fueron inferiores a los del HPMo/Q-10 después de la reacción de ODS del BTZ, lo cual es acorde a los resultados de conversión obtenidos (Figura 12), pues como se mencionó anteriormente, es probable que el BTZ inhiba los sitios activos en catalizadores con mayor acidez, especialmente aquellos que tienen sitios ácidos de Brønsted, debido a su naturaleza levemente básica, afectando la reacción.

El CuO/ZnO/Al₂O₃ fue el catalizador que presentó el menor contenido de carbono e hidrógeno después de ambas reacciones, aun cuando logró altas conversiones para el DBT y el BTZ. Esto indica que este catalizador puede tener una mayor selectividad hacia la oxidación de los compuestos azufrados que hacia la oxidación del tolueno y una mayor estabilidad y actividad a lo largo del tiempo. Sin embargo, es necesario realizar pruebas de larga duración para determinar la desactivación de los catalizadores y corroborar este hallazgo. Después de la ODS del DBT, el CuO/ZnO/Al₂O₃ también presentó un contenido de azufre cercano a los obtenidos con los heteropoliácidos soportados, confirmando su relación con el porcentaje de conversión del DBT (Figura 12). Además, el porcentaje de nitrógeno y de azufre en este catalizador después de la ODS del BTZ fueron los más elevados, lo cual está directamente relacionado con la mayor conversión del BTZ obtenida por este material.

Yashnik *et al.* realizaron la ODS del DBT empleando catalizadores CuO/ZnO/Al₂O₃ con distintos porcentajes de Cu y alcanzaron conversiones cercanas a la de esta investigación (30 y 37 % para un contenido de Cu del 25 y 45 %, respectivamente), pero los catalizadores presentaron un mayor contenido de carbono y azufre después de la reacción (C entre el 5 y 8 %, S entre el 1.5 y 1.8 %) (Yashnik *et al.*, 2015). Una de las principales diferencias entre ambos estudios fue el contenido de zinc en el óxido mixto (8.70 y 30 % para este estudio y el de Yashnik *et al.*, respectivamente), sugiriendo que el aumento del porcentaje de este elemento en el catalizador puede favorecer la adsorción de especies orgánicas y sulfuradas.

Finalmente, con base en la literatura (Ismagilov *et al.*, 2015; Yashnik *et al.*, 2015) y en los resultados obtenidos en la sección 3.2. se puede concluir que después de la ODS de los compuestos azufrados, la mayor parte del azufre es removida como SO₂ y la otra parte es adsorbida en el catalizador.

3.3.Pruebas de ODS de los vapores producidos en la pirólisis de caucho de llantas

De acuerdo con los resultados obtenidos en la fase de estudio de la ODS en mezclas modelo, se escogieron los dos catalizadores que presentaron las conversiones más altas tanto para el DBT como para el BTZ. Es así como el CuO/ZnO/Al₂O₃ y el HPMo/Q-10 fueron seleccionados para las pruebas de validación de la ODS en la pirólisis de caucho de llantas.

Se realizaron pruebas de pirólisis de caucho convencional, con inyección de aire y con ODS de los catalizadores seleccionados. La Tabla 5 muestra los resultados del rendimiento de aceite y del aceite recogido en la trampa de enfriamiento. No fue posible cuantificar el rendimiento de aceite para las pruebas con ODS debido a la complejidad en la separación del agua y del aceite producido, especialmente porque la cantidad del aceite obtenido en el plato de la trampa era muy poca, y la dificultad en la extracción completa del agua y del aceite que quedaba en el serpentín.

Sin embargo, se reportó la cantidad de aceite y agua obtenida en la trampa. Estas pruebas, con inyección de aire y catalizadores, fueron altamente exotérmicas y llevaron a cabo la oxidación parcial del aceite. Esto se evidenció en las altas temperaturas que se alcanzaron en la zona catalítica (722 y 1043 °C aproximadamente, para el HPMo/Q-10 y el CuO/ZnO/Al₂O₃, respectivamente), el coque formado en la pared del reactor, en la zona posterior a la salida del aire, y la obtención de agua en la trampa de enfriamiento.

Tabla 5.

Rendimiento del aceite en las distintas pruebas de pirólisis

	Rendimiento de aceite (%)	Cantidad de aceite en trampa (g)
Pirólisis convencional	60.87 ± 1.63	4.55 ± 0.33
Pirólisis con inyección de aire	53.48 ± 1.70	3.53 ± 0.23
Pirólisis con ODS – HPMo/Q-10	-	2.66 ^a ± 0.32
Pirólisis con ODS – CuO/ZnO/Al₂O₃	-	2.53 ^a ± 0.26

Nota: ^a Estos valores incluyen contenido de agua producido en la reacción.

Se puede observar que el rendimiento de producción de aceite se redujo un 7.39 % solo con la inyección de aire, pues el oxígeno del aire reacciona con los compuestos orgánicos a temperaturas moderadas/altas provocando su oxidación. Como resultado, se incrementa la formación de gases y se disminuye la cantidad de aceite producido. Además, llevar a cabo la ODS para los vapores producidos de la pirólisis genera una pérdida mayor de aceite ya que, en el mejor de los casos, la obtención de aceite en la trampa no podrá ser más del 55 % de la cantidad recogida en una pirólisis convencional, lo cual no lo hace un proceso eficiente en este aspecto.

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS56

Por otro lado, se determinó el porcentaje de remoción de azufre de los aceites producidos en los distintos procesos gracias a los resultados del análisis elemental CHNS (ver Tabla 6).

Tabla 6.

Resultados del análisis elemental de los aceites producidos en los distintos procesos

	C	H	N	S	% Remoción
	[%p]	[%p]	[%p]	[%p]	S
Pirólisis convencional	83.207 ± 0.781	15.967 ± 0.817	0.450 ± 0.423	0.713 ± 0.053	NA ^a
Pirólisis con inyección de aire	81.610 ± 0.425	9.832 ± 0.048	0.720 ± 0.046	0.710 ± 0.025	0.42
Pirólisis con ODS – HPMo/Q-10	81.340 ± 0.651	9.760 ± 0.042	0.470 ± 0.028	0.461 ± 0.017	35.31
Pirólisis con ODS – CuO/ZnO/Al₂O₃	80.265 ± 0.686	9.608 ± 0.078	0.410 ± 0.014	0.459 ± 0.003	35.59

Nota: ^a No aplica (NA) ya que el contenido de azufre de este aceite fue la base para calcular el porcentaje de remoción de azufre en los demás procesos.

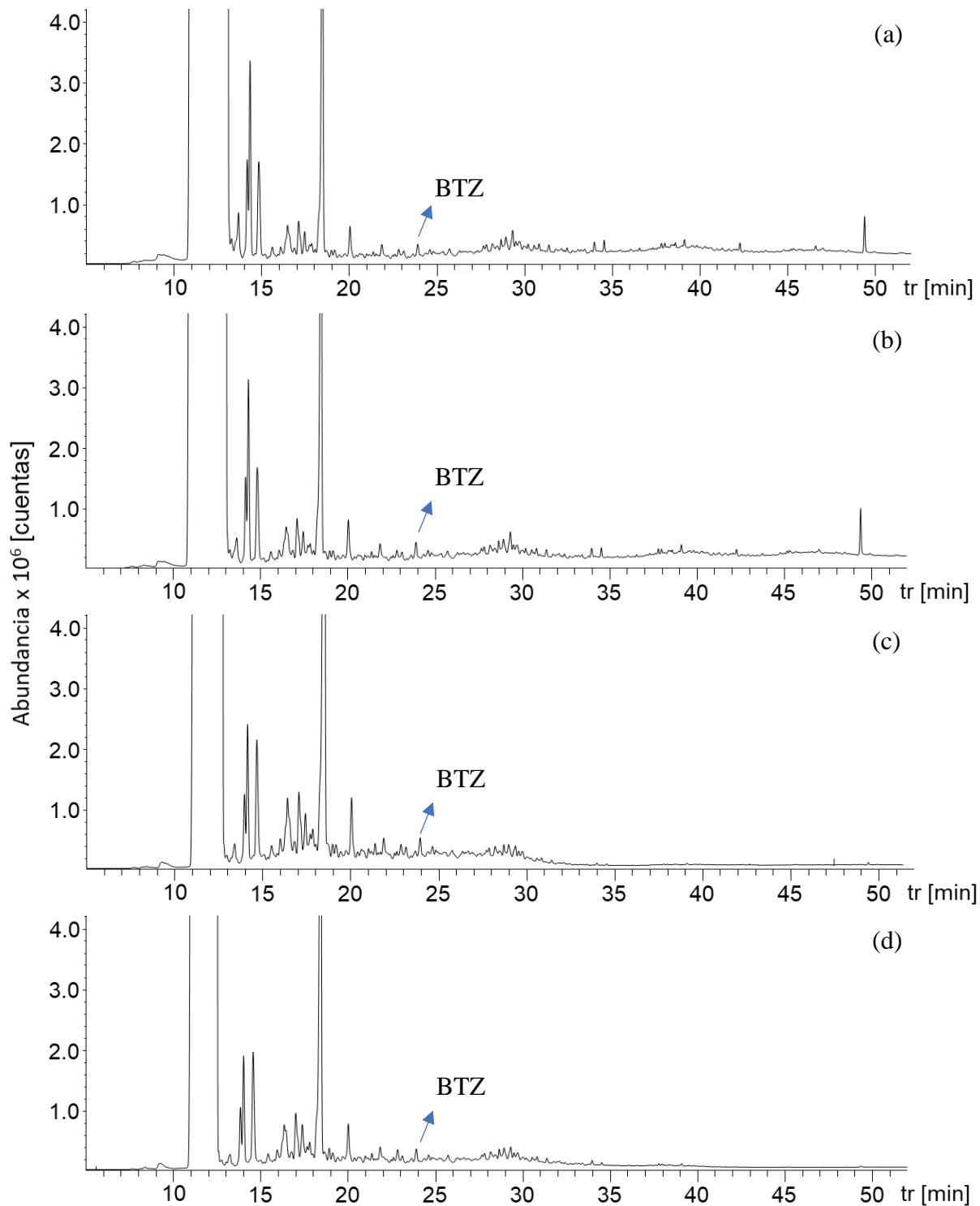
Se encontró que solo la inyección de aire no tuvo una influencia significativa en la remoción del azufre, ya que su porcentaje fue del 0.42 %. Adicionalmente, cuando se llevó a cabo la ODS con los catalizadores se logró una remoción de azufre del 35.31 y 35.59 % con el HPMo/Q10 y el CuO/ZnO/Al₂O₃, respectivamente, teniendo como base el contenido de azufre que se obtiene en el aceite de una pirólisis convencional (0.71 %). En este caso, la remoción de azufre fue muy similar en ambos catalizadores a pesar de sus diferencias químicas y morfológicas, y de

los resultados obtenidos en la ODS de la mezcla modelo con BTZ, ya que la actividad del HPMo/Q-10 fue un 5.65 % inferior a la del CuO/ZnO/Al₂O₃. El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno también se redujo siguiendo el orden pirólisis-inyección de aire > pirólisis-ODS HPMo/Q-10 > pirólisis-ODS CuO/ZnO/Al₂O₃, lo cual es coherente ya que las condiciones de estos procesos promueven reacciones de craqueo o de oxidación parcial/total de los compuestos orgánicos presentes en los vapores de la pirólisis, formando productos como el CO, CO₂, NO₂ o compuestos oxigenados, y disminuyendo la proporción de hidrocarburos. Es así como la pirólisis con ODS empleando CuO/ZnO/Al₂O₃ obtuvo la mayor disminución del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, en comparación con la pirólisis convencional. Cabe aclarar que el valor del contenido de nitrógeno para el aceite obtenido por pirólisis convencional es discordante con respecto a los demás valores, ya que en una de las réplicas se reportó un valor de 0, afectando su promedio y obteniendo una desviación demasiado grande.

Los aceites también fueron analizados por GC/FID y GC/MS y se obtuvieron los cromatogramas presentados en la Figura 16. No se lograron identificar todos los picos obtenidos mediante GC/MS, ya que muchos de estos compuestos no superaban el 90% de probabilidad al compararlos con la base de datos. Para realizar una mejor identificación de cada uno de los picos se requiere una columna mucho más larga con un método adecuado que permita una mejor separación de los picos de los compuestos. En nuestro caso, el único compuesto azufrado que se logró identificar fue el benzotiazol, aunque en la literatura también se han reportado, en una menor proporción, compuestos como el 2-metiltiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados alquilados (Hita et al., 2016; Williams, 2013; Lopez et al., 2009; Arabiourrutia et al., 2007). La descripción de los compuestos identificados en cada uno de los aceites y su tiempo de retención en el GC/MS se encuentran en el Apéndice E.

Figura 16.

Cromatogramas GC/FID de los aceites obtenidos en pirólisis a) convencional, b) con inyección de aire, c) con ODS – HPMo/Q-10 y d) con ODS – CuO/ZnO/Al₂O₃



Finalmente, se puede concluir que, aunque se logró disminuir el contenido de azufre en un promedio del 35.45 % entre ambos catalizadores, la pérdida del aceite también es considerable, ya que solo se podría tener menos del 55 % del aceite que se obtiene en la pirólisis convencional, afectando negativamente la eficiencia del proceso. Sin embargo, este estudio abre el panorama para continuar con la optimización de las condiciones del proceso, como la minimización de la relación O_2/S y de la temperatura, para disminuir la oxidación del aceite, y la determinación de un WHSV adecuado que permita lograr altas conversiones empleando cantidades moderadas de catalizador; con el fin de favorecer tanto la producción como la desulfuración del aceite.

4. Conclusiones

Se llevó a cabo el diseño y la puesta en marcha de una unidad piloto de pirólisis que contiene una línea de inyección de aire en la zona inferior del reactor y puede emplearse tanto para procesos de pirólisis como para estudios con mezclas modelo.

Para realizar la ODS en fase gaseosa de los vapores producidos en la pirólisis de caucho de llanta se realizó un primer estudio con mezclas modelo de DBT en tolueno y BTZ en tolueno ($S = 0.08$ %p), empleando tres catalizadores: el HPMo/Q-10 y HPMoV/Q-10 (sintetizados y caracterizados por Tavera) y el óxido mixto $CuO/ZnO/Al_2O_3$, sintetizado y caracterizado en este estudio. Se obtuvo un óxido mixto con una relación atómica de Cu:Zn:Al de 3.6:1:3.2, una fase predominante de CuO, una estructura mesoporosa, un área superficial BET de 76.46 m²/g y una acidez total de 1.04 mmol/g.

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS⁶⁰

Se logró la conversión de ambos compuestos azufrados, obteniendo una mayor conversión para el DBT (41.7, 41.4 y 39.6 %, para el HPMoV/Q-10, HPMo/Q-10 y CuO/ZnO/Al₂O₃, respectivamente). Estos porcentajes fueron muy similares y mostraron que no hay una influencia significativa del área superficial y de la acidez de los catalizadores en la conversión del DBT. La conversión del BTZ fue contraria a la del DBT (19.3, 13.6 y 4.9 %, para el CuO/ZnO/Al₂O₃, HPMo/Q-10 y HPMoV/Q-10, respectivamente) y se vio afectada por la acidez, especialmente por los sitios ácidos de Brønsted presentes en los heteropoliácidos.

En el análisis de la solución obtenida después de la reacción no se encontraron compuestos derivados del DBT y del BTZ, corroborando que se llevó a cabo la oxidación completa de los compuestos azufrados, pero sí se evidenciaron compuestos como el benzaldehído, 2-benciltolueno, 4-benciltolueno y 2,2'-dimetilbifenil, producto de la oxidación y de otras reacciones secundarias del solvente.

El HPMo/Q-10 y el CuO/ZnO/Al₂O₃ fueron escogidos para la ODS de los vapores producidos en la pirólisis de caucho de llantas y lograron una remoción de azufre del 35.31 y 35.59%, respectivamente, evidenciando que la morfología de los catalizadores y los tipos de sitios ácidos no influyeron en el resultado. Sin embargo, en este proceso se pierde, como mínimo, el 55% del aceite que se obtendría en una pirólisis convencional, haciéndolo poco eficiente en comparación con la cantidad de azufre que se logra remover. Es posible que la relación O₂/S y la WHSV empleadas hayan sido altas y hayan afectado la eficiencia del proceso, por lo que se hace necesario un estudio para la optimización de estos parámetros.

5. Recomendaciones

Estudiar el efecto de la relación O_2/S , la WHSV y la temperatura en la conversión de los compuestos azufrados, y optimizar estos parámetros. Aplicar esos resultados a la ODS de los vapores de pirólisis para analizar su efecto tanto en la remoción del azufre como en el rendimiento del aceite obtenido luego de la reacción.

Emplear una columna para cromatografía de mayor longitud como la HP-1 y determinar un método adecuado que permita una mejor separación de los picos de los compuestos, así se podrá hacer una mejor identificación de los mismos.

Analizar los catalizadores empleados por TPD- CO_2 y TPR- H_2 para complementar la información acerca de sus propiedades y realizar EDX, XPS y DT-TG/MS tanto antes como después de la reacción, con el fin de determinar los cambios químicos y de composición ocurridos durante la ODS, identificar la naturaleza de los compuestos químicos adsorbidos en la superficie y analizar si hubo desactivación o envenenamiento del catalizador.

Evaluar el efecto de los compuestos azufrados en la desactivación de los catalizadores utilizados durante el proceso. Esto permitiría identificar los mecanismos de envenenamiento causados por el azufre, la formación de sulfuros metálicos y su influencia en la pérdida de actividad catalítica.

Sintetizar y evaluar catalizadores heteropoliácidos con un mayor porcentaje de fase activa, así como óxidos mixtos con distintas relaciones Cu:Zn:Al, con el fin de determinar el efecto de estas variaciones en la eficiencia y selectividad de la reacción de ODS e identificar las formulaciones óptimas que maximicen la actividad catalítica y la estabilidad.

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS⁶²

Adquirir controladores de flujo para las líneas de nitrógeno y aire que se puedan integrar al PLC del sistema, ya que se podría tener una mayor precisión en el control de los flujos, mejorar la eficiencia operativa y automatizar la unidad piloto.

Referencias Bibliográficas

- Acosta, R., Tavera, C., Gauthier-Maradei, P., & Nabarlatz, D. (2015). Production of oil and char by intermediate pyrolysis of scrap tyres: Influence on yield and product characteristics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *13*(2), 189-200. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0137>
- Agblevor, F. A., Hietsoi, O., Jahromi, H., & Abdellaoui, H. (2024). Production of low-sulfur fuels from catalytic pyrolysis of waste tires using formulated red mud catalyst. *Heliyon*, *10*(13), e33121. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33121>
- Ahmadian, M., & Anbia, M. (2021). Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels Using Polyoxometalate-Based Catalysts: A Review. *Energy and Fuels*, *35*(13), 10347–10373. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00862>
- Alharbi, K. H., Alsalmeh, A., Aloumi, A. B. A., & Siddiqui, M. R. H. (2021). Selective Catalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde: Effect of Aging Time and Calcination Temperature Using Cu_xZn_yO Mixed Metal Oxide Nanoparticles. *Catalysts*, *11*(3), 354. <https://doi.org/10.3390/catal11030354>
- Allahyari, S., Haghghi, M., Ebadi, A., Hosseinzadeh, S., & Gavam Saeedi, H. (2014). The beneficial use of ultrasound irradiation and nitrate/acetate metal precursors in the co-precipitation synthesis and characterization of nanostructured $CuO-ZnO-Al_2O_3$ catalyst for methanol synthesis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *112*(1), 101-116. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0677-3>
- Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Mkhize, N. M., Danon, B., van der Gryp, P., Görgens, J. F., Bilbao, J., & Olazar, M. (2017). Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained

- in a conical spouted bed reactor. *Energy*, 128, 463-474.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>
- Andrushkevich, T. V., Bondareva, V. M., Maksimovskaya, R. I., Popova, G. Y., Plyasova, L. M., Litvak, G. S., & Ziborov, A. V. (1994). Thermolysis of Heteropolyacid H₃PMO₁₂O₄₀ and Catalytic Properties of the Thermal Decomposition Products in Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 82, 837-844.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63481-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63481-3)
- Arabiourrutia, M., Lopez, G., Elordi, G., Olazar, M., Aguado, R., & Bilbao, J. (2007). Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20), 5271-5275. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.026>
- Arya, S., Sharma, A., Rawat, M., & Agrawal, A. (2020). Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel: A review. *Materials Today: Proceedings*, 28, 2481–2484.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.797>
- Augustine, R. L. (1996). *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*. Dekker.
- Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., Müller, A., & Pope, M. (2003). *Polyoxometalate Molecular Science* (1.^a ed.). Springer Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0091-8>
- Bourane, A., Koseoglu, O. R., Ismagilov, Z. R., Yashnik, S. A., Kerzhentsev, M. A., & Parmon, V. N. (2013). *Catalytic compositions useful in removal of sulfur compounds from gaseous hydrocarbons, processes for making these and uses thereof* (Patent US 2013/0028822A1).
- Bourane, A., Koseoglu, O. R., Ismagilov, Z. R., Yashnik, S. A., Kerzhentsev, M. A., & Parmon, V. N. (2014). *Targeted desulfurization process and apparatus integrating gas phase oxidative desulfurization and hydrodesulfurization to produce diesel fuel having an ultra-low level of organosulfur compounds*. (Patent US 8,920,635 B2).

- Cely Valderrama, Y. V. (2015). *Modelo matemático de la pirólisis intermedia de caucho de llantas en un reactor a lecho fijo* [Master thesis, Universidad Industrial de Santander].
<https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/32329>
- Chen, T. C., Shen, Y. H., Lee, W. J., Lin, C. C., & Wan, M. W. (2013). An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires. *Journal of Cleaner Production*, 39, 129-136.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.001>
- Choi, A., Roces, S., Dugos, N., & Wan, M.-W. (2016). Mixing-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using polyoxometalate/H₂O₂ catalytic system. *Sustainable Environment Research*, 26(4), 184-190. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2015.11.005>
- Choi, S., & Wachs, I. E. (2004). Vapor-phase oxidesulfurization (ODS) of organosulfur compounds: Carbonyl sulfide, methyl mercaptans and thiophene. *Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49(2), 514-515.
- Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. (2012). *Organic chemistry* (2.^a ed.). Oxford University Press.
- Conesa, J. A., Font, R., Fullana, A., Martín-Gullón, I., Aracil, I., Gálvez, A., Moltó, J., & Gómez-Rico, M. F. (2009). Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1), 95-102.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.022>
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. En *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH.
https://doi.org/10.1002/14356007.a05_313.pub2

- Forrest, M. (2014). *Recycling and Re-Use of Waste Rubber*. Smithers Rapra. <https://app-knovel-com.ezproxy.lib.vt.edu/web/toc.v/cid:kpRRWR0002/viewerType:toc/?toc-within=polychloroprene>
- Frolich, K., Kocík, J., Mück, J., Kolena, J., & Skuhrovcová, L. (2022). The role of Zn in the Cu-Zn-Al mixed oxide catalyst and its effect on glycerol hydrogenolysis. *Molecular Catalysis*, 533, 112796. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112796>
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (2011). *Chemical reactor analysis and design* (3.^a ed.). Wiley.
- Gauthier-Maradei, P., Tavera Ruiz, C. P., & Capron, M. (2019). Oil and Aromatic Yield Maximization During Pyrolysis of Scrap Tire Rubber. *Waste and Biomass Valorization*, 10(12), 3723-3733. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00695-w>
- Handbook of heterogeneous catalysis* (2nd, completely revised and enlarged ed ed.). (2008). Wiley-VCH.
- Heravi, M., & Sadjadi, S. (2009). Recent Developments in Use of Heteropolyacids , Their Salts and Polyoxometalates in Organic Synthesis. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6(1), 1-54. <https://doi.org/10.1007/BF03246501>
- Hita, I., Arabiourrutia, M., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J. M., & Castaño Sánchez, P. (2016). Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 745-759. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>
- Hita, I., Gutiérrez, A., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J. M., & Castaño, P. (2015). Upgrading model compounds and Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) on hydrotreating NiMo catalysts with tailored supports. *Fuel*, 145, 158-169. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.055>

- Ismagilov, Z. R., Kerzhentsev, M. A., Yashnik, S. A., Khairulin, S. R., Salnikov, A. V., Parmon, V. N., Bourane, A., & Koseoglu, O. R. (2015). New Gas-Phase Catalytic Oxidative Processes for Desulfurization of Diesel Fuel. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 17(2), 119. <https://doi.org/10.18321/ectj202>
- Ismagilov, Z. R., Khairulin, S. R., Kerzhentsev, M. A., Mazgarov, A. M., & Vildanov, A. F. (1999). Development of Catalytic Technologies for purification of gases from Hydrogen Sulfide based on direct selective Catalytic Oxidation of H₂S to elemental Sulfur. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 1(1), 49-56. <https://doi.org/10.18321/ectj346>
- Ismagilov, Z. R., Yashnik, S. A., Kerzhentsev, M. A., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F. M., Hajji, A. A., & Koseoglu, O. R. (2011). Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. *Catalysis Reviews*, 53(3), 199-255. <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426>
- Jantaraksa, N., Prasassarakich, P., Reubroycharoen, P., & Hinchiranan, N. (2015). Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 95, 424-434. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.003>
- Katritzky, A. R., Ramsden, C. A., Joule, J. A., & Zhdankin, V. V. (2010). Reactivity of Five-membered Rings with Two or More Heteroatoms. En *Handbook of Heterocyclic Chemistry* (3.^a ed., pp. 473-604). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095843-9.00010-0>
- Katryniok, B. (2010). *Nouvelle voie de synthèse d'acroléine à partir de biomasse* [Doctoral thesis, L'Université de Lille 1 Sciences et Technologies]. <https://theses.fr/2010LIL10134?domaine=theses>
- Koseoglu, O. R., Jin, Y., Ismagilov, Z. R., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., & Parmon, V. (2018). *Additives for gas phase oxidative desulfurization catalysts* (Patent US 2018/0029023 A1).

- Kozhevnikov, I. V. (2007). Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262(1-2), 153-174. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.072>
- Kumar, P., Srivastava, V. C., & Mishra, I. M. (2015). Dimethyl Carbonate Synthesis from Propylene Carbonate with Methanol Using Cu–Zn–Al Catalyst. *Energy & Fuels*, 29(4), 2664-2675. <https://doi.org/10.1021/ef502856z>
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, G. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3), 207-219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- Liu, R., Dou, S., Yu, M., & Wang, R. (2017). Oxidative desulfurization of fuel oil catalyzed by magnetically recoverable nano-Fe₃O₄/SiO₂ supported heteropoly compounds. *Journal of Cleaner Production*, 168, 1048-1058. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.097>
- Liu, X., Li, Z., & Gou, X. Y. (2024). Advances and Outlook on Desulfurization and Utilization of Tire Pyrolysis Oil: A Review. *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04244>
- Lopez, G., Olazar, M., Amutio, M., Aguado, R., & Bilbao, J. (2009). Influence of Tire Formulation on the Products of Continuous Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 23(11), 5423-5431. <https://doi.org/10.1021/ef900582k>
- Lu, Y., Wang, Y., Gao, L., Chen, J., Mao, J., Xue, Q., Liu, Y., Wu, H., Gao, G., & He, M. (2008). Aerobic oxidative desulfurization: A promising approach for sulfur removal from fuels. *ChemSusChem*, 1(4), 302-306. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700144>
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de Colombia. (2010). *Resolución 1457. Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de*

Llantas Usadas y se adoptan otras disposiciones.

<https://www.mincit.gov.co/ministerio/normograma-sig/procesos-de-apoyo/gestion-de-recursos-fisicos/resoluciones/resolucion-1457-de-2010.aspx>

Ministerio de Minas y Energía & Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia.

(2014). *Resolución 90963. Por la cual se modifica el artículo 4 de la Resolución número 898 de 1995, modificado por la Resolución número 182087 de 2007, en relación con los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diésel como componente de la mezcla con el combustible diésel de origen fósil en procesos de combustión.*

https://normas.cra.gov.co/gestor/docs/resolucion_minminas_90963_2014.htm

Okuhara, T., Mizuno, N., & Misono, M. (1996). Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds.

Advances in Catalysis, 41, 113-252. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3)

Rahman, M. M., Yu, Y., & Wu, H. (2022). Valorisation of Waste Tyre via Pyrolysis: Advances

and Perspectives. *Energy and Fuels*, 36(20), 12429–12474.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02053>

Rajendran, A., Cui, T. Y., Fan, H. X., Yang, Z. F., Feng, J., & Li, W. Y. (2020). A comprehensive

review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment.

Journal of Materials Chemistry A, 8(5), 2246–2285. <https://doi.org/10.1039/C9TA12555H>

Rofiqul Islam, M., Haniu, H., & Rafiqul Alam Beg, M. (2008). Liquid fuels and chemicals from

pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties.

Fuel, 87(13-14), 3112-3122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.036>

Tavera Ruiz, C. P. (2017). *Experimental study of the aromatics production from the pyrolysis of*

scrap tires rubber using heteropolyacids-based catalysts [Doctoral thesis, Universidad

Industrial de Santander and L'Université de Lille 1 Sciences et Technologies].
<https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/37561>

Tavera Ruiz, C. P., Gauthier-Maradei, P., Capron, M., Pirez, C., Gardoll, O., & Katryniok, B. (2019). Transformation of dl Limonene into Aromatic Compounds Using Supported Heteropolyacid Catalysts. *Catalysis Letters*, 149(1), 328-337.
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2606-y>

Tomskii, I. S., Vishnetskaya, M. V., Vakhrushin, P. A., & Tomskaya, L. A. (2017). *Oxidative Desulfurization of Straight-Run Diesel Fraction on Vanadium – Molybdenum Catalysts*. 57(10), 908-913. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100188>

Trongkaew, P., Utistham, T., Reubroycharoen, P., & Hinchiranan, N. (2011). Photocatalytic Desulfurization of Waste Tire Pyrolysis Oil. *Energies*, 4, 1880-1896.
<https://doi.org/10.3390/en4111880>

Turco, M., Bagnasco, G., Cammarano, C., Senese, P., Costantino, U., & Sisani, M. (2007). Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77(1-2), 46-57.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2007.07.006>

Turco, M., Bagnasco, G., Costantino, U., Marmottini, F., Montanari, T., Ramis, G., & Busca, G. (2004). Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. *Journal of Catalysis*, 228(1), 43-55. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2004.08.026>

Ucar, S., Karagoz, S., Ozkan, A. R., & Yanik, J. (2005). Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. *Fuel*, 84(14-15), 1884-1892.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.04.002>

- Venugopal, A., Palgunadi, J., Deog, J. K., Joo, O.-S., & Shin, C.-H. (2009). Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr) and γ -Al₂O₃: The role of modifier. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 302(1-2), 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.11.038>
- Williams, P. T. (2013). Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*, 33(8), 1714-1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
- Yang, L., Li, J., Yuan, X., Shen, J., & Qi, Y. (2007). One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262(1-2), 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.058>
- Yashnik, S. A., Kerzhentsev, M. A., Salnikov, A. V., Ismagilov, Z. R., Bourane, A., & Koseoglu, O. R. (2015). Cu-Zn-Al-O catalysts for the oxidative desulfurization of dibenzothiophene, a typical sulfur-containing compound of the diesel fraction. *Kinetics and Catalysis*, 56(4), 466-475. <https://doi.org/10.1134/S0023158415040205>
- Zhang, M., Qi, Y., Zhang, W., Wang, M., Li, J., Lu, Y., Zhang, S., He, J., Cao, H., Tao, X., & Xu, H. (2024). A review on waste tires pyrolysis for energy and material recovery from the optimization perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 199, 114531. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114531>
- Zhang, S., Liu, Q., Fan, G., & Li, F. (2012). Highly-Dispersed Copper-Based Catalysts from Cu-Zn-Al Layered Double Hydroxide Precursor for Gas-Phase Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. *Catalysis Letters*, 142(9), 1121-1127. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0871-8>

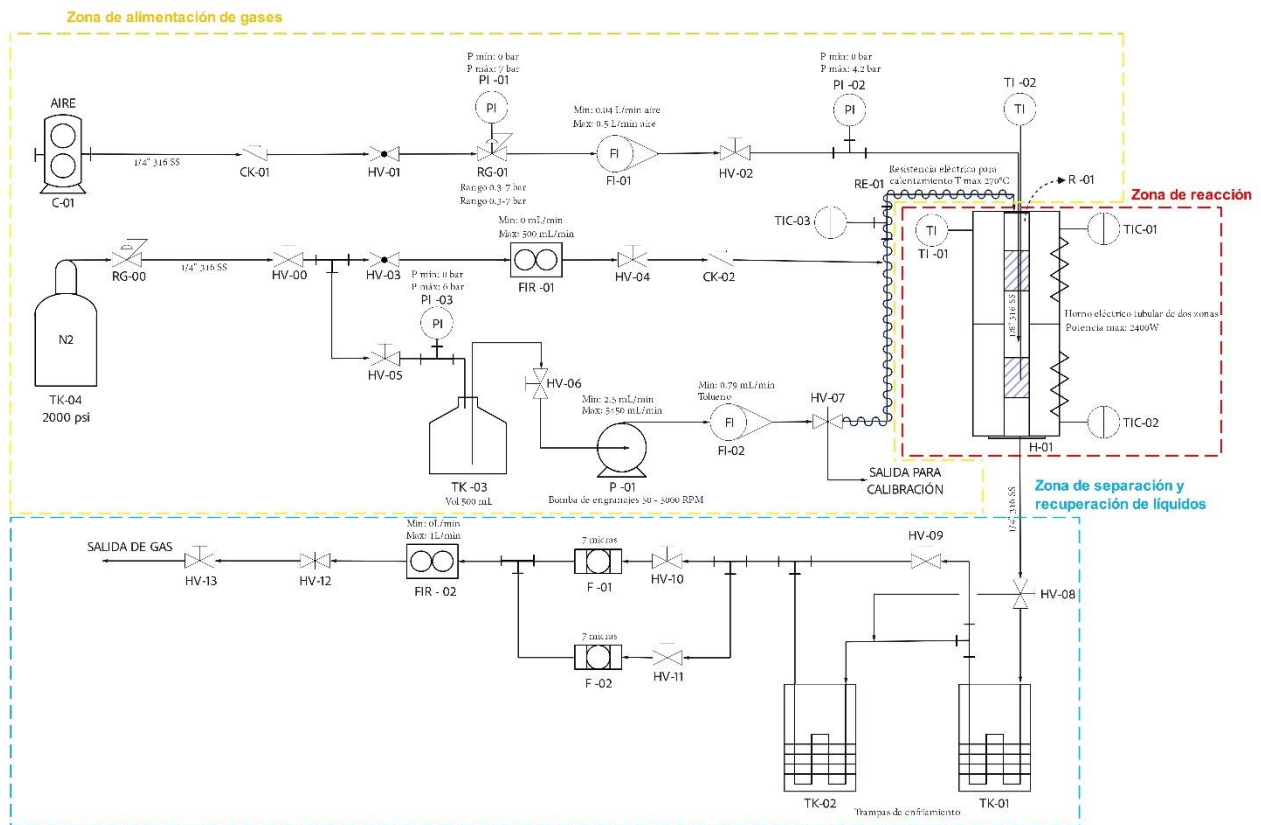
- Zhang, X., Tang, J., & Chen, J. (2022). Behavior of sulfur during pyrolysis of waste tires: A critical review. *Journal of the Energy Institute*, 102, 302–314. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.04.006>
- Zheng, H. -Y., Zhu, Y. -L., Huang, L., Xiang, H. -W., & Li, Y. -W. (2007). A New Process for Synthesis of γ -Butyrolactone and Cyclohexanone. *Chemical Engineering & Technology*, 30(5), 621-627. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700042>
- Zhuang, J., Hu, B., Tan, J., & Jin, X. (2014). Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molybdovanadophosphoric heteropolyacid-based catalysts. *Transition Metal Chemistry*, 39(2), 213-220. <https://doi.org/10.1007/s11243-013-9792-7>

Apéndices

Apéndice A. Diagrama de tuberías e instrumentación de la unidad piloto de pirólisis

Figura 17.

Diagrama de tuberías e instrumentación de la unidad piloto de pirólisis



Apéndice B. Protocolos de carga, fugas, operación, descarga y limpieza del reactor

B.1. Pruebas con mezclas modelo

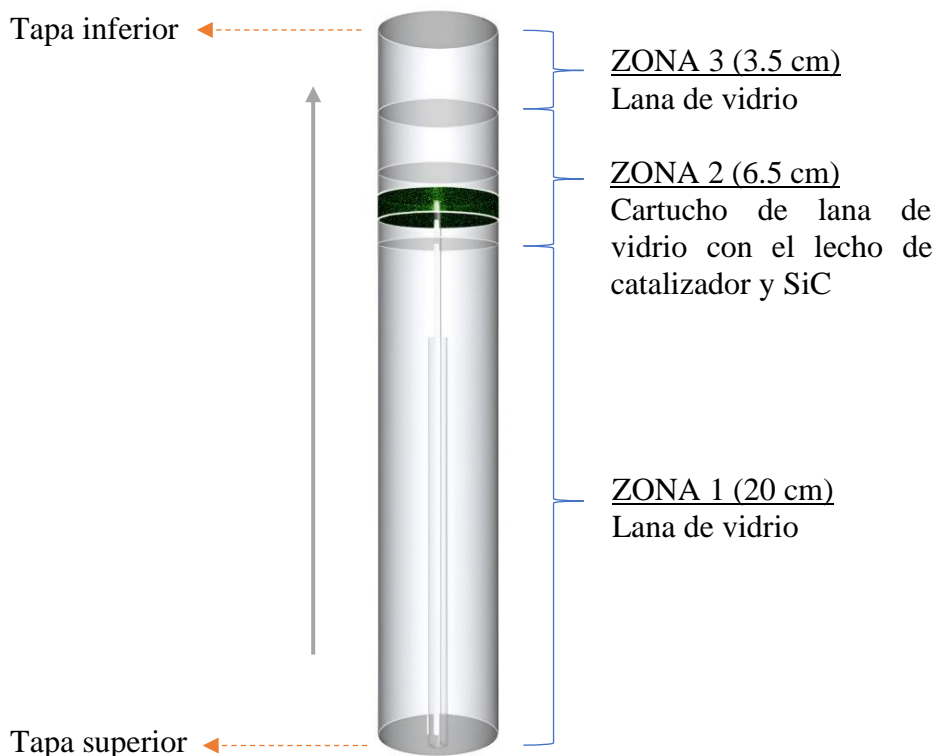
B.1.1. Protocolo de carga

1. Tamizar el catalizador empleando la malla de 200 μm , pesar una cantidad un poco mayor a la requerida y poner el catalizador en la estufa a 110 °C durante 2 horas, con el fin de retirar la humedad que haya podido absorber. Dejar en el desecador hasta el momento de armar el lecho de catalizador – SiC en el reactor.
2. Pesar la cantidad de SiC de acuerdo a la longitud del lecho. Con una densidad aparente de 1.69 g/mL y para un lecho de 1 cm de altura, se necesitan 5.8474 g.
3. Pesar el reactor, su tapa inferior, y las trampas 1 y 2 sin el clamp.
4. Ajustar los clamps a las trampas y conectarlas en la unidad
5. Enroscar la tapa superior del reactor y, con ayuda de un soporte universal, colocar el reactor de arriba hacia abajo para poder empezar a cargarlo.
6. Cargar el reactor teniendo en cuenta la configuración para este tipo de prueba. Para ello, se divide el reactor en tres zonas como lo muestra la Figura 18. Toda la lana de vidrio debe ser previamente pesada antes de ser introducida al reactor.
 - a. Llenar la zona 1 con lana de vidrio (se recomienda hacer dos o tres rollos de lana).
 - b. La zona 2 está comprendida por un cartucho de lana que contiene el lecho catalítico. Armar el cartucho enrollando una lámina de la lana de vidrio (7 cm de largo x 10 cm de ancho, aproximadamente) con ayuda de un elemento cilíndrico cuyo diámetro sea un poco menor al del reactor y colocando en uno de los extremos un pequeño rollo de lana (2 cm). Luego, introducir el cartucho en el reactor.

- c. Pesar la cantidad requerida de catalizador, mezclarlo con el SiC previamente pesado y añadirlos al reactor dentro del cartucho que ya ha sido ubicado. Para evitar pérdida del catalizador en las paredes del reactor, emplear papel aluminio (14 cm aproximadamente), enrollarlo en forma de cilindro e introducirlo en el reactor, dentro del cartucho de lana, para que sirva como canal. No se recomienda emplear un embudo de vidrio ya que parte del catalizador queda adherido a las paredes y no se garantiza que el catalizador quede distribuido lo mejor posible en medio del SiC.
- d. Con ayuda del cilindro de papel aluminio, colocar lana de vidrio para armar el soporte del lecho catalítico (1 cm) e introducir, posteriormente, un rollo de lana (2.5cm) para culminar el llenado del cartucho de lana.
- e. Llenar la zona 3 con lana de vidrio.

Figura 18.

Esquema del reactor R-01 cargado para la prueba con mezclas modelo



7. Enroscar la tapa inferior. Tener cuidado con el movimiento del reactor al momento de voltearlo y de apretar la rosca ya que se puede desacomodar el lecho catalítico y causar errores de reproducibilidad.
8. Ubicar el reactor en la unidad, conectar la termocupla interna.
9. Preparar la mezcla modelo a la concentración requerida y almacenarla en el frasco de vidrio TK-03. Colocar en la boca del frasco un oring de vitón y asegurar muy bien la tapa del frasco. Revisar que los orings externos (sobre la tapa) no estén deteriorados porque de estarlo pueden generar fugas.
10. Ubicar el frasco en la unidad y ajustar sus conexiones.
11. Revisar nuevamente todas las conexiones hechas al ensamblar las trampas, el reactor y el frasco.

B.1.2. Protocolo de fugas

1. Abrir todas las válvulas de la unidad a excepción de la HV-01, HV-06 y HV-13.
2. Inyectar nitrógeno al sistema a una presión igual al doble de la presión de trabajo.
3. Esperar unos minutos a que la presión se estabilice, revisando la presión en los flujómetros digitales y, una vez estable, cerrar la válvula HV-00.
4. Observar la presión en el flujómetro y si ésta baja muy rápido o incluso, si la segunda cifra decimal del valor de la presión cambia en menos de 1 minuto, se deben revisar las conexiones en la tubería para encontrar las posibles fugas. Para ello, aplicar una solución agua – jabón en cada una de las conexiones, ya que la fuga se encontrará en la conexión donde se formen burbujas.

5. Ajustar las conexiones pertinentes hasta garantizar mínimo que la segunda cifra decimal del valor de la presión no cambie en menos de 1 minuto.
6. Dejar el sistema presurizado mínimo por 4 horas (preferiblemente toda la noche) y calcular el porcentaje de disminución de la presión, el cual debe ser menor o igual al 10 % para poder realizar la prueba.

B.1.3. Protocolo de operación

7. Abrir poco a poco la válvula HV-13 para despresurizar el sistema.
8. Cerrar la válvula HV-02.
9. Conectar el sistema de PLC y configurar en la pantalla HDMI SIEMENS los valores de temperatura para cada una de las zonas; así como los valores de temperatura y presión máximos, y los deltas de temperatura para cada zona (diferencia de temperatura máxima permitida entre los TI y sus respectivos TIC).
10. Abrir el cilindro de nitrógeno y regular la presión del sistema y el flujo de nitrógeno requerido.
11. Enfriar las trampas. Para ello, colocar una bolsa dentro de cada una y llenar la trampa TK-01 con hielo seco y la TK-02 con hielo y agua con sal. Además, cubrir cada trampa con la espuma aislante.
12. Ajustar el flujo de nitrógeno y esperar a que se estabilice.
13. Encender el computador y abrir el software del horno que permite el almacenamiento de los datos de las temperaturas y del flujo y la presión de salida.
14. Energizar el sistema girando la perilla de 0 a 1.

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS⁷⁸

15. Encender el cordón de calentamiento TIC-03 (en la pantalla, la perilla aparece con el nombre TIC-02) y estipular la temperatura deseada en el controlador.
16. Iniciar el calentamiento del horno H-01 oprimiendo el botón “Calentar”, ya sea en el software del computador o en la pantalla, el cual pasa de un color verde a naranja.
17. Esperar a que la temperatura interna de la zona inferior TI-02 se estabilice (30 a 40 min, aproximadamente).
18. Revisar el flujo de nitrógeno y asegurarse de mantenerlo en el valor requerido.
19. Abrir la línea de aire. Para ello, abrir la válvula HV-01, regular la presión con el RG-01, abrir la válvula HV-02 y fijar el flujo de aire necesario con el rotámetro FI-01.
20. Inyectar la mezcla modelo al sistema así: abrir la válvula HV-06 y la HV-07 hacia la salida para calibración, encender la bomba y colocarla en el nivel 3, abrir un poco la válvula del rotámetro R-02 y extraer un poco de la mezcla modelo para asegurar que se inyecte la mezcla modelo fresca y no el remanente que queda en la bomba y en esa parte de la tubería, ya que la concentración del compuesto azufrado puede diferir un poco y hay que tener cuidado pues son concentraciones muy bajas que se pueden alterar fácilmente. Tomar una muestra de la mezcla modelo, girar la válvula HV-07 hacia la línea de inyección al reactor y fijar el flujo necesario con el rotámetro FI-02.
21. Contabilizar 40 minutos para la reacción. Durante este tiempo, pasar la muestra tomada de la línea de calibración por GC/FID, revisar constantemente los flujómetros, rotámetros y manómetros, y asegurar que los flujos y la presión se mantengan.
22. Anotar los datos de flujo y presión de la línea de nitrógeno (FIR-01) y de aire (PI-01 y FI-01), ya que el computador no almacena esta información.

23. Finalizado el tiempo de reacción, cerrar las válvulas HV-07, HV-06 y la del rotámetro FI-02, y apagar la bomba. Luego, cerrar la válvula HV-02, apagar el horno oprimiendo nuevamente el botón de “Calentar” (pasa de color naranja a verde), apagar el calentamiento del cordón girando la perilla del TIC-02 hacia la izquierda y apagar el sistema de calentamiento general girando la perilla de 1 a 0.
24. Cerrar las válvulas HV-05 y HV-01, relajar el regulador RG-01 y cerrar el rotámetro FI-01.
25. Esperar a que la temperatura del horno disminuya a 200 °C y abrir el horno para acelerar el enfriamiento.
26. Oprimir el botón “Salir” del software del horno y guardar los archivos generados en una carpeta con el nombre de la prueba realizada.
27. A una temperatura aproximada de 50 °C, cerrar la válvula HV-00 y el cilindro de nitrógeno, y esperar a que se libere el nitrógeno del sistema.
28. Desconectar el sistema y la termocupla interna TI-02.

B.1.4. Protocolo de descarga y limpieza

1. Retirar las trampas de enfriamiento, sacar las bolsas con el hielo seco y el hielo con el agua, secar muy bien las trampas, retirar los clamps y pesarlas.
2. Almacenar a 5 °C una parte de la solución obtenida en el plato de recolección de la trampa 1 y analizar inmediatamente la muestra por GC/FID.
3. Retirar el reactor, abrir la tapa inferior, sacar la lana de la zona 3, emplear unas pinzas para sacar con mucho cuidado el cartucho de lana que contiene el catalizador y el SiC, y pesar cada una de las lanas.

4. Abrir la tapa superior, sacar las lanas de la zona 1 y pesarlas.
5. Recuperar el catalizador así: abrir con cuidado el cartucho de lana, recoger el catalizador y el SiC, tamizarlos para poder separar el catalizador y almacenarlo en un tubo Eppendorf.
6. Llevar el reactor con sus tapas y las trampas de enfriamiento a la cabina de extracción para su limpieza. Agregar mínimo 15 mL de tolueno a cada una de las trampas y una cantidad menor al reactor y sus tapas. Inyectar aire comprimido para retirar todo el tolueno. Finalmente, repetir el proceso con 10 mL de hexano y asegurarse de retirar muy bien el solvente con un buen flujo de aire comprimido.

B.2. Pruebas de pirólisis convencional

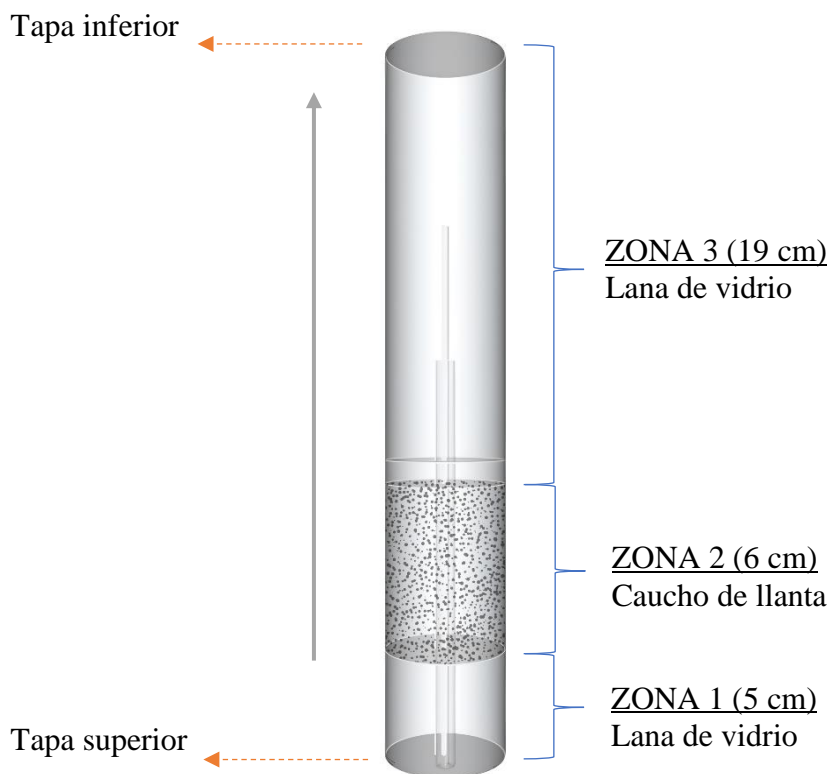
B.2.1. Protocolo de carga

1. Pesar la cantidad de caucho de acuerdo con la longitud del lecho y su densidad aparente.
2. Pesar el reactor, su tapa inferior, y las trampas 1 y 2 sin el clamp.
3. Ajustar los clamps a las trampas y conectarlas en la unidad
4. Enroscar la tapa superior del reactor y, con ayuda de un soporte universal, colocar el reactor de arriba hacia abajo para poder empezar a cargarlo.
5. Cargar el reactor teniendo en cuenta la configuración para este tipo de prueba. Para ello, se divide el reactor en tres zonas como lo muestra la Figura 19. Toda la lana de vidrio debe ser previamente pesada antes de ser introducida al reactor.
 - a. Llenar la zona 1 con lana de vidrio (se recomienda hacer dos rollos).
 - b. Llenar la zona 2 con el caucho de llanta, con ayuda de un embudo grande.

- c. Llenar la zona 3 así: Hacer un rollo de lana de vidrio de 2 a 3 cm aproximadamente y colocarlo como soporte para el caucho de llanta. Luego, llenar el resto del reactor con lana de vidrio.

Figura 19.

Esquema del reactor R-01 cargado para la prueba de pirólisis de caucho convencional



6. Enroscar la tapa inferior. Tener cuidado con el movimiento del reactor al momento de voltearlo y de apretar la rosca para no desacomodar el lecho de caucho.
7. Ubicar el reactor en la unidad, conectar la termocupla interna.
8. Revisar nuevamente todas las conexiones hechas al ensamblar las trampas y el reactor.

B.2.2. Protocolo de fugas

Realizar el mismo procedimiento de la sección B.1.2. cerrando las válvulas HV-05 y HV-07.

B.2.3. Protocolo de operación

1. Abrir poco a poco la válvula HV-13 para despresurizar el sistema.
2. Cerrar la válvula HV-02.
3. Conectar el sistema de PLC y configurar en la pantalla HDMI SIEMENS los valores de temperatura para cada una de las zonas; así como los valores de temperatura y presión máximos, y los deltas de temperatura para cada zona (diferencia de temperatura máxima permitida entre los TI y sus respectivos TIC).
4. Abrir el cilindro de nitrógeno y regular la presión del sistema y el flujo de nitrógeno requerido.
5. Enfriar las trampas. Para ello, colocar una bolsa dentro de cada una y llenar la trampa TK-01 con hielo seco y la TK-02 con hielo y agua con sal. Además, cubrir cada trampa con la espuma aislante.
6. Ajustar el flujo de nitrógeno y esperar a que se estabilice.
7. Encender el computador y abrir el software del horno que permite el almacenamiento de los datos de las temperaturas y del flujo y la presión de salida.
8. Energizar el sistema girando la perilla de 0 a 1.
9. Encender el cordón de calentamiento TIC-03 (en la pantalla, la perilla aparece con el nombre TIC-02) y estipular la temperatura deseada en el controlador.
10. Iniciar el calentamiento del horno H-01 oprimiendo el botón “Calentar”, ya sea en el software del computador o en la pantalla, el cual pasa de un color verde a naranja.
11. Esperar a que la zona superior llegue a la temperatura deseada para el proceso de pirólisis y a partir de ahí contabilizar 1 hora para la reacción. Durante este tiempo, revisar

constantemente los flujómetros y asegurar que el flujo de nitrógeno y la presión se mantengan.

12. Anotar lo datos de flujo y presión de la línea de nitrógeno (FIR-01) ya que el computador no almacena esta información.
13. Finalizado el tiempo de reacción, apagar el horno oprimiendo nuevamente el botón de “Calentar” (pasa de color naranja a verde), apagar el calentamiento del cordón girando la perilla del TIC-02 hacia la izquierda y apagar el sistema de calentamiento general girando la perilla de 1 a 0.
14. Esperar a que la temperatura del horno disminuya a 200 °C y abrir el horno para acelerar el enfriamiento.
15. Oprimir el botón “Salir” del software del horno y guardar los archivos generados en una carpeta con el nombre de la prueba realizada.

B.2.4. Protocolo de descarga y limpieza

1. Mientras el reactor sigue enfriándose, retirar las trampas TK-01 y TK-02 y sacar las bolsas con el hielo seco y el hielo con el agua. Poner tapones en la entrada y la salida de la trampa TK-01, verter agua a una temperatura superior a 70 °C y esperar 1 hora. Durante ese tiempo se realizan los pasos siguientes.
2. A una temperatura aproximada de 50 °C en el horno, cerrar la válvula HV-00 y el cilindro de nitrógeno, y esperar a que se libere el nitrógeno del sistema.
3. Desconectar el sistema y la termocupla interna TI-02.
4. Retirar el reactor abrir la tapa inferior.
5. Sacar la lana de la zona 3 con unas pinzas y pesarla para calcular el aceite impregnado.

6. Abrir la tapa superior, sacar las lanas de la zona 1 y pesarlas.
7. Recuperar el char obtenido en la pirólisis, pesarlo y almacenarlo.
8. Sacar el rollo de lana que fue el soporte del caucho y pesarlo.
9. Pesar el reactor y su tapa inferior.
10. Transcurrida 1 hora, retirar el agua caliente de la trampa TK-01 e inyectar aire comprimido para recoger en el plato de la trampa el aceite que había quedado en el serpentín. Secar muy bien ambas trampas y pesarlas sin los clamps.
11. Almacenar a 5 °C el aceite obtenido.
12. Llevar el reactor con sus tapas y las trampas de enfriamiento a la cabina de extracción para su limpieza. Para las trampas, hacer lavados de a 10 mL de tolueno en las tuberías e ir inyectando aire comprimido para retirar el solvente hasta que el color del tolueno de lavado sea lo más transparente posible o no varíe más, ya que si el tolueno sigue saliendo con cierto color amarillo claro es porque la tubería aún tiene aceite impregnado. Mientras se hacen los lavados, dejar la tapa inferior con tolueno. Lavar muy bien las paredes del reactor, la tapa inferior y la tubería de 1/8 in junto con la termocupla acopladas a la tapa superior. Secar todo inyectando aire comprimido. Finalmente, repetir el proceso con hexano (pero solo agregando 10 mL para las tuberías de las trampas) y asegurarse de retirar muy bien el solvente con un buen flujo de aire comprimido.

B.3. Pruebas de pirólisis con flujo de aire y ODS

B.3.1. Protocolo de carga

El protocolo de carga de la prueba de pirólisis con flujo de aire es el mismo que el de pirólisis convencional (ver B.2.1). Para las pruebas de pirólisis con ODS se realiza lo siguiente:

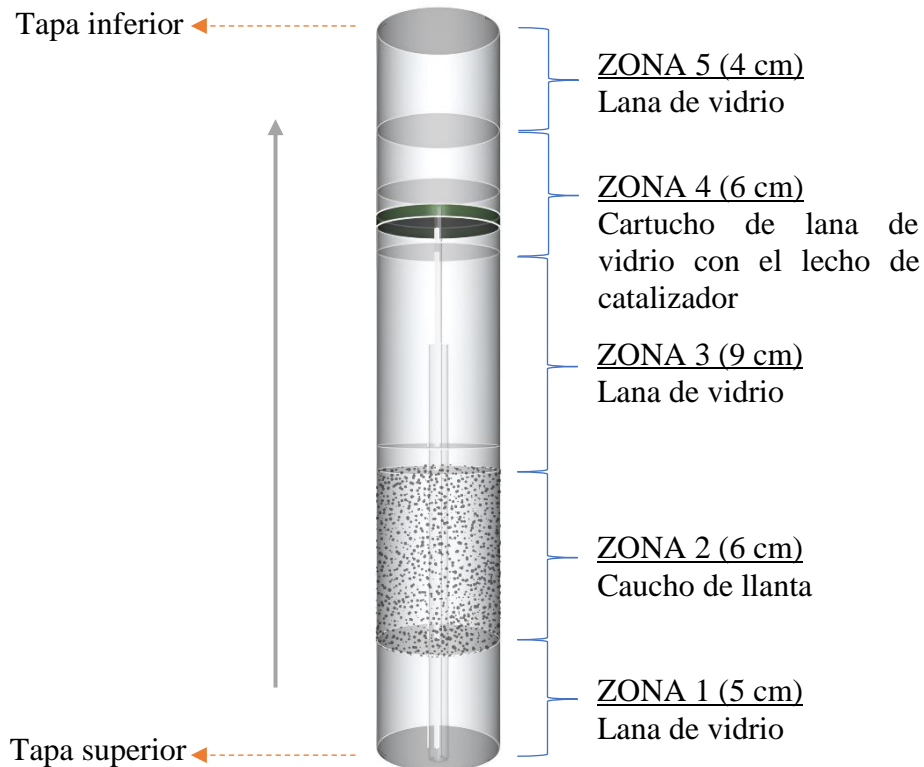
ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS⁸⁵

1. Tamizar el catalizador empleando la malla de 200 μm , pesar una cantidad un poco mayor a la requerida y poner el catalizador en la estufa a 110 °C durante 2 horas, con el fin de retirar la humedad que haya podido absorber. Dejar en el desecador hasta el momento de armar el lecho del catalizador en el reactor.
2. Pesar la cantidad de caucho de acuerdo con la longitud del lecho y su densidad aparente.
3. Pesar el reactor, su tapa inferior, y las trampas 1 y 2 sin el clamp.
4. Ajustar los clamps a las trampas y conectarlas en la unidad.
5. Enroscar la tapa superior del reactor y, con ayuda de un soporte universal, colocar el reactor de arriba hacia abajo para poder empezar a cargarlo.
6. Cargar el reactor teniendo en cuenta la configuración para este tipo de prueba. Para ello, se divide el reactor en tres zonas como lo muestra la Figura 20. Toda la lana de vidrio debe ser previamente pesada antes de ser introducida al reactor.
 - a. Llenar la zona 1 con lana de vidrio (se recomienda hacer dos rollos).
 - b. Llenar la zona 2 con el caucho de llanta, con ayuda de un embudo grande.
 - c. Llenar la zona 3 así: Hacer un rollo de lana de vidrio de 2 a 3 cm aproximadamente y colocarlo como soporte para el caucho de llanta. Luego, llenar el resto del espacio con otro rollo de lana.
 - d. La zona 4 está comprendida por un cartucho de lana que contiene el lecho catalítico. Armar el cartucho enrollando una lámina de la lana de vidrio (7 cm de largo x 10 cm de ancho, aproximadamente) con ayuda de un elemento cilíndrico cuyo diámetro sea un poco menor al del reactor y colocando en uno de los extremos un pequeño rollo de lana (2 cm). Luego, introducir el cartucho en el reactor.

- e. Pesar la cantidad requerida de catalizador y añadirlo al reactor dentro del cartucho que ya ha sido ubicado. Para evitar pérdida del catalizador en las paredes del reactor, emplear papel aluminio (14 cm aproximadamente), enrollarlo en forma de cilindro e introducirlo en el reactor, dentro del cartucho de lana, para que sirva como canal. No se recomienda emplear un embudo de vidrio ya que parte del catalizador queda adherido a las paredes.
- f. Con ayuda del cilindro de papel aluminio, colocar lana de vidrio para armar el soporte del lecho catalítico (1 cm) e introducir, posteriormente, un rollo de lana (2.5cm) para culminar el llenado del cartucho de lana.
- g. Llenar la zona 3 con lana de vidrio.

Figura 20.

Esquema del reactor R-01 cargado para la prueba de pirólisis de caucho con ODS



7. Enroscar la tapa inferior. Tener cuidado con el movimiento del reactor al momento de voltearlo y de apretar la rosca ya que se puede desacomodar el lecho catalítico y causar errores de reproducibilidad.
8. Ubicar el reactor en la unidad, conectar la termocupla interna.
9. Revisar nuevamente todas las conexiones hechas al ensamblar las trampas y el reactor.

B.3.2. Protocolo de fugas

Realizar el mismo procedimiento de la sección B.1.2. cerrando las válvulas HV-05 y HV-07.

B.3.3. Protocolo de operación

1. Abrir poco a poco la válvula HV-13 para despresurizar el sistema.
2. Cerrar la válvula HV-02.
3. Conectar el sistema de PLC y configurar en la pantalla HDMI SIEMENS los valores de temperatura para cada una de las zonas; así como los valores de temperatura y presión máximos, y los deltas de temperatura para cada zona (diferencia de temperatura máxima permitida entre los TI y sus respectivos TIC).
4. Abrir el cilindro de nitrógeno y regular la presión del sistema y el flujo de nitrógeno requerido.
5. Enfriar las trampas. Para ello, colocar una bolsa dentro de cada una y llenar la trampa TK-01 con hielo seco y la TK-02 con hielo y agua con sal. Además, cubrir cada trampa con la espuma aislante.
6. Ajustar el flujo de nitrógeno y esperar a que se estabilice.

ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS88

7. Abrir la línea de aire. Para ello, abrir la válvula HV-01, regular la presión con el RG-01, abrir la válvula HV-02 y fijar el flujo de aire necesario con el rotámetro FI-01.
8. Encender el computador y abrir el software del horno que permite el almacenamiento de los datos de las temperaturas y del flujo y la presión de salida.
9. Energizar el sistema girando la perilla de 0 a 1.
10. Encender el cordón de calentamiento TIC-03 (en la pantalla, la perilla aparece con el nombre TIC-02) y estipular la temperatura deseada en el controlador.
11. Iniciar el calentamiento del horno H-01 oprimiendo el botón “Calentar”, ya sea en el software del computador o en la pantalla, el cual pasa de un color verde a naranja.
12. Esperar a que la zona superior llegue a la temperatura deseada para el proceso de pirólisis y a partir de ahí contabilizar 1 hora para la reacción. Durante este tiempo, revisar constantemente los flujómetros y asegurar que los flujos de nitrógeno y aire, y la presión se mantengan.
13. Anotar lo datos de la presión en P-01 y P-02, el nivel del rotámetro FI-01, y el flujo y la presión de la línea de nitrógeno FIR-01, ya que el computador no almacena esta información.
14. Finalizado el tiempo de reacción, apagar el horno oprimiendo nuevamente el botón de “Calentar” (pasa de color naranja a verde), apagar el calentamiento del cordón girando la perilla del TIC-02 hacia la izquierda y apagar el sistema de calentamiento general girando la perilla de 1 a 0.
15. Esperar a que la temperatura del horno disminuya a 200 °C y abrir el horno para acelerar el enfriamiento.
16. Oprimir el botón “Salir” del software del horno y guardar los archivos generados en una carpeta con el nombre de la prueba realizada.

B.2.4. Protocolo de descarga y limpieza

1. Mientras el reactor sigue enfriándose, retirar las trampas TK-01 y TK-02 y sacar las bolsas con el hielo seco y el hielo con el agua. Poner tapones en la entrada y la salida de la trampa TK-01, verter agua a una temperatura superior a 70 °C y esperar 1 hora. Durante ese tiempo se realizan los pasos siguientes.
2. A una temperatura aproximada de 50 °C en el horno, cerrar la válvula HV-00 y el cilindro de nitrógeno, y esperar a que se libere el nitrógeno del sistema.
3. Desconectar el sistema y la termocupla interna TI-02.
4. Retirar el reactor, abrir la tapa inferior, sacar la lana de la zona 5, emplear unas pinzas para sacar con mucho cuidado el cartucho de lana que contiene el catalizador y pesar cada una de las lanas.
5. Abrir la tapa superior, sacar las lanas de la zona 1 y pesarlas.
6. Recuperar el char obtenido en la pirólisis, pesarlo y almacenarlo.
7. Sacar las lanas de la zona 3 y pesarlas.
8. Pesar el reactor y su tapa inferior.
9. Transcurrida 1 hora, retirar el agua caliente de la trampa TK-01 e inyectar aire comprimido para recoger en el plato de la trampa el aceite que había quedado en el serpentín. Secar muy bien ambas trampas y pesarlas sin los clamps.
10. Almacenar a 5 °C el aceite obtenido.
11. Llevar el reactor con sus tapas y las trampas de enfriamiento a la cabina de extracción para su limpieza. Para las trampas, hacer lavados de a 10 mL de tolueno en las tuberías e ir inyectando aire comprimido para retirar el solvente hasta que el color del tolueno de lavado sea lo más transparente posible o no varíe más, ya que si el tolueno sigue saliendo con cierto

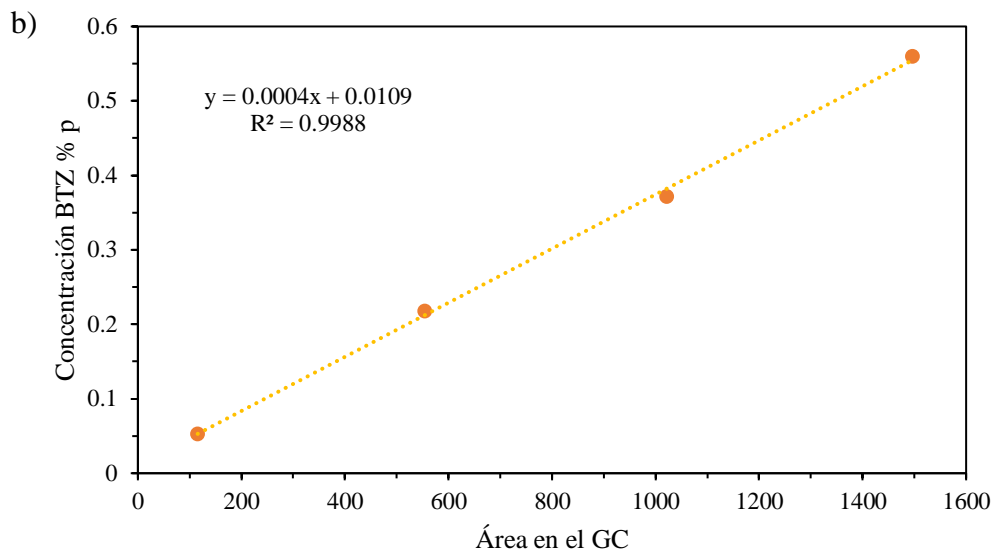
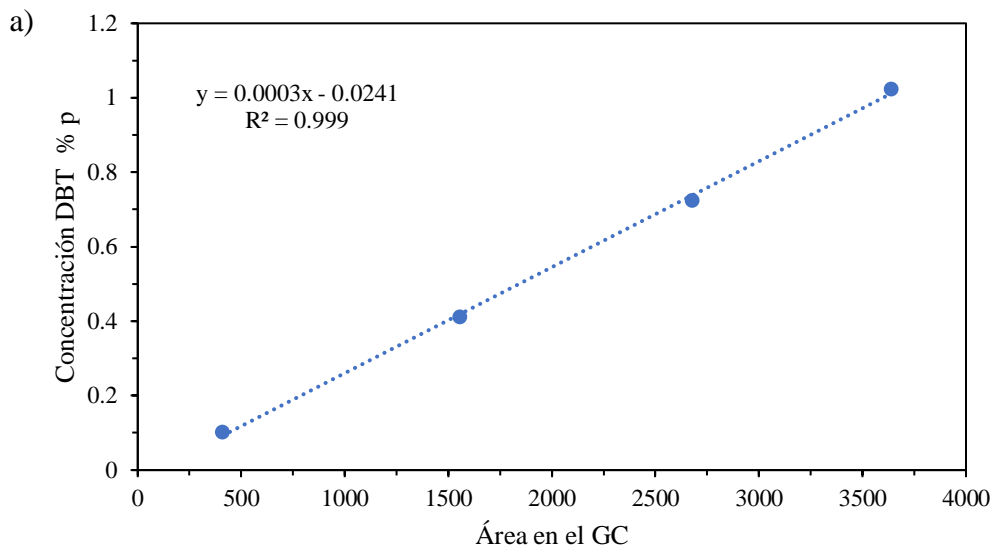
ODS EN FASE GASEOSA DE ACEITES PIROLÍTICOS DE CAUCHO DE LLANTAS⁹⁰

color amarillo claro es porque la tubería aún tiene aceite impregnado. Mientras se hacen los lavados, dejar la tapa inferior con tolueno. Lavar muy bien las paredes del reactor, la tapa inferior y la tubería de 1/8 in junto con la termocupla acopladas a la tapa superior. Secar todo inyectando aire comprimido. Finalmente, repetir el proceso con hexano (pero solo agregando 10 mL para las tuberías de las trampas) y asegurarse de retirar muy bien el solvente con un buen flujo de aire comprimido.

Apéndice C. Curvas de calibración de cromatografía GC/FID

Figura 21.

Curvas de calibración de cromatografía GC/FID para los compuestos azufrados a)DBT y b)BTZ



Apéndice D. Cromatogramas de las soluciones obtenidas con su mezcla modelo inicial

Figura 22.

Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo DBT en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPMo/Q-10

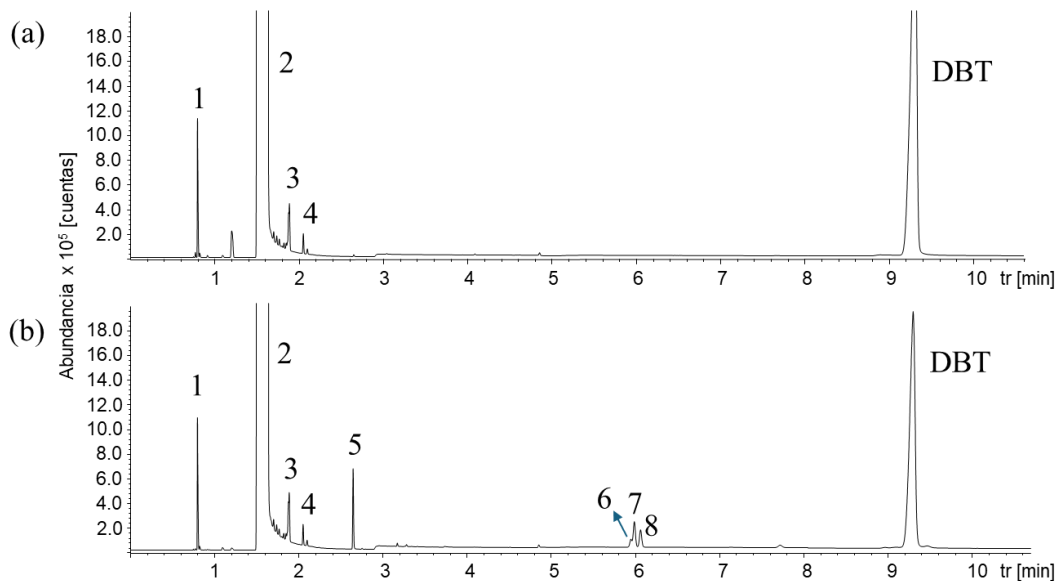


Figura 23.

Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo DBT en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPVMO/Q-10

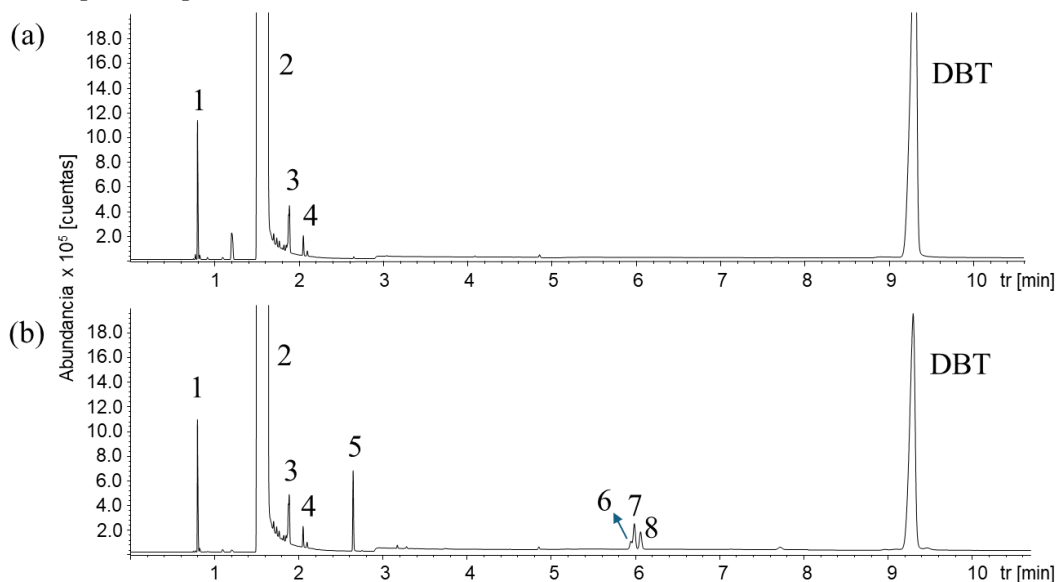


Figura 25.

Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo DBT en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con CuO/ZnO/Al₂O₃

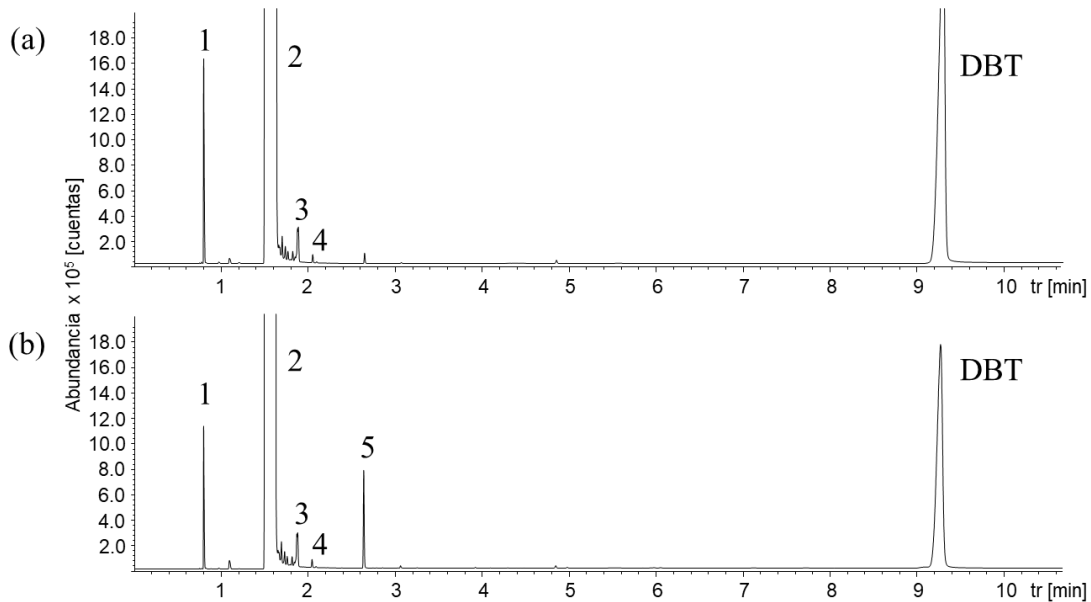


Figura 24.

Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo BTZ en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPMo/Q-10

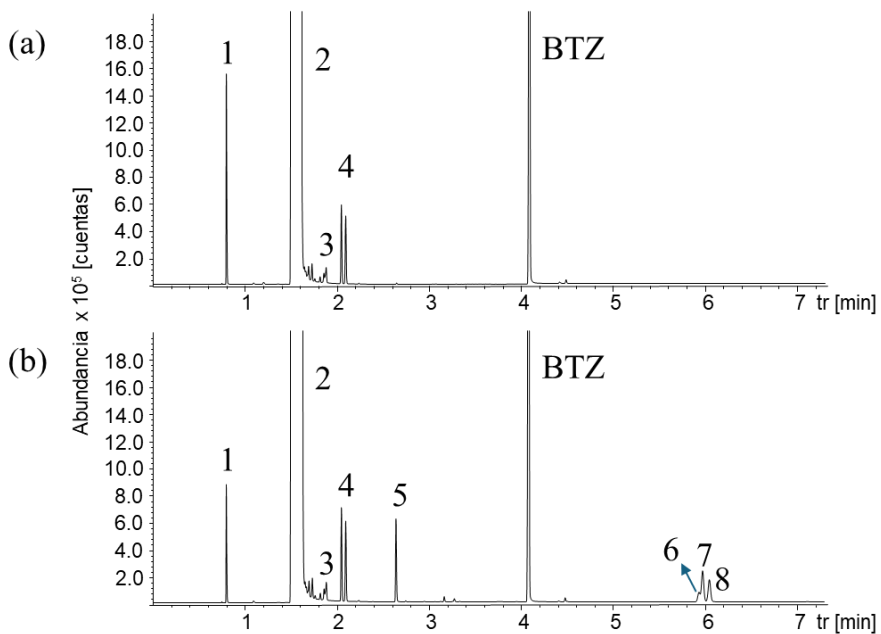


Figura 26.

Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo BTZ en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con HPVMO/Q-10

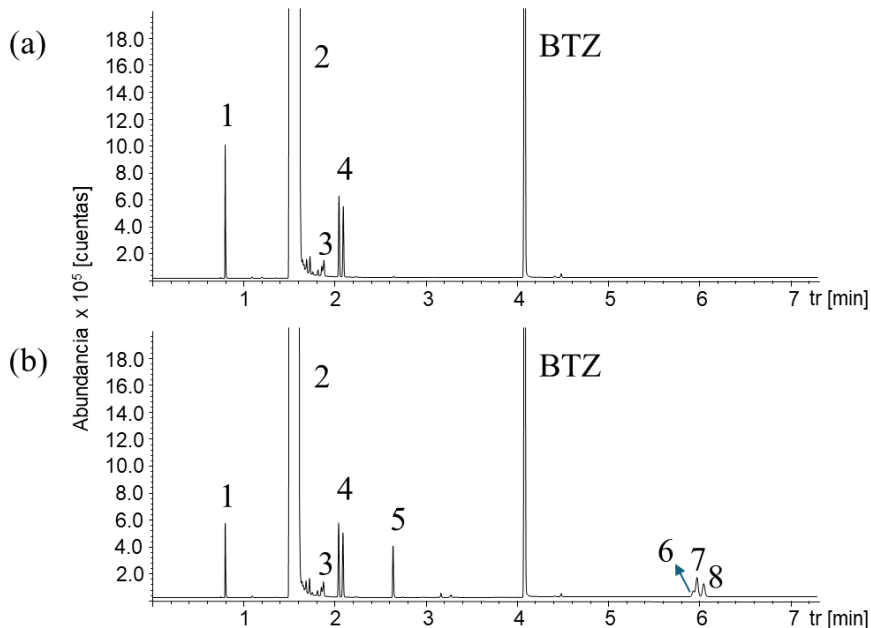
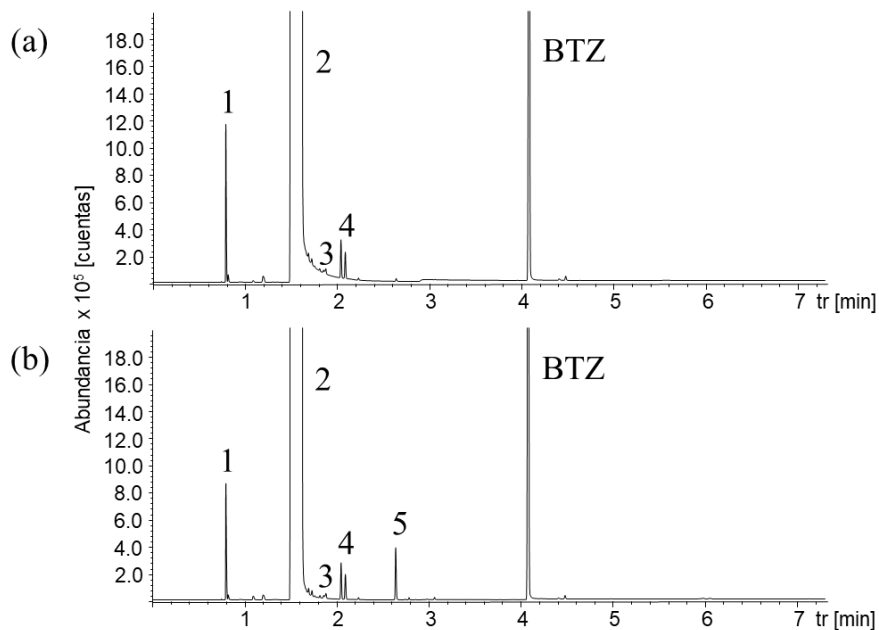


Figura 27.

Cromatogramas GC/FID de a) mezcla modelo BTZ en tolueno y b) solución obtenida después de la reacción, para la prueba de ODS con CuO/ZnO/Al₂O₃



Apéndice E. Cromatogramas de los aceites producidos y de los compuestos identificados por GC/MS

Figura 28.

Cromatograma del aceite producido por pirólisis convencional

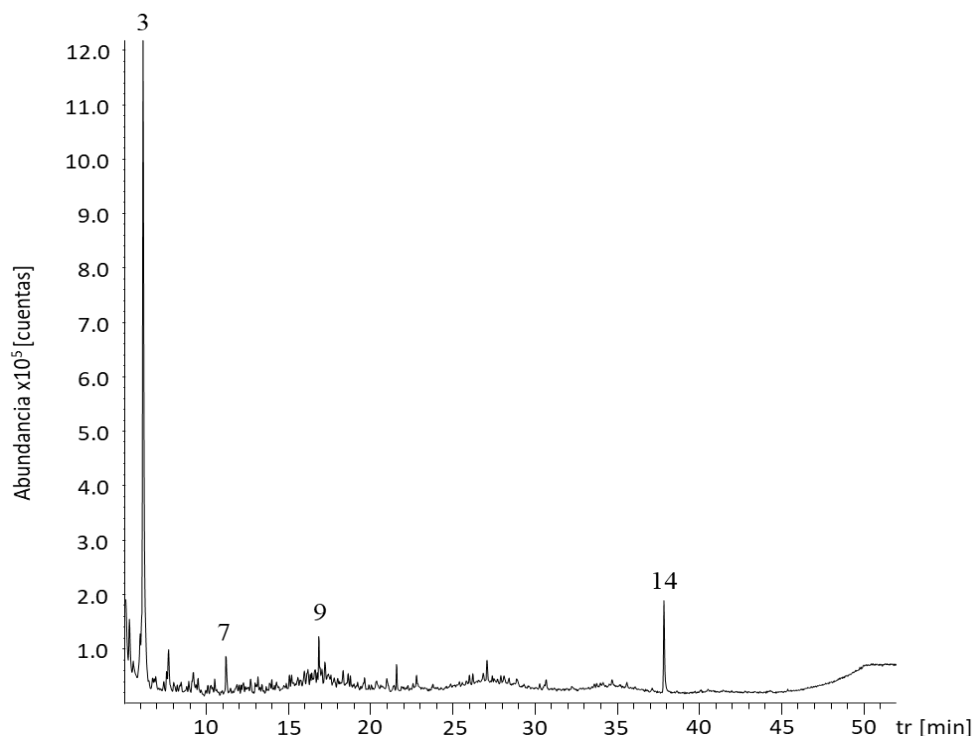


Tabla 7.

Compuestos identificados por GC/MS para el aceite producido por pirólisis convencional

N° pico	t _R	Compuesto	N° pico	t _R	Compuesto
1	5.339	1,2,3-Trimetilbenceno	8	15.973	δ-Guaieno
2	5.994	1,2,4-Trimetilidenociclohexano	9	16.191	2,6-Dimetilnaftaleno
3	6.17	D-Limoneno	10	16.858	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethyl-quinolina
4	7.602	(E)-1-Fenil-1-buteno	11	17.229	β-Selineno
5	7.717	1-Metil-4-(1-metiletetil)-benceno	12	18.329	β-Selineno
6	9.223	2-Etil-1,4-dimetilbenceno	13	21.583	1,1'-(1,3-Propanediil)bis-benceno
7	11.215	Benzotiazol	14	37.838	Ácido ftálico, éster isohexílico de 2-etilhexilo

Figura 29.

Cromatograma del aceite producido por pirólisis con inyección de aire

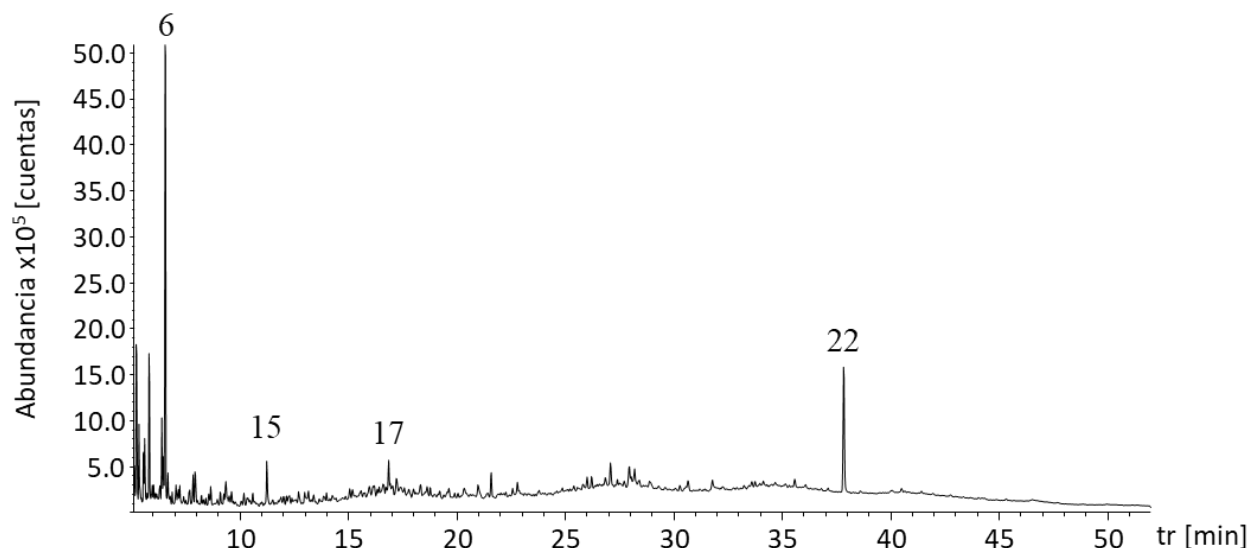


Tabla 8.

Compuestos identificados por GC/MS para aceite producido por pirólisis con inyección de aire

N° pico	t _R	Compuesto	N° pico	t _R	Compuesto
1	5,24	1-Etil-3-metil-benceno	12	7,95	(+)-4-Careno
2	5,361	1,2,3-Trimetilbenceno	13	8,668	1,2,4,5-Tetrametilbenceno
3	5,569	1-Etil-2-metilbenceno	14	9,362	2-Etenil-1,4-dimetilbenceno
4	5,826	1,2,4-Trimetilbenceno	15	11,253	Benzotiazol
5	6,41	1,2,3-Trimetilbenceno	16	16,868	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethyl-quinolina
6	6,572	D-Limoneno	17	17,232	Acoradieno
7	6,691	Tetraciclo[3.3.1.0(2,8).0(4,6)]-non-2-eno	18	21,591	1,3-Difenilpropano
8	7,064	1-Metil-3-propilbenceno	19	27,095	Elixeno
9	7,24	1-Etil-3,5-dimetilbenceno	20	27,957	Ácido isoftálico, éster isobutil 2,7-dimetiloct-7-en-5-yn-4-ílico
10	7,69	1-Metil-2-(1-metiletil)-benceno	21	28,206	Ácido isoftálico, éster isobutil 2,7-dimetiloct-7-en-5-yn-4-ílico
11	7,849	Tertbutilbenceno	22	37,845	Ácido isoftálico, éster octilo de 2-bromo-4-fluorofenilo

Figura 30.

Cromatograma del aceite producido por pirólisis con ODS – HPMo/Q-10

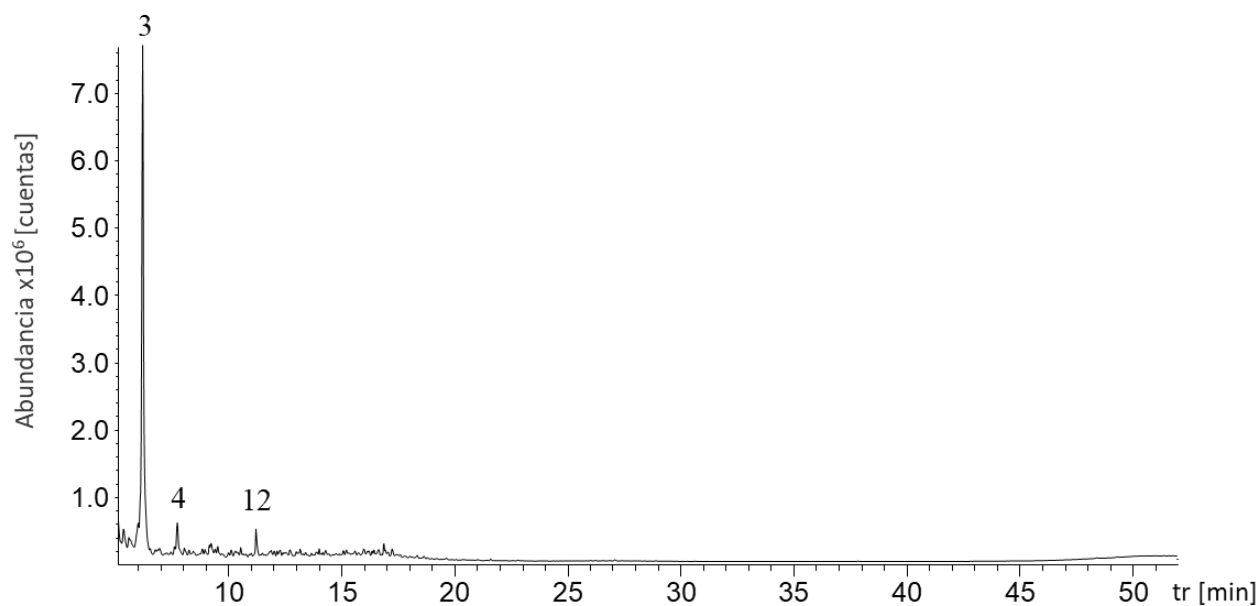


Tabla 9.

Compuestos identificados por GC/MS para aceite producido por pirólisis con ODS-HPMo/Q-10

N° pico	t _R	Compuesto	N° pico	t _R	Compuesto
1	5,348	1,2,3-Trimetilbenceno	10	10,307	1-Metil-1H-indeno
2	5,586	o-Etil-tolueno	11	10,528	2-Fenil-2-penteno
3	6,191	D-Limoneno	12	11,206	Benzotiazol
4	7,721	2-Careno	13	12,708	Ácido 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-1-carboxílico
5	8,033	6-Metilespiro[4.5]decan-6-ol	14	13,157	1-Fenilciclopenteno
6	8,83	Pentametilciclopentadieno	15	14	Fenilciclohexano
7	9,22	2-Etil-1,4-dimetilbenceno	16	15,975	δ-Guaieno
8	9,512	Pentilbenceno	17	16,86	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethyl-quinolina
9	10,109	Azuleno	18	17,231	β-Selineno

Figura 31.

Cromatograma del aceite producido por pirólisis con ODS – CuO/ZnO/Al₂O₃

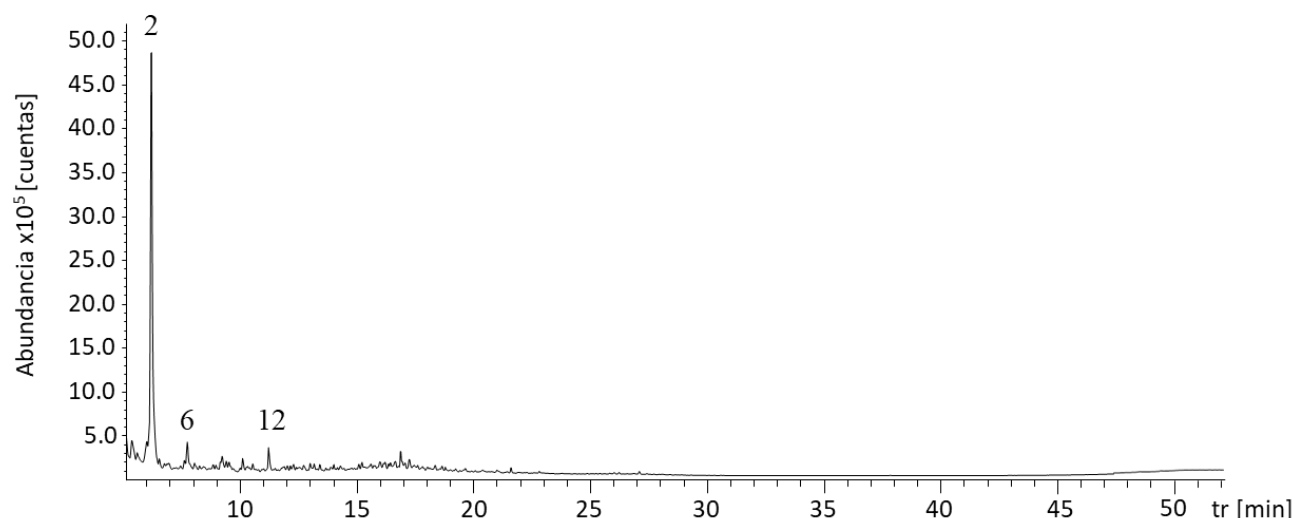


Tabla 10.

Compuestos identificados por GC/MS para el aceite producido por pirólisis con ODS –

CuO/ZnO/Al₂O₃

N° pico	t _R	Compuesto	N° pico	t _R	Compuesto
1	5,35	1,2,3-Trimetilbenceno	11	10,526	4,6-Dimetilindano
2	5,581	β-Pinene	12	11,205	Benzotiazol
3	5,985	1,2,4-Trimetilidenociclohexano	13	12,985	1-Metilnaftaleno
4	6,18	D-Limoneno	14	15,205	2-Etenilnaftaleno
5	7,6	(E)-1-Fenil-1-buteno	15	15,974	δ-Guaieno
6	7,722	o-Isopropeniltolueno	16	16,194	2,6-Dimetilnaftaleno
7	9,214	1-Metil-1H-indeno	17	16,628	β-Humuleno
8	9,391	Triquinaceno	18	16,86	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethyl-quinolina
9	9,509	Tetraciclo[4.2.1.1(2,5).0(9,10)] deca-3,7-dieno	19	17,231	β-Selineno
10	10,093	Azuleno			