



Uso de llantas residuales como materia prima para la elaboración de catalizadores de hierro y su aplicación en la síntesis Fischer-Tropsch

Sebastian Amar Gil

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería

Asesores

Rolando Barrera Zapata, Doctor (PhD)

Alba Nelly Ardila Arias, Doctor (PhD)

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

| Cita | Amar Gil [1] |
|--------------------|--|
| Referencia | [1] S. Amar Gil, “Uso de llantas residuales como materia prima para la elaboración de catalizadores de hierro y su aplicación en la síntesis Fischer-Tropsch”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022. |
| Estilo IEEE (2020) | |



Maestría en Ingeniería, Línea de Énfasis – Energética.

Grupo de Investigación Agroindustria & Ingeniería (CERES).



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

“La historia de las ciencias nos demuestra que las teorías son perecederas. Con cada nueva verdad revelada tenemos una mejor comprensión de la naturaleza y nuestras concepciones, y nuestros puntos de vista, se modifican”

-Nikola Tesla-

“El aspecto más triste de la vida en este preciso momento es que la ciencia reúne el conocimiento más rápido de lo que la sociedad reúne la sabiduría”

-Isaac Asimov-

Resumen

Uno de los métodos empleados en la actualidad para la producción de combustibles alternativos es el uso de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) como materia prima en el proceso de Fischer-Tropsch (FT). A nivel industrial, la reacción de síntesis Fisher-Tropsch se cataliza con materiales basados en hierro y cobalto debido a su actividad catalítica y bajo costo; sin embargo, el Fe presenta distintas ventajas respecto a los catalizadores de Co, resaltando la alta actividad en la reacción de desplazamiento agua – gas ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), permitiendo emplear relaciones de gas de síntesis bajas ($\text{H}_2/\text{CO} < 2$). Generalmente, los catalizadores Fischer-Tropsch basados en hierro se producen con sales comerciales ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), la cual se soporta en distintos sólidos como Al_2O_3 , SiO_2 o zeolitas, sin embargo estos materiales presentan alta interacción con el Fe, disminuyendo la actividad catalítica. Por este motivo, se buscan nuevos soportes para el desarrollo de estos materiales, encontrando que el carbón activado es un candidato ideal en la síntesis de distintos catalizadores. No obstante, emplear carbón activado obtenido a partir del carbón mineral a gran escala puede acarrear altos costos. Por lo anterior, nuevas investigaciones se enfocan en la preparación de materiales catalíticos a partir de residuos, resaltando el caucho de llanta como una fuente significativa de material carbonoso para la producción de carbón activado. En esta investigación se estudia la preparación de catalizadores basados en Fe, empleando como materia prima llantas residuales, para la síntesis de alcoholes de cadena larga mediante el proceso Fischer-Tropsch. Para ello, materiales como el acero y el caucho de llanta residual se recuperan mediante procesos de separación físicos, posteriormente, se usan para la obtención de una sal precursora de hierro y un soporte carbonoso con propiedades similares al carbón activado comercial.

El carbón obtenido en este trabajo se caracterizó mediante absorción atómica de Fe, Cu, Zn, Mn, Mg y Ni, isotermas de sorción de N_2 , imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico. Se encontró que al tratar el caucho de llanta con ácido sulfúrico se mejoran las propiedades texturales del carbón resultante del proceso de pirólisis, logrando mayores áreas superficiales y volumen de poro. Además, presenta menor concentración de impurezas, debido a que el lavado ácido remueve la mayoría de los rellenos inorgánicos presentes en el caucho de llanta. El análisis termogravimétrico realizado a los materiales resultó acorde a los esperados según la literatura; además, el carbón sintetizado presentó propiedades fisicoquímicas similares al carbón activado comercial (grupos superficiales, degradación térmica y alta área superficial), por lo que se concluye que el

carbón de llanta obtenido mediante el procedimiento empelado en el presente trabajo puede utilizarse como sustituto del carbón activado comercial para el desarrollo de catalizadores.

La sal precursora de hierro se obtuvo por disolución ácida del acero residual de llanta. Esta sal se caracterizó por espectroscopía infrarroja para determinar los grupos funcionales, análisis termogravimétrico para conocer el contenido de humedad y la descomposición térmica de la sal, difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas presentes, y absorción atómica para determinar las impurezas. Los resultados de caracterización de la sal precursora de hierro permitieron concluir que la sal obtenida corresponde a sulfato de hierro heptahidratado; además, la sal precursora presentó propiedades fisicoquímicas similares al sulfato de hierro comercial.

Los catalizadores sintetizados presentaron especies activas para el proceso Fischer-Tropsch correspondientes al carburo de hierro Fe_5C_2 , ácidos carboxílicos y carbono atómico, confirmados mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja. El catalizador con carga 5% Fe soportado en carbón de llanta presentó la mayor conversión de CO (61.87%) y selectividad hacia alcoholes de cadena larga (17.62%), por otro lado el catalizador preparado con materias primas comerciales presentó una conversión de CO del 59.17% y selectividad hacia alcoholes de cadena larga de 0.70%. La diferencia en la selectividad obtenida se asoció a la presencia de metales como el Cu, Zn y Mn en el catalizador preparado a partir de llantas residuales, los cuales modifican la actividad catalítica del Fe. Adicionalmente, se observó como al aumentar la carga de hierro en el catalizador incrementa la selectividad hacia alcoholes.

En este trabajo de investigación se muestra el desarrollo de catalizadores basados en hierro a partir del caucho y acero residual de llanta, los cuales presentaron actividad en la reacción de Fischer-Tropsch con selectividad hacia alcoholes de cadena larga. El documento está dividido en tres capítulos. En el primer capítulo se presenta el alcance de la investigación, el estado del arte relacionado con la valorización del caucho de llanta residual y la obtención de alcoholes de cadena larga en la síntesis Fischer-Tropsch, y se muestran algunos aspectos generales del marco teórico. Además, se incluyen los objetivos planteados en la investigación.

El segundo capítulo aborda la síntesis y caracterización de los precursores catalíticos, para lo cual se presenta la metodología experimental empleada para la síntesis del soporte carbonoso y la sal precursora de hierro a partir de caucho y acero residual de llanta. Además, se presentan los resultados de las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales y se discute cada uno de los análisis, estableciendo comparaciones con materiales comerciales.

En el tercer capítulo se presenta la metodología experimental empleada para la síntesis de los catalizadores basados en hierro, además de su respectiva caracterización. Igualmente, se da

a conocer la metodología experimental utilizada para las pruebas de actividad. Esta investigación aborda la exploración preliminar de la posible aplicación de los materiales sintetizados en el proceso Fischer-Tropsch para la obtención de alcoholes de cadena larga, por lo cual no se presentan estudios experimentales para la evaluación de las mejores condiciones de reacción. Finalmente, se presentan las conclusiones y algunas recomendaciones para continuar o complementar los resultados obtenidos.

Como estrategias de divulgación se presentó el trabajo de investigación en los siguientes medios:

- Resumen aceptado en evento: **Catalizadores a partir de llantas residuales para la síntesis de alcoholes de cadena larga**. IV Encuentro Regional de Semilleros y Grupos de Investigación, 3 y 4 de septiembre de 2020, Asociación Colombiana de Instituciones de Educación Superior en Formación Técnica Profesional, Tecnológica e Universitaria (ACIET), Colombia.
- Presentación en evento: **Obtención de los componentes de un catalizador heterogéneo a partir de llantas residuales para el desarrollo de catalizadores de hierro**. II Encuentro de Investigación 2021, 25 al 30 de octubre de 2021, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín, Colombia.
- Resumen aceptado en evento: **Obtención de materiales catalíticos a base de hierro a partir de llantas residuales y su posible aplicación en Síntesis Fischer-Tropsch**. XII Simposio Colombiano de Catálisis (XII SiCCat), 29 y 30 de noviembre de 2021, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Proyecto derivado: **Aprovechamiento de acero y caucho de llantas residuales para el desarrollo de catalizadores de hierro**. Proyecto de Menor Cuantía, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín, Colombia.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por permitirme realizar este trabajo y a mi familia por todo el acompañamiento y apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida y mi carrera profesional, también le doy gracias a mis amigos que me han apoyado y han estado conmigo dándome ánimos en todo momento.

Igualmente, agradezco al profesor Rolando Barrera Zapata de la Universidad de Antioquia y la profesora Alba Nelly Ardila Arias del Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid por confiar en mis conocimientos y permitirme realizar el trabajo de investigación con su acompañamiento.

Contenido

| | |
|---|-----|
| Resumen..... | II |
| Agradecimientos | V |
| Nomenclatura | VII |
| Capítulo 1 | 1 |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Estado del arte | 3 |
| 1.1.1. Llantas residuales como alternativa para la producción de materiales catalíticos | 3 |
| 1.1.2. Obtención de alcoholes de cadena larga empleando catalizadores de hierro | 5 |
| 1.2. Marco teórico | 7 |
| 1.2.1. Síntesis Fischer-Tropsch | 7 |
| 1.2.2. Alcoholes de cadena larga..... | 8 |
| 1.2.3. Valorización de llantas residuales | 9 |
| 1.2.4. Deposición de la fase activa en el soporte..... | 9 |
| 1.3. Objetivos | 10 |
| Capítulo 2..... | 11 |
| Síntesis y caracterización del soporte carbonoso y del precursor catalítico..... | 11 |
| 2.1. Sección experimental | 11 |
| 2.1.1. Suministro de la materia prima | 11 |
| 2.1.2. Obtención soporte carbonoso | 11 |
| 2.1.3. Obtención de la sal precursora | 12 |
| 2.2. Resultados y discusión de los materiales sintetizados..... | 12 |
| 2.2.1. Caracterización caucho de llanta..... | 12 |
| 2.2.2. Síntesis del carbón derivado de llanta | 15 |
| 2.2.3. Síntesis de la sal precursora de hierro | 19 |
| Capítulo 3..... | 24 |
| Síntesis y caracterización de los catalizadores basados en Fe..... | 24 |
| 3.1. Sección experimental | 24 |
| 3.1.1. Síntesis de materiales Fe/CLL_a..... | 24 |
| 3.1.2. Síntesis de materiales Fe/AC..... | 25 |
| 3.1.3. Evaluación de los catalizadores basados en hierro en la síntesis Fischer-Tropsch | 25 |
| 3.2. Resultados de los materiales sintetizados..... | 27 |
| 3.2.1. Síntesis y caracterización catalizadores basados en hierro..... | 27 |
| 3.2.1. Evaluación de los catalizadores en la síntesis Fischer-Tropsch | 31 |
| Conclusiones | 34 |
| Recomendaciones y trabajo futuro | 36 |
| Bibliografía | 37 |

Nomenclatura

Métodos y nombres

| | |
|----------|---|
| AAS | Espectroscopía de absorción atómica |
| ATR-FTIR | Espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada |
| XRD | Difracción de rayos X |
| FT | Fischer-Tropsch |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| TCD | Detector de conductividad térmica |
| FID | Detector de ionización de llama |

Materiales

| | |
|--|---|
| AC | Carbón activado comercial |
| AR | Acero residual |
| CLL | Carbón de llanta |
| CLL_a | Carbón de llanta con tratamiento ácido |
| Fe/AC | Catalizador de hierro sinterizado con materia prima comercial |
| Fe/CLL_a | Catalizador de hierro soportado en carbón de llanta con tratamiento ácido |
| FeSO ₄ .7H ₂ O_AR | Sulfato de hierro heptahidratado obtenido del acero residual |
| FeSO ₄ .7H ₂ O_Merck | Sulfato de hierro heptahidratado comercial |
| FeSO ₄ _AR | Sulfato de hierro seco obtenido del acero residual |
| LL | Caucho de llanta residual |
| LL_a | Caucho de llanta con tratamiento ácido |

Símbolos

| | | |
|--------------|--|---------------------|
| θ | Ángulo de incidencia | rad |
| α | Carga de hierro en el catalizador | - |
| X | Estado de hidratación | - |
| X_{CO} | Conversión monóxido de carbono | % |
| $F_{CO,in}$ | Flujo molar inicial de monóxido de carbono | mol s ⁻¹ |
| $F_{CO,out}$ | Flujo molar final de monóxido de carbono | mol s ⁻¹ |
| m_i | Peso del compuesto i | mg |
| S | Selectividad | % |
| S_{Ci} | Selectividad del compuesto i | % |
| S_{HA} | Selectividad hacia alcoholes de cadena larga | % |
| n_i | Moles del compuesto i | mol |
| C_i | Átomos de carbono del compuesto i | - |

Capítulo 1

1. Introducción

La producción de combustibles sintéticos y la generación de energía a través de rutas alternativas al combustible fósil ha sido ampliamente investigada en los últimos años, siendo la conversión de gas de síntesis, el cual se encuentra formado principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono, una de las alternativas mayormente destacadas [1]. En la actualidad, uno de los procesos más versátiles para la conversión del gas de síntesis en combustibles libres de azufre y productos químicos de alto valor agregado es la síntesis Fisher-Tropsch (FT) [2]. Esta reacción se cataliza por la mayoría de los metales presentes en el grupo VIII, siendo el hierro y cobalto los metales mayormente empleados a nivel industrial [3]. Los catalizadores a base de cobalto son empleados en la producción de hidrocarburos de alto peso molecular (cera), la cual es posteriormente tratada (hidrocraqueo) para producir diésel, mientras que los catalizadores basados en hierro son orientados en la producción de compuestos oxigenados (alcoholes de cadena larga) y olefinas [4]. No obstante, se genera mayor interés en el uso de catalizadores basados en hierro frente a los catalizadores basados en cobalto debido a la relación existente entre precio y beneficio [5]. Dentro de sus ventajas destaca la actividad catalítica en la reacción de desplazamiento agua – gas ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), lo cual permite emplear gas de síntesis con una relación baja de hidrógeno – monóxido de carbono ($\text{H}_2:\text{CO}$ 1:1), además de presentar versatilidad en las condiciones de reacción, ya que este puede ser empleado en procesos Fischer-Tropsch a baja temperatura (FTLT, 200 – 300 °C) y alta temperatura (FTHT, 300 – 350 °C) [6].

Generalmente, los catalizadores de hierro Fischer-Tropsch se producen empleando sales comerciales (sulfatos o nitratos de hierro), la cual se soporta en distintos sólidos como Al_2O_3 , SiO_2 o zeolitas, logrando altas dispersiones de hierro [7]; sin embargo, estos materiales suelen

presentar baja actividad en el proceso FT debido a la interacción entre el hierro y el soporte formando óxidos mixtos difícilmente reducibles como el silicato de hierro, el aluminato de hierro o el titanato de hierro [8]. Por este motivo, se buscan nuevos soportes para el desarrollo de estos materiales, encontrando que los materiales carbonosos como los nanotubos de carbono, las nanofibras, las esferas de carbono, los carbones mesoporosos y el carbono activado son soportes promisorios debido a su resistencia mecánica, estabilidad térmica, elevada área superficial, y estructura mesoporosa - microporosa [9, 10], además de admitir de manera efectiva materiales catalíticamente activos [11].

Emplear carbón activado obtenido a partir del carbón mineral a gran escala puede acarrear altos costos, por lo cual las llantas residuales o neumáticos fuera de uso son un residuo llamativo para suplir el uso de ese material [12]. Para ello, mediante procesos de disolución ácida y precipitación, es posible transformar el acero residual de llanta en una sal rica en hierro [13], sal que puede ser empleada como precursora de la fase activa del catalizador FT. Por otro lado, mediante el proceso de pirólisis es posible transformar el caucho de llanta residual en carbón [14], el cual puede usarse como soporte catalítico [15]. Una de las grandes ventajas que presenta el proceso de obtención de carbón a través de pirólisis de llantas residuales es la reducción de costos, debido a que este material es más accesible que los carbones activados obtenidos a través de fuentes tradicionales (carbón mineral) [16].

Específicamente, en Colombia la generación de llantas residuales es cercana a 200 mil unidades por año [17]. A la fecha, no se conocen datos del uso de este tipo de residuo como potencial fuente de materia prima (caucho y acero residual de llanta) en la producción de materiales carbonosos y sales precursoras, para ser empleados posteriormente en la elaboración de catalizadores Fischer-Tropsch.

De esta forma, en el presente proyecto de investigación se realiza una exploración preliminar de la actividad catalítica de los catalizadores a base de hierro empleando llantas residuales como materia prima para la síntesis de alcoholes de cadena larga en el proceso Fischer-Tropsch. Además, se determina el efecto del tratamiento ácido realizado en el caucho de llanta sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador de hierro, se evalúa el efecto de la carga de hierro en el catalizador sobre la selectividad hacia alcoholes de cadena larga y se compara la actividad catalítica de los materiales sintetizados con la de catalizadores elaborados con materias primas comerciales.

1.1. Estado del arte

1.1.1. Llantas residuales como alternativa para la producción de materiales catalíticos

La recuperación de energía y materiales a través del procesamiento de llantas residuales se ha convertido en una solución potencial para minimizar los problemas ambientales y de salud provocados por los grandes volúmenes de llantas en depósitos y otros [18]. Estudios previos demuestran que recuperar energía de los neumáticos usados es una forma valiosa de explotar este tipo de residuo [19]. Para ello, el proceso de pirólisis es ampliamente utilizado para obtener productos químicos líquidos de alto valor agregado, material carbonoso y combustibles gaseosos, productos que pueden variar según la composición de la llanta [20]. Martínez y colaboradores [21] compararon la composición de diferentes llantas por análisis próximo, encontrando que el contenido de carbono fijo, material volátil, cenizas y humedad de estos materiales varía entre 20 a 31%, 58 a 68%, 2 a 20% y 0.5 a 1.5% respectivamente. De igual manera, distintos reportes en la literatura muestran que las llantas de automóvil y llantas de tractor presentan contenido de carbono fijo, material volátil, cenizas y humedad entre 21 a 32%, 58 a 66%, 2.9 a 19% y 0.7 a 1.6% respectivamente [20]. Aunque no se evidencian variaciones significativas entre los rangos de composición presentados, se recomienda realizar el análisis próximo al caucho residual a emplear para conocer con mayor precisión su composición [22].

Adicionalmente, diversos estudios se han enfocado en la síntesis de material carbonoso utilizando caucho residual de llanta como materia prima. Mui y colaboradores [23] estudiaron la pirólisis de llantas residuales para la obtención de material carbonoso a temperaturas entre 400 y 800 °C, encontrando que el mayor rendimiento hacia carbón de llanta se genera entre 575 y 650 °C, además concluyeron que el área superficial del material carbonoso disminuye a temperaturas mayores a 650 °C, lo cual fue confirmado por análisis de isothermas de sorción de N₂ a 77 K. De forma similar, López y colaboradores [24] observaron que en un rango de temperatura entre 425 a 600 °C con un flujo constante de nitrógeno, el rendimiento hacia material carbonoso se encuentra entre 33.9 a 35.8%. Martínez y colaboradores [21] presentaron la pirólisis de distintos tipos de llantas residuales para la obtención de material carbonoso, donde el rendimiento hacia carbón de llanta varió de 37 a 42% entre 450 y 650 °C, además concluyeron que el mayor rendimiento se obtuvo a 650 °C y observaron un decaimiento en este mismo al incrementar la temperatura a 800 °C. Lewandowski y colaboradores [17] reportaron como el rendimiento hacia material carbonoso se ve influenciado por la temperatura de proceso, donde este puede variar entre 35 a 42% en rangos de temperatura de 300 a 700 °C, mientras que los productos líquidos y gaseosos en la pirólisis

de caucho de llanta se ven influenciados por distintos parámetros como la temperatura, presión, tiempo, tamaño de partícula, tasa de calentamiento y tecnología.

Del análisis del estado del arte se logró observar que la mayoría de las investigaciones relacionadas a la obtención de carbón de llanta se orientan al uso de este material como adsorbente y muy pocas a la preparación de catalizadores, principalmente por el relativo alto porcentaje de impurezas que presenta el carbón de llanta (10 a 15% de impurezas) [21]. Por este motivo, para el eventual uso de estos materiales en el área de la catálisis, puede ser necesario realizar pretratamientos al caucho de llanta o procesos de remoción de impurezas al carbón obtenido. Zhou y colaboradores [25] presentaron el uso de carbón de llanta como catalizador para la obtención de combustibles líquidos a partir de la pirólisis de eucalipto. El catalizador se obtuvo luego de someter el carbón de llanta a lavado ácido, procedimiento por el cual retiraron la mayoría de las impurezas presentes en el material. Los autores encontraron que el carbón de llanta presenta sitios activos correspondientes a ZnS, especie activa en la producción de combustibles líquidos en el proceso de pirólisis. Los sitios activos correspondientes al ZnS fueron caracterizados por difracción de rayos X en rango 2θ entre 20 a 80° ; además, las propiedades texturales y morfológicas fueron analizadas por sorción de nitrógeno a 77 K y microscopia electrónica de barrido. Chaichana y colaboradores [14] reportaron como a través de la pirólisis de llantas residuales a 650 °C se obtiene un carbón pirolítico que puede ser empleado como catalizador o soporte de catalizador. Para esto, el material fue sometido a diferentes procesos, incluyendo activación térmica y tratamiento con distintos ácidos, concluyendo que el tratamiento ácido es una etapa fundamental para la obtención de un carbón con grupos superficiales activos. Las propiedades texturales del catalizador obtenido fueron analizadas por sorción de nitrógeno a 77 K, además las fases cristalinas presentes en el catalizador fueron analizadas por difracción de rayos X en rango 2θ entre 20 a 80° . De igual forma, Hood y colaboradores [11] reportan una metodología para el desarrollo de catalizadores de hierro empleando carbón de llanta obtenido de la pirólisis de caucho residual pretratado con ácido sulfúrico y sulfato de hierro heptahidratado como precursor de la fase activa. El catalizador obtenido mediante esta metodología presentó dispersión homogénea de la fase activa en el soporte carbonoso, además se evidenció la presencia de carburos de hierro, los cuales se asociaron a la actividad catalítica del material. Li y colaboradores [26] evaluaron el pretratamiento ácido del caucho de llanta para la obtención de carbón, sometiendo el caucho de llanta ($80 - 120$ μm) a calentamiento (120 °C) en una solución de ácido sulfúrico concentrado por 12 h, encontrando que este proceso aumenta el rendimiento hacia material carbonoso al disminuir el contenido de cenizas (remoción de ZnO y rellenos inorgánicos) e incrementar el área superficial del material, lo cual fue corroborado por espectroscopia de absorción atómica y sorción de nitrógeno, respectivamente..

Hasta donde se pudo verificar en la literatura, no se encuentran estudios en los que se emplee el acero residual de llanta para la producción de materiales catalíticos; normalmente este

material se vende como chatarra o se usa en la industria de construcción como material de refuerzo [27, 28]. Sin embargo, se han reportado diferentes investigaciones sobre la recuperación de sales ricas en hierro a partir de escoria de la industria metalúrgica y su aplicación en catálisis, destacando la investigación realizada por Rodríguez y colaboradores [13], en la cual reportan un procedimiento estandarizado para la obtención de sulfato de hierro heptahidratado con bajo contenido de impurezas.

1.1.2. Obtención de alcoholes de cadena larga empleando catalizadores de hierro

Diferentes autores han estudiado la síntesis de catalizadores de hierro y su potencial uso en el proceso Fischer-Tropsch para la obtención de alcoholes de cadena larga. Ding y colaboradores [5] evaluaron el efecto del hierro como promotor en un catalizador CuMnZnO en la selectividad hacia alcoholes de cadena larga, para ello caracterizaron los materiales sintetizados por isotermas de sorción de N₂ a 77 K y difracción de rayos X. Para la evaluación catalítica el material fue previamente reducido en flujo de hidrógeno a 300 °C, y posteriormente se llevó el sistema a las condiciones de operación (T = 260 °C, P = 4 atm, H₂:CO 2:1). Se observó que la adición de hierro al sistema catalítico incrementa el área superficial BET y facilita la dispersión de las partículas en el catalizador, igualmente se evidenció alto contenido de carburos de hierro en el material, los cuales se asociaron con la actividad catalítica de la hidrogenación del monóxido de carbono (conversión cercana a 55%) y la selectividad hacia alcoholes de cadena larga (22.97%). De forma similar, Du y colaboradores [29] estudiaron el efecto de la deposición de hierro en un sistema Co/AC respecto a la selectividad hacia alcoholes de cadena larga. El catalizador fue sintetizado por el método de impregnación húmeda, en el cual se depositó una carga de 0.5, 1, 3 y 5% Fe al soporte carbonoso (180 μm). Los autores concluyeron que la adición de hierro aumenta hasta un 75% el contenido de alcoholes en la fracción líquida; la conversión de monóxido de carbono para los catalizadores evaluados varió entre 14 a 24% y la selectividad hacia alcoholes se encontró entre 17.5 a 22.3%. Schaller y colaboradores [30] prepararon un catalizador de hierro empleando como sal precursora nitrato de hierro nonahidratado. La síntesis de alcoholes de cadena larga se llevó a cabo en un reactor tubular de cama fija, donde el catalizador (25 – 100 μm) fue previamente reducido bajo flujo de hidrógeno diluido (H₂/N₂ = 10%) a 400 °C y posteriormente sometido a las condiciones de operación (T = 200 - 400 °C, P = 1 - 20 atm, H₂:CO 1:1 - 2:1) por 72 h. Los autores concluyeron que al aumentar la temperatura se disminuye la selectividad hacia alcoholes, pero incrementa la conversión de monóxido de carbono, al aumentar la presión del sistema se incrementa la selectividad hacia alcoholes y la conversión de CO y, al variar la concentración de la mezcla de síntesis (H₂/CO) se incrementa la conversión de monóxido de carbono, pero no se observa un efecto directo en la selectividad hacia alcoholes.

Por otro lado, en la última década se han identificado las especies activas de materiales catalíticos en el proceso Fischer-Tropsch y las condiciones favorables de operación en la síntesis de alcoholes de cadena larga. Luk Y colaboradores [31] reportan una revisión del estado del arte para la síntesis de alcoholes de cadena larga empleando distintos catalizadores, donde se incluyen los catalizadores basados en hierro. Del estudio se concluye que este proceso se ve afectado por parámetros como temperatura, presión, velocidad espacial y relación molar del gas de síntesis, donde los rangos típicos de operación son $T = 200 - 350$ °C, $P = 1 - 70$ atm, velocidad espacial = $3000 - 10000$ h⁻¹ y relación molar $H_2/CO = 1 - 2$, pero los mejores rendimientos se obtienen a temperaturas entre 250 y 300 °C y presión entre 1 a 30 atm. Además, se identifican tres tipos de especies de carbono fuertemente absorbidas en función de su reactividad con el hidrógeno en este proceso: la primera especie está relacionada con el carbono atómico, la segunda especie se asocia a ácidos carboxílicos y olefinas presentes en la superficie del catalizador, y la última especie corresponde al carburo de Hägg (Fe_5C_2) [32].

En la **Tabla 1-1** se presentan algunos catalizadores Fischer-Tropsch reportados en la literatura. Se logra evidenciar como el catalizador de hierro soportado en óxido de aluminio se reporta como el material que presenta menor actividad en la síntesis de alcoholes de cadena larga, debido a la interacción que se genera entre la fase activa y el soporte [7]. Además, se observa como los catalizadores soportados en carbón activado presentan alta conversión y selectividad hacia alcoholes, lo cual es asociado a la sinergia entre el soporte carbonoso y el hierro, aumentando de este modo la actividad catalítica del material [29].

Tabla 1-1: Distribución de productos empleando catalizadores modificados Fischer- Tropsch.

| Catalizador | T (°C) | P (bar) | GHSV (h ⁻¹) | H ₂ /CO | X _{CO} (%) | S _{HA} (%) |
|-----------------------------------|--------|---------|----------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| CuFe/SiO ₂ | 280 | 40 | 5000 | 2 | 40 | 40 |
| K-CuFe/SiO ₂ | 320 | 50 | 6000 | 2 | 56 | 49 |
| FeO | 270 | 2 | 6000 | 2 | 11.8 | 7.1 |
| 15Co5Fe/AC | 220 | 30 | 4000 | 1 | 18.8 | 17.6 |
| Fe/AC | 210 | 1 | 2000 | 2 | 20.8 | 19.2 |
| Cu _{1.5} Fe/AC | 210 | 1 | 2000 | 1 | 23.6 | 21.2 |
| Fe/Al ₂ O ₃ | 275 | 8 | 4000 | 2 | 1 | 6 |
| Fe/AC | 275 | 8 | - | 1 | 80 | 26 |

SHA: Selectividad hacia alcoholes de cadena larga, AC: Carbón activado, GHSV: Velocidad espacial, X_{CO}: Conversión de monóxido de carbono.

Elaboración propia con información de [29, 30, 33 – 36].

1.2. Marco teórico

1.2.1. Síntesis Fischer-Tropsch

La síntesis Fischer-Tropsch (FT) consiste en un proceso de polimerización superficial catalizada que permite transformar el gas de síntesis en hidrocarburos, parafinas, olefinas y alcoholes con muy bajo contenido de azufre y aromáticos [37]. La mayoría de las reacciones presentes en este proceso son altamente exotérmicas, exceptuando la reacción de Boudouard (Tabla 1-2) [38].

Tabla 1-2: Reacciones involucradas en la síntesis Fischer-Tropsch.

| Reacciones principales | |
|--|---|
| Parafinas | $(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ |
| Olefinas | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ |
| Alcoholes | $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n - 1)H_2O$ |
| Reacciones secundarias | |
| Reacción Boudouard | $2CO \rightarrow C + CO_2$ |
| Reacción de desplazamiento agua-gas | $H_2O + CO \leftrightarrow CO_2 + H_2$ |
| Modificaciones en la superficie del catalizador | |
| Oxidación/Reducción del catalizador | $MxOy + yH_2 \leftrightarrow yH_2O + xM$ |
| | $MxOy + yCO \leftrightarrow yCO_2 + xM$ |
| Formación de carburos | $yC + xM \leftrightarrow MxCy$ |

Elaboración propia con información de [6, 9, 10].

En el proceso FT se emplean diversos catalizadores, lo cual permite variar la selectividad y conversión del gas de síntesis según el material empleado [10]; sin embargo, los catalizadores mayormente empleados están constituidos por metales de transición como el hierro, cobalto y rutenio [39]. El rutenio, aunque es el más activo es poco práctico debido a su elevado costo y escasos. Por este motivo, los catalizadores basados en hierro y cobalto son comercialmente viables, donde el precio para el catalizador FT basado en hierro se estima entre 10 y 40 dólares por libra, mientras que el catalizador FT basado en el cobalto puede costar entre 60 y 100 dólares por libra [40]. Adicionalmente, el proceso FT puede ser clasificado según el rango de temperatura en el cual se opere el reactor: el proceso de síntesis Fischer-Tropsch a baja temperatura (LTFT) es llevado a cabo entre 200 a 280 °C, mientras que la síntesis Fischer-Tropsch a alta temperatura (HTFT) se da entre 300 a 350 °C [6]. En la Tabla 1-3 se presentan las ventajas y desventajas respecto al uso de Fe como catalizador junto a los soportes normalmente empleados para la síntesis de este material en el proceso Fischer-Tropsch.

Tabla 1-3: Ventajas y desventajas de los catalizadores basados en hierro.

| Material | Ventaja | Desventaja |
|--------------------------------|--|---|
| Fase activa | | |
| Fe | Bajo costo (10 - 40 USD/lb). Actividad en reacción de desplazamiento agua - gas. Selectividad hacia alcoholes de cadena larga. Selectividad hacia olefinas a relaciones elevadas de H ₂ /CO (>2). Operación en FTHT y FTLT. | Desactivación debido a la deposición de carbono en la superficie. Re-oxidación y/o transformación de las fases activas. Sinterización. |
| Soporte | | |
| Al ₂ O ₃ | Materia prima comercial. | Formación de óxidos mixtos difícilmente reducibles. |
| TiO ₂ | Alta dispersión de hierro. | |
| SiO ₂ | | |
| Carbón activado | Estabilidad térmica. Elevada área superficial. Alta dispersión de hierro. Obtenido de fuentes convencionales y alternativas (carbón mineral, caucho de llanta, residuos agroindustriales) | Grupos de carburo de hierro pirofóricos (formación de óxidos de hierro al exponerse el catalizador al aire). Costos elevados de materia prima comercial (carbón mineral) |

Elaboración propia con información de [2, 5, 8, 32, 41].

Durante la reacción Fischer-Tropsch sobre el catalizador a base de hierro se generan procesos de carburización inevitables los cuales contribuyen a la formación de hierro metálico, óxidos de hierro y carburos de hierro como Fe₂C, Fe_{2.2}C, Fe₇C₄, Fe₅C₂ y Fe₃C, siendo estas las especies más estables y comunes [32, 42]. La conversión del CO se asocia con la especie Fe₅C₂ (carburo de Hägg), mientras que la desactivación del catalizador se debe a la deposición de carbono sobre la superficie, formando especies Fe₃C (cementita) [43]. El catalizador activo de Fe sólo se obtiene una vez realizado el proceso de reducción con hidrógeno en el período inicial de síntesis, formando las especies activas hierro metálico, carburos de hierro y carbón elemental [44]. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas cercanas a la establecida para la síntesis Fischer-Tropsch y presión atmosférica; el tiempo de reducción puede variar entre 1 a 24 horas según la relación molar de gas de síntesis empleada y condiciones de proceso establecidas [5, 41].

1.2.2. Alcoholes de cadena larga

Los alcoholes de cadena larga son alcoholes que poseen en su estructura más de dos carbonos (C_nH_(2n+1)OH, n > 2) [30]. Los alcoholes de cadena C₂-C₅ son considerados combustibles atractivos y aditivos limpios de combustible para incrementar el octanaje y reducir las emisiones de óxidos de azufre y NO_x. Los alcoholes con más de seis carbonos (C₆₊) son

usualmente empleados para la manufactura de plaguicidas, lubricantes y detergentes [29]. En general, los alcoholes de cadena larga poseen características importantes tales como alto índice de octano y biodegradabilidad [45]. Distintos catalizadores son empleados para la síntesis de alcoholes de cadena larga a partir de gas de síntesis ($H_2 + CO$), destacando los catalizadores basados en hierro soportados en carbón activado [46].

1.2.3. Valorización de llantas residuales

El ciclo de vida de una llanta puede describirse en cinco etapas: extracción de la materia prima, fabricación, consumo, recolección de llantas residuales y proceso de reciclaje o disposición. Hay cuatro rutas por las cuales se genera valor agregado en las llantas residuales: destrucción del material, recuperación de materiales, mejoramiento de propiedades y obtención de nuevos materiales [47], dentro de esta última se encuentran procesos como la pirólisis para realizar la descomposición térmica del caucho de llanta y posterior obtención de material carbonoso.

1.2.4. Deposición de la fase activa en el soporte

El catalizador empleado en la síntesis Fischer-Tropsch presenta normalmente una fase activa (en el presente trabajo, hierro) soportado en un material poroso (carbón de llanta). Para el desarrollo de este material es posible emplear distintas técnicas de deposición de dicha fase activa en el soporte. Dentro de los métodos normalmente empleados en la elaboración de catalizadores Fischer-Tropsch se encuentra el método de impregnación y precipitación [31], siendo el método más simple y comúnmente empleado para depositar la fase activa en el soporte en catalizadores Fischer-Tropsch [31]. El método de impregnación húmeda consiste en adicionar en exceso la solución de solvente con la sal precursora en el soporte, presentando como ventajas su relativa simplicidad, rapidez, y efectividad para depositar el precursor a altas cargas de metal, y como principal desventaja la disposición no uniforme a lo largo del soporte en algunos casos [48].

1.3. Objetivos

Objetivo general: desarrollar materiales Fe/carbón activado a partir de llantas residuales como una alternativa de catalizador para ser utilizados en la síntesis de alcoholes de cadena larga en el proceso Fischer-Tropsch.

Objetivos específicos:

- Evaluar el efecto del tratamiento ácido en el caucho residual de llanta sobre las propiedades texturales (área superficial y volumen de poro) y morfológicas de los materiales carbonosos sintetizados.
- Evaluar el efecto de la carga de hierro en los catalizadores sintetizados sobre la producción de alcoholes de cadena larga.
- Comparar la selectividad hacia alcoholes de cadena larga obtenida con los materiales sintetizados respecto a la obtenida con catalizadores elaborados con materia prima comercial.

Capítulo 2

Síntesis y caracterización del soporte carbonoso y del precursor catalítico

2.1. Sección experimental

2.1.1. Suministro de la materia prima

El caucho de llanta libre de acero (180 μm) y el alambre de acero de llanta fueron suministradas por la empresa Ekogroup Colombia S.A.S. Se empleó el caucho y acero residual como materia prima para la síntesis de los precursores catalíticos.

2.1.2. Obtención soporte carbonoso

El soporte carbonoso (carbón derivado de llanta) se sintetizó siguiendo recomendaciones de Li y colaboradores [26] según el análisis realizado del estado del arte. Inicialmente, se procedió a lavar el caucho de llanta (80 – 120 μm) con abundante agua destilada para retirar impurezas provenientes del proceso de recuperación de este material. Una vez terminado este proceso, se secó el caucho de llanta en un horno convencional a 100 °C por 24 h. Posteriormente, 50 g de caucho de llanta se sometieron a calentamiento en H_2SO_4 concentrado (100 mL) por 12 h a 110 °C, paso requerido para retirar rellenos inorgánicos presentes en el caucho de llanta [26]. Finalmente, el sólido resultante fue lavado con abundante agua destilada (ph ~ 7) y secado a un horno convencional a 100 °C por 4 h.

El proceso de pirólisis se realizó según recomendaciones de Hood y colaboradores [11]. Aproximadamente 5.0 g de material (80 – 120 μm) fue pirolizado en un reactor tubular de acero inoxidable 316 (OD 1/2", 45 cm de largo) equipado con un horno vertical con controlador de temperatura bajo flujo de nitrógeno (pureza 99.999%, 25 mL/min). En cada corrida experimental, el horno fue calentando desde temperatura ambiente (~ 25 °C) hasta 400 °C a 1 °C/min, y luego incrementado a 650 °C a 2 °C/min, rampa de calentamiento empleada para facilitar la degradación de los polímeros presentes en el caucho de llanta y obtener un carbón con mayor área superficial [11]. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente en atmósfera de N_2 y se almacenó el producto sólido (carbón de llanta) en desecador.

2.1.3. Obtención de la sal precursora

La sal precursora se obtuvo siguiendo recomendaciones de Rodríguez y colaboradores [13]. Inicialmente, se pesaron 50 g de acero residual, el cual contenía mayoritariamente como impurezas superficiales caucho de llanta. El acero residual se lavó por 10 min a 90 °C con H_2SO_4 (50 mL) al 5% para retirar impurezas superficiales del material (grasa y óxido). Posteriormente, se separó el acero de la solución de ácido y se agregó este a 325 mL de solución de síntesis (75 mL de H_2SO_4 concentrado disuelto en 250 mL de agua destilada). Se dispuso la solución a agitación constante (120 rpm) y calentamiento moderado (90 °C) por 2 horas. Una vez concluido este tiempo, se procedió a filtrar la solución y agregar etanol como agente oxidante (150 mL etanol al 97%). Finalmente, se dejó cristalizar por 12 h y se dispuso la sal obtenida en un desecador.

2.2. Resultados y discusión de los materiales sintetizados

2.2.1. Caracterización caucho de llanta

La composición típica de una llanta está dada por cuatro tipos de materiales: i) caucho natural y sintético (40 – 48%), ii) negro de humo (22 – 27%), iii) materiales de refuerzo: acero y fibras textiles (5 – 25%), y iv) aditivos (0 – 8%) [12]. Con el objetivo de tener una caracterización más completa de la composición de este tipo de material se caracterizó el caucho de llanta por análisis próximo [22]. Como se menciona en el estado del arte (Sección 1.1.1.), la composición del caucho de llanta puede variar entre los rangos 20 a 31%, 58 a 68%, 2 a 20% y 0.5 a 1.5% para el contenido de carbono fijo, material volátil, cenizas y humedad respectivamente [21]. El análisis próximo (Tabla 2-1) del caucho de llanta residual (LL) empleado en esta investigación muestra un contenido de material volátil, carbono fijo

y cenizas cercanos a 58%, 24% y 15%, respectivamente, valores que se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura [22]. Dado que la composición de este tipo de material puede variar según la naturaleza o fuente de la materia prima, los resultados que se presentan en esta sección se asumen válidos para materiales que exhiban propiedades similares a las mostradas en la **Tabla 2-1**. Con el fin de retirar los materiales de refuerzo y aditivos presentes en el caucho de llanta y aumentar el área superficial del carbón a obtener por pirólisis, se procedió a tratar el caucho de llanta con ácido sulfúrico concentrado a 110 °C por 12 h según recomendaciones de Li y colaboradores [26]. En la **Tabla 2-1** se presenta el análisis próximo para la llanta con tratamiento ácido (LL_a). Se evidencia un aumento del contenido de carbono fijo respecto a su valor inicial, además se observa la disminución del contenido de cenizas (78%), posiblemente asociado a la remoción de rellenos inorgánicos (como el ZnO) presente en los neumáticos [26].

Tabla 2-1: Análisis último y próximo: llanta residual.

| Análisis próximo (wt.%) | LL | LL_a | Valor referencia ^a |
|-------------------------|-------|-------|-------------------------------|
| Carbono fijo | 24.64 | 55.15 | 20 – 30 |
| Material volátil | 58.37 | 33.44 | 55 – 68 |
| Cenizas | 15.35 | 3.37 | 3 – 20 |
| Humedad | 1.64 | 8.04 | 0.4 – 1.5 |

LL: Caucho de llanta, LL_a: Caucho de llanta con tratamiento ácido.

^a valores de referencia para caucho de llanta tomados de [20], [22]

En la **Figura 2-1** se muestran los termogramas (TGA) y curvas DTG para el caucho de llanta (LL) y caucho de llanta con tratamiento ácido (LL_a). Los termogramas para los dos materiales presentan tendencias similares a los reportados en la literatura [49]. La forma de las curvas corresponde a la descomposición térmica de los polímeros presentes en la llanta residual, donde la pérdida de masa entre 90 y 120 °C corresponde a remoción de humedad presente en el material, la segunda etapa de la curva DTG corresponde a la degradación de material volátil (300 – 450 °C), logrando una disminución significativa de este al tratar con ácido sulfúrico el caucho de llanta, mientras que la tercera etapa del termograma está relacionada con la degradación de los compuestos con mayor peso molecular (polímeros con alto peso molecular y carbón), en el cual se logra observar un incremento en la cantidad de carbono fijo en la muestra [11]. Finalmente, las curvas TGA confirman como la mayoría de los rellenos inorgánicos fueron removidos al realizar el lavado ácido, recuperando luego de 800 °C cerca de 4% del peso del caucho con tratamiento ácido en comparación con un 15% del peso inicial al tratarse del caucho sin tratamiento.

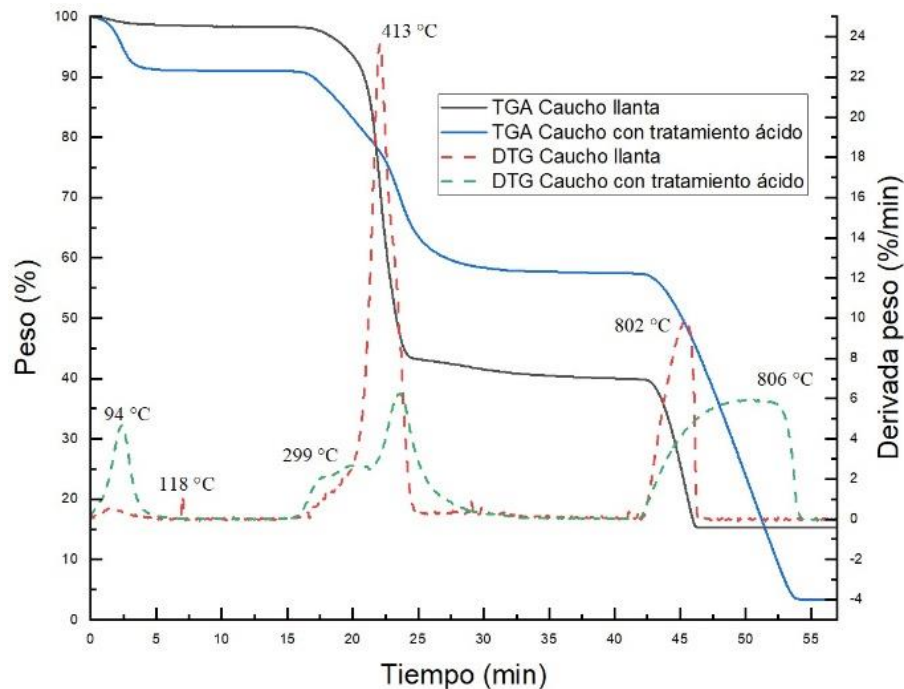


Figura 2-1. Efecto del tratamiento ácido en la descomposición del caucho de llanta residual.

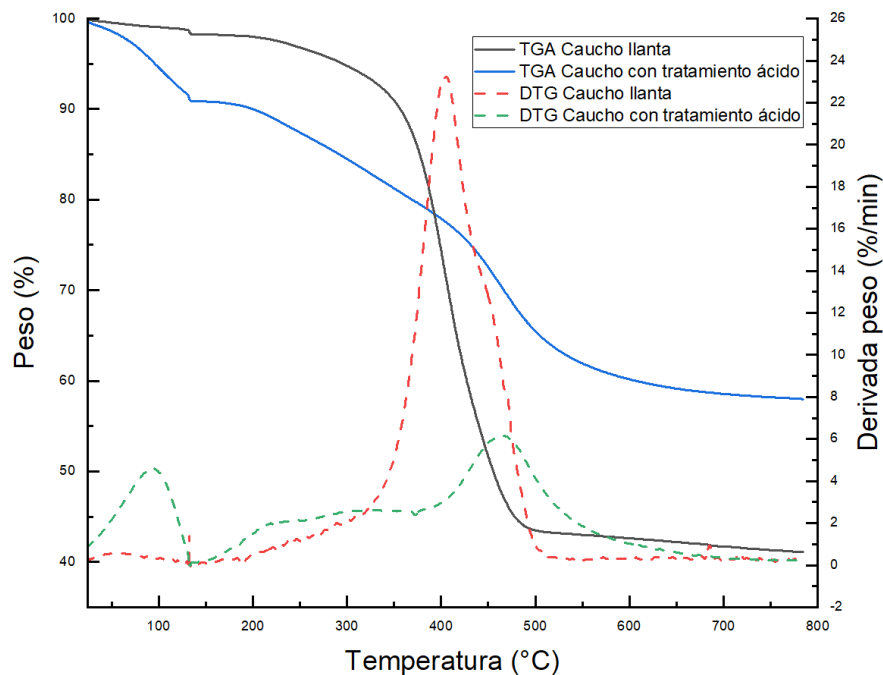


Figura 2-2. Efecto del tratamiento ácido en la estabilidad térmica del caucho de llanta residual.

Adicionalmente, en la **Figura 2-2** se presenta la degradación térmica que ocurre en el caucho de llanta antes y después del tratamiento ácido bajo atmósfera de nitrógeno. Para el caso del caucho de llanta, el proceso de pirólisis inicia alrededor de los 200 °C, presentando un aumento significativo en la degradación del material entre 300 – 500 °C generando una

pérdida de masa cercana al 60% [23]; sin embargo, el caucho tratado con ácido sulfúrico presenta un aumento significativo en la degradación de material entre 400 y 600 °C, siendo el porcentaje de pérdida de masa no mayor al 40% de la masa inicial.

Por otro lado, con el fin de conocer el contenido metálico del caucho de llanta antes y después del tratamiento ácido, se procedió a analizar estos materiales por espectroscopía de absorción atómica (AAS). Los elementos a analizar fueron seleccionados según reportes en la literatura de composición de las especies inorgánicas presentes en el caucho de llanta [50]. En la **Tabla 2-2** se presenta el contenido metálico del caucho de llanta antes y después de realizar el tratamiento ácido.

Tabla 2-2: Composición elemental por absorción atómica del caucho de llanta y caucho de llanta tratada con H₂SO₄.

| Material | Elemento (%) | | | | | | | | | | | | |
|----------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Al | Ca | Cr | Cu | Fe | Mn | Mg | Mo | Na | Ni | Si | Ti | Zn |
| LL | 0.041 | 0.000 | 0.040 | 0.028 | 0.787 | 0.002 | 0.000 | 0.314 | 0.000 | 0.457 | 1.994 | 0.000 | 1.753 |
| LL_a | 0.011 | 0.000 | 0.020 | 0.015 | 0.165 | 0.000 | 0.000 | 0.434 | 0.000 | 0.053 | 1.756 | 0.000 | 0.230 |

LL: Caucho de llanta, LL_a: Caucho de llanta tratado con H₂SO₄.

Según los datos obtenidos por absorción atómica, se logra evidenciar como el tratamiento ácido logra alta remoción de metales como Zn, Ni, Fe, Cr, Cu y Al, removiendo cerca del 86, 88, 79, 50, 45 y 74% respectivamente. La disminución del contenido metálico en el caucho de llanta luego del tratamiento ácido posibilita la obtención de un sólido con mayor área superficial y porosidad al realizar el proceso de pirólisis [16].

2.2.2. Síntesis del carbón derivado de llanta

Con el fin de evaluar el efecto que tiene el tratamiento ácido realizado al caucho residual respecto al rendimiento hacia material carbonoso (carbón derivado de llanta) y determinar si la metodología empleada es reproducible, se realizó el proceso de pirólisis con distintos lotes de caucho de llanta tratados y sin tratar con ácido sulfúrico según el procedimiento reportado en la Subsección 2.1.2; cada lote consistió en 50 g de caucho de llanta, empleando 5 g de material para el proceso de pirólisis [11]. En la **Tabla 2-3** se presenta el rendimiento hacia carbón derivado de llanta para 5 lotes de caucho residual y 5 lotes de caucho residual tratado con ácido.

Tabla 2-3: Rendimiento hacia carbón derivado de llanta.

| Material | Rendimiento (%) | | | | | Promedio |
|---|-----------------|--------|--------|--------|--------|----------------|
| | Lote 1 | Lote 2 | Lote 3 | Lote 4 | Lote 5 | |
| Caucho de llanta (LL) | 42.01 | 41.55 | 44.51 | 42.47 | 41.44 | 42.39 ± 1.25 % |
| Caucho de llanta con tratamiento ácido (LL_a) | 64.77 | 65.32 | 65.65 | 62.33 | 64.98 | 64.62 ± 1.32 % |

El rendimiento promedio hacia carbón derivado de llanta para el caucho residual fue del 42.39% con una desviación entre lotes cercana al 1.25%. Por otro lado, el caucho de llanta tratado con ácido presentó un rendimiento promedio del 64%, con desviación entre lotes del 1.32%. El bajo porcentaje de desviación en el rendimiento para los lotes evaluados indica que el proceso es reproducible y la cantidad de carbón obtenida mediante la pirólisis de caucho residual de llanta no variará significativamente.

En las **Figuras 2-3** y **2-4** se presentan la morfología de los carbones sintetizados mediante análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM). Al comparar la superficie de los dos materiales se observa como el carbón de llanta (CLL) presenta menor porosidad respecto al carbón CLL_a. Además, en la **Figura 2-3** se observa como el carbón CLL presenta mayor cantidad de partículas adheridas a la superficie del sólido, las cuales pueden estar asociadas a los materiales inorgánicos presentes en el material como Fe, Ni, Si y Zn. Por otro lado, los análisis SEM para el carbón de llanta CLL_a (**Figura 2-4**) muestran alta porosidad en la superficie del sólido (**Figura 2-4** magnificación x6000) y no se evidencia cambios de densidad significativos en la superficie (puntos blancos), indicando menor contenido de materiales inorgánicos.

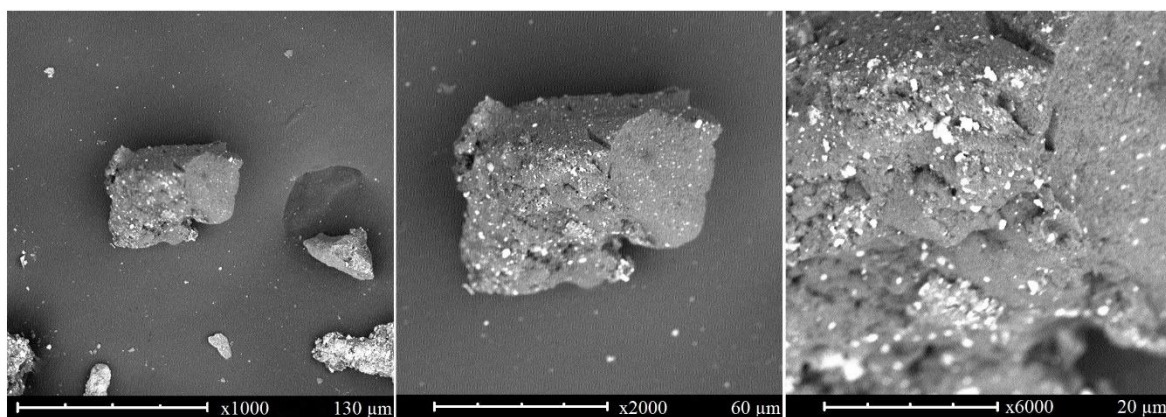


Figura 2-3. Micrografías SEM del carbón derivado de llanta (CLL); magnificación X1000, X2000, X6000.

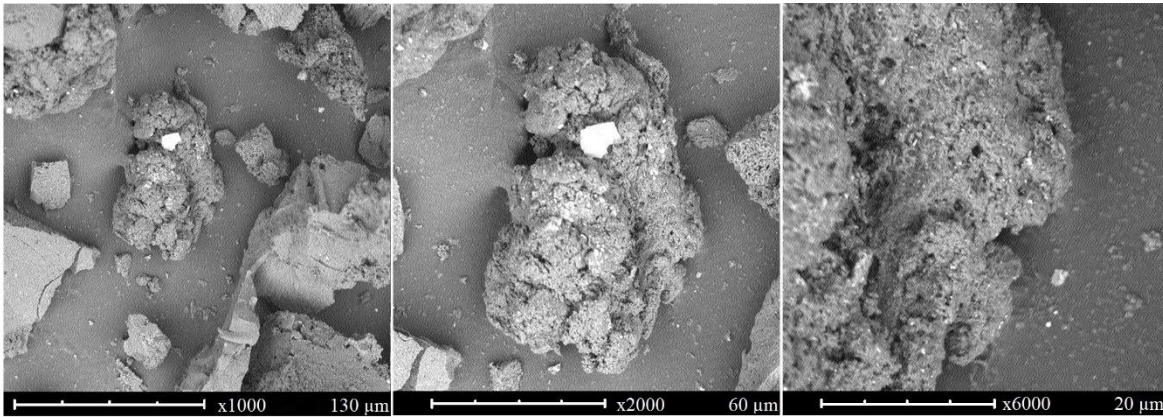


Figura 2-4. Micrografías SEM del carbón derivado de llanta con tratamiento ácido (CLL_a); magnificación X1000, X2000, X6000.

Adicionalmente, con el fin de analizar la estabilidad térmica de los carbones obtenidos, se realizaron análisis TGA a las muestras sintetizadas y se compararon los termogramas los de un carbón comercial activado tipo DARCO 20 x 40 producido por Norit (Norit Americas Inc.). En la **Figura 2-5** se presentan los termogramas para el carbón de llanta (CLL), carbón de llanta ácido (CLL_a) y carbón comercial (AC). El AC no presenta cambios significativos en su peso al aumentar la temperatura (perdida menor al 0.8%), mientras que el CLL y el CLL_a presentan pérdidas de peso cercanas al 9 y 5% respectivamente entre 600 y 800 °C, lo cual sugiere la presencia de componentes en el carbón que aún pueden degradarse.

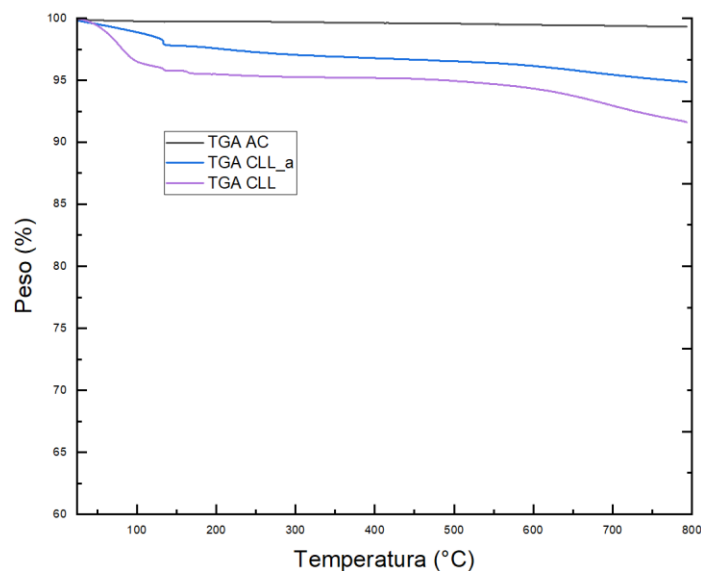


Figura 2-5. Comparación termogramas: Carbón de llanta (CLL), Carbón derivado de caucho con tratamiento ácido (CLL_a) y Carbón activado comercial marca Norit (AC).

En la **Tabla 2-4** se reportan las propiedades texturales para el carbón activado comercial y los carbones derivados de llanta obtenidos a partir de la pirólisis del caucho residual y del caucho con tratamiento ácido. El área superficial para el carbón de llanta (CLL) es de 64 m²

g^{-1} , valor acorde al área superficial reportada para este material, donde según la temperatura de pirólisis (425 – 600 °C) esta propiedad puede variar entre 46 a 116 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [24]. El área superficial obtenida para el carbón derivado del caucho tratado con ácido sulfúrico CLL_a (Tabla 2-4) es de 209 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, lo cual concuerda con los valores reportados para este tipo de material, donde según el ácido empleado en la etapa de tratamiento el área superficial del carbón puede variar entre 100 a 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [14]. Adicionalmente, se observa como este carbón presenta un área superficial 3.2 veces mayor respecto al carbón obtenido por pirólisis del caucho sin tratamiento (CLL). Igualmente, el volumen de poro incrementa de 0.034 a 0.114 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ al realizar el tratamiento ácido al caucho de llanta, valores acordes a los reportados en la literatura para estos materiales [50]. La baja porosidad del carbón de llanta (CLL) puede atribuirse a que los compuestos de estireno que conforman el caucho de estireno-butadieno no se descomponen completamente [51], por lo cual al tratar con ácido sulfúrico el material se logra formar moléculas o restos (*moiety*) insaturados que presentan mayor facilidad de carbonización en el proceso de pirólisis, incrementando de esta forma el área superficial y volumen de poro del carbón resultante [26]. Por otro lado, los carbones sintetizados presentan área superficial menor al carbón activado comercial (AC) (Tabla 2-4), siendo el área superficial de este carbón 3 veces mayor al área superficial del carbón de llanta con tratamiento ácido (CLL_a) y cerca de 10 veces mayor al carbón de llanta CLL.

Tabla 2-4: Propiedades texturales de los carbones sintetizados.

| Muestra | Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | Diámetro de poro promedio (nm) |
|--|--|--|-----------------------------------|
| Carbón de llanta (CLL) | 64 | 0.034 | 2.120 |
| Carbón de llanta con tratamiento ácido (CLL_a) | 209 | 0.114 | 2.190 |
| Carbón activado comercial (AC) | 650 | 0.940 | 5.780 |

En la Figura 2-6 se presentan los espectros infrarrojos para el carbón activado comercial y el carbón de llanta CLL_a. Ambos espectros muestran similitud en los picos de absorción. Los picos de absorción alrededor de 1400 – 1600 cm^{-1} , 1700 – 1900 cm^{-1} y 3000 – 3700 cm^{-1} muestran la presencia de compuestos aromáticos (C=C), el grupo carbonilo (C=O) y el grupo hidroxilo (-OH). Lo anterior indica la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón de llanta, los cuales son básicamente los mismos en el carbón activado comercial.

Es de interés notar que el pico de absorción alrededor de 1000 – 1250 cm^{-1} es más intenso en el carbón de llanta, lo cual se debe principalmente a la adición de azufre al realizar el tratamiento ácido, formando en el proceso de pirólisis la especie C=S. La fijación del azufre en la superficie del sólido favorece la reducción de las emisiones de gases contaminantes durante la pirólisis [52].

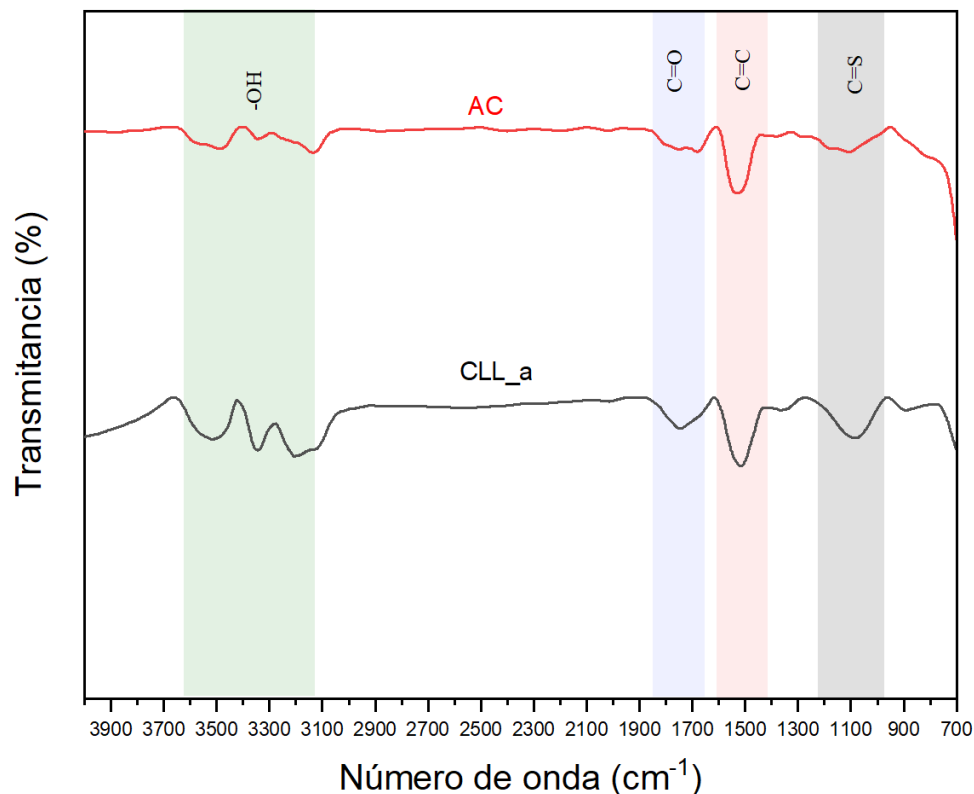


Figura 2-6. Espectro FTIR para el carbón de llanta con tratamiento ácido (CLL_a) y el carbón activado comercial (AC).

2.2.3. Síntesis de la sal precursora de hierro

La síntesis de la sal precursora de hierro a partir del acero residual de llanta se realizó según el procedimiento reportado en la Subsección 2.1.3 [13]. Para ello, 50 g de acero residual se trataron con ácido sulfúrico por 2 horas, obteniendo una solución grisácea que, una vez filtrada (remoción caucho residual), se tornó de color verde-azul. A la solución obtenida se le añadió un agente oxidante (etanol al 97%) para generar la precipitación de la sal precursora (Figura 2-7). Este procedimiento se realizó a tres lotes de acero residual de llanta. El rendimiento másico respecto al acero residual para la sal precursora obtenida fue del $87.13 \pm 2.79\%$, valor cercano al reportado en la literatura para la obtención de sales de hierro a partir de residuos metalúrgicos (rendimiento cercano al 94%) [13].



Figura 2-7. (a) Acero residual de llanta, (b) Sal de hierro obtenida del acero residual de llanta.

La sal de hierro obtenida presenta una tonalidad verde-azul en su estado hidratado y al secarla toma un color blanco. Lo cual permite suponer que corresponde a sulfato de hierro heptahidratado. Adicionalmente, se compararon diferentes propiedades fisicoquímicas de la sal precursora de hierro obtenida en este trabajo (denominada $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{AR}}$) con un sulfato de hierro heptahidratado comercial MERK ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{Merck}}$). Para ello, la sal obtenida y la sal comercial se caracterizaron por contenido de humedad, contenido metálico mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

El estado de hidratación de las sales de hierro se validó empleando la **Ecuación 2-1**, la cual relaciona las moles de agua y las moles de sulfato de hierro presentes en la muestra con el estado de hidratación (X). Para ello, las moles de agua se determinaron por análisis de humedad mediante balanza de humedad, mientras que las moles de sulfato de hierro se determinaron por diferencia de masa. Este procedimiento se realizó a la sal precursora obtenida a partir de tres lotes de acero residual. Los resultados se presentan en la **Tabla 2-5**.

$$X = \frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{mol FeSO}_4} \quad (2-1)$$

Tabla 2-5. Comparación de algunas propiedades fisicoquímicas del sulfato de hierro obtenido en este estudio y sulfato de hierro heptahidratado comercial.

| Parámetro | Sulfato de hierro a partir de acero residual | | | Sulfato de hierro comercial (Merck) |
|---------------------|--|--------|--------|-------------------------------------|
| | Lote 1 | Lote 2 | Lote 3 | |
| Humedad (%) | 45.08 | 43.35 | 44.02 | 44.04 |
| Agua de hidratación | 6.93 | 6.46 | 6.64 | 6.64 |

Los resultados del contenido de humedad muestran que ambos materiales presentan una humedad cercana al 44%. Lo anterior indica una relación molar entre el agua y sulfato de

hierro cercana a 7 (estado heptahidratado) para ambos casos. Adicionalmente, para tener una estimación más cercana del contenido de humedad y realizar una comparación de la estabilidad térmica entre ambos materiales se caracterizaron las sales por análisis termogravimétrico (TGA/DTG) (Figura 2-8)

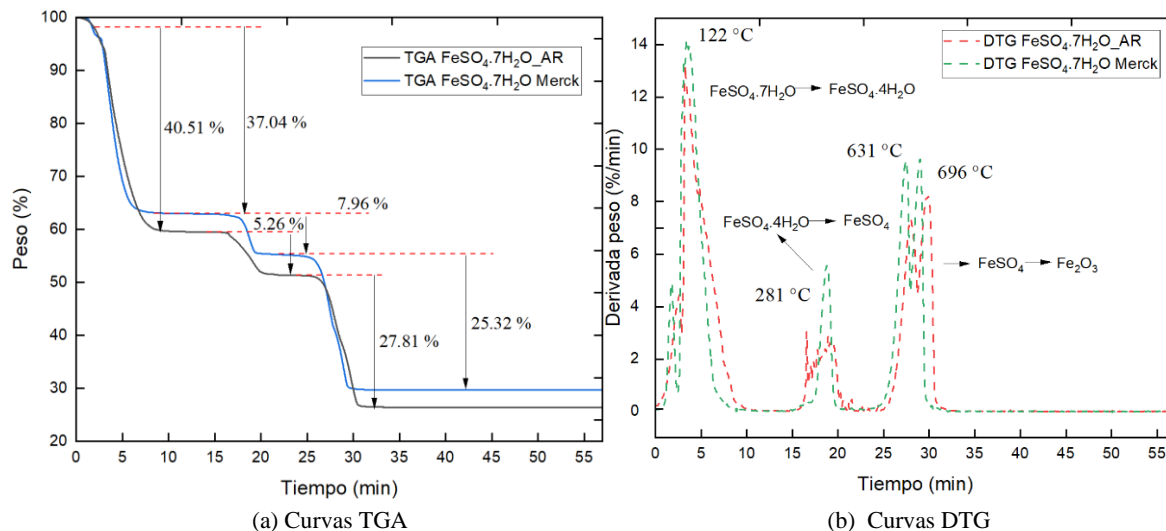


Figura 2-8. (a) Degradación térmica y (b) Curvas DTG para el sulfato de hierro heptahidratado a partir de acero residual (FeSO₄.7H₂O_AR) y sulfato de hierro heptahidratado comercial (FeSO₄.7H₂O_Merck).

En la Figura 2-8 (a) se muestran los porcentajes de pérdida de masa para ambas sales de hierro, evidenciando una pérdida de masa cercana al 40% para la sal de hierro comercial y cercana al 37% para la sal sintetizada en este trabajo. Esta primera pérdida de masa se asocia a la de deshidratación de la sal desde un estado heptahidratado a un segundo estado estable correspondiente al tetrahidratado (FeSO₄.4H₂O). Posteriormente, se genera una segunda pérdida de masa cercana al 5 y 8% para la sal comercial y la sal a partir de acero residual respectivamente. Esta segunda etapa de pérdida de masa se asocia a la deshidratación completa del material, por lo cual, la pérdida total de humedad o el contenido de humedad presente en estas sales corresponde al 45% aproximadamente. Contenido de humedad que puede ser asociado a un estado heptahidratado para ambas sales según la Ecuación 2-1.

Por otro lado, a través del análisis DTG (Figura 2-8 (b)) es posible asociar las pérdidas de masa con la degradación térmica del material. Información complementaria que ayuda a confirmar lo dicho anteriormente. Como se observa en la figura, la primera etapa de pérdida de masa se genera a los 122 °C, donde la sal pasa de un estado heptahidratado a tetrahidratado. La segunda etapa de pérdida de masa se genera cerca a los 280 °C, donde la sal se deshidrata completamente. Finalmente, entre 630 y 690 °C la sal se degrada completamente formando óxido de hierro (III) [53].

Adicionalmente, la sal de hierro obtenida en este estudio y la sal comercial fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). En la **Figura 2-9** se presentan los espectros infrarrojos para ambas sales en su estado hidratado y seco. Ambas sales presentan bandas características entre $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$, $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ y $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los grupos S-O, SO_4^{2-} , H_3O^+ y -OH respectivamente tanto en su estado hidratado como deshidratado, confirmando nuevamente que la sal obtenida corresponde a sulfato de hierro heptahidratado.

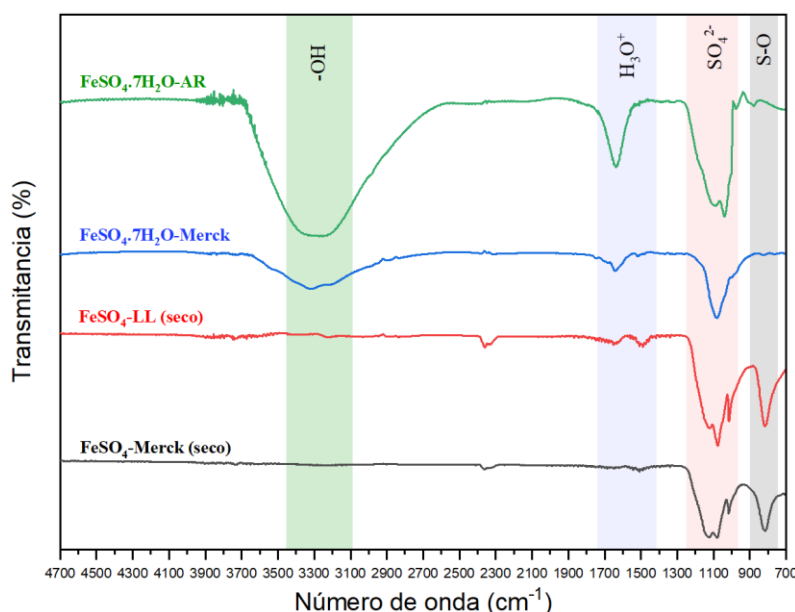


Figura 2-9. Espectros ATR-FTIR para la sal de hierro a partir de acero residual de llanta ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{AR}}$) y sulfato de hierro comercial ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{Merck}}$).

Por otro lado, para reconocer las impurezas que tiene la sal precursora obtenida en el presente estudio respecto a la sal comercial, se analizaron ambos materiales por espectroscopía de absorción atómica. Para ambas sales se analizaron los siguientes metales: Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Mo, Na, Ni y Zn. Estos metales fueron seleccionados debido a que componen el acero residual de llanta, además de posibles impurezas que pueden estar presentes en el caucho de llanta al momento de realizar el proceso de disolución ácida. En la **Tabla 2-6** se presenta el contenido metálico para el sulfato de hierro comercial y el sulfato de hierro obtenido del acero residual de llanta.

Tabla 2-6. Contenido metálico presente en el sulfato de hierro.

| Material | Elemento (%) | | | | | | | | | |
|--|--------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Ca | Cr | Cu | Fe | Mn | Mg | Mo | Na | Ni | Zn |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{AR}}$ | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 20.023 | 0.017 | 0.000 | 0.323 | 0.000 | 0.395 | 0.392 |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{Merck}}$ | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 19.850 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.006 |

Como se muestra en la [Tabla 2-6](#), tanto la sal comercial como la sal sintetizada no presentan contenido de Ca, Cr y Mg, por otro lado, únicamente el sulfato de hierro a partir del acero residual presenta en su composición alrededor de 0.017, 0.323, 0.395 y 0.392% de Mn, Mo, Ni y Zn respectivamente. Estos metales se relacionan con la composición del acero de llanta, el cual al ser empleado como materia prima puede incluir distintas impurezas en la sal producida, por otro lado los anteriores metales no se presentan en la composición de la sal comercial debido a que esta es normalmente obtenida como subproducto de la producción de óxido de titanio a partir de la ilmenita (FeTiO_3) [53]. Finalmente, se logra observar cómo ambas sales tienen un contenido de Fe cercano al 20%, porcentaje de hierro normal en los sulfatos de hierro [54].

Finalmente, en la [Figura 2-10](#) se presenta el difractograma de rayos X (XRD) para el sulfato de hierro sintetizado. El difractograma para este compuesto presenta los planos (102), (111) y (311) correspondientes a la fase cristalina monoclinica, indicando la presencia de minerales como la melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), confirmando que la sal obtenida corresponde a sulfato de hierro [55, 56].

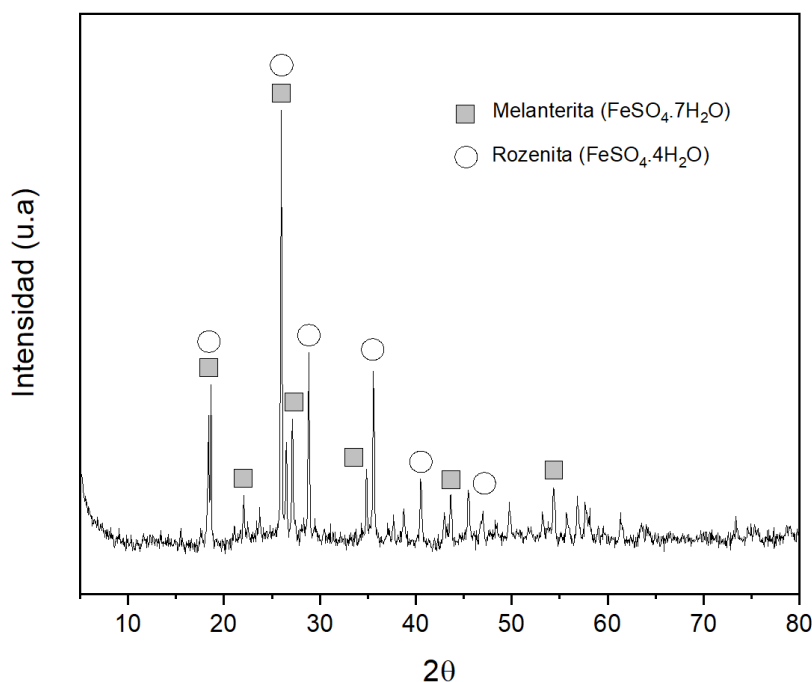


Figura 2-10. Patrón de difracción de rayos X (XRD) para la sal de hierro sintetizada.

Capítulo 3

Síntesis y caracterización de los catalizadores basados en Fe

3.1. Sección experimental

3.1.1. Síntesis de materiales Fe/CLL_a

El proceso de deposición de hierro en el carbón pirolítico de llanta (CLL_a), se llevó a cabo por el método de impregnación húmeda, debido a ser el procedimiento típicamente empleado en la síntesis de catalizadores para el proceso Fischer-Tropsch (Sección 1.2.3.) [31]. Para la síntesis de los catalizadores se siguieron las recomendaciones de Hood y colaboradores [11] según el análisis del estado del arte realizado. Inicialmente, se secó el sulfato de hierro heptahidratado obtenido como se describe en la Subsección 2.1.2. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{AR}}$) a 100 °C por 2 h para obtener la sal deshidratada ($\text{FeSO}_4_{\text{AR}}$), y el CLL_a a 100 °C por 4 h para garantizar las condiciones de análisis (Sección 2.1.2.). Para la impregnación húmeda, 2.7, 8.2 y 13.6 wt.% $\text{FeSO}_4_{\text{LL}}$, correspondiente a una carga de hierro de 1, 3 y 5%, respectivamente, se mezcló en un mortero con el carbón de llanta por 5 min. Luego se adicionó agua desionizada (5.00 mL de agua desionizada por cada 1.0 g de soporte carbonoso) y la mezcla se agitó vigorosamente (1000 rpm) por 2 horas. Posteriormente, la mezcla se agitó (120 rpm) por 12 h, y luego se removió el agua por evaporación térmica a 100 °C por 5 h. Por último, los materiales se calcinaron bajo flujo de N_2 (20 mL/min) en un reactor tubular con horno

vertical. Para ello, los catalizadores se llevaron desde temperatura ambiente hasta 450 °C a 2 °C/min manteniendo esta temperatura por 3 h. Los materiales obtenidos se nombraron α -Fe/CLL_a, donde α corresponde a la carga de hierro (1, 3 y 5%). En la **Figura 3-1** se esquematiza el procedimiento.

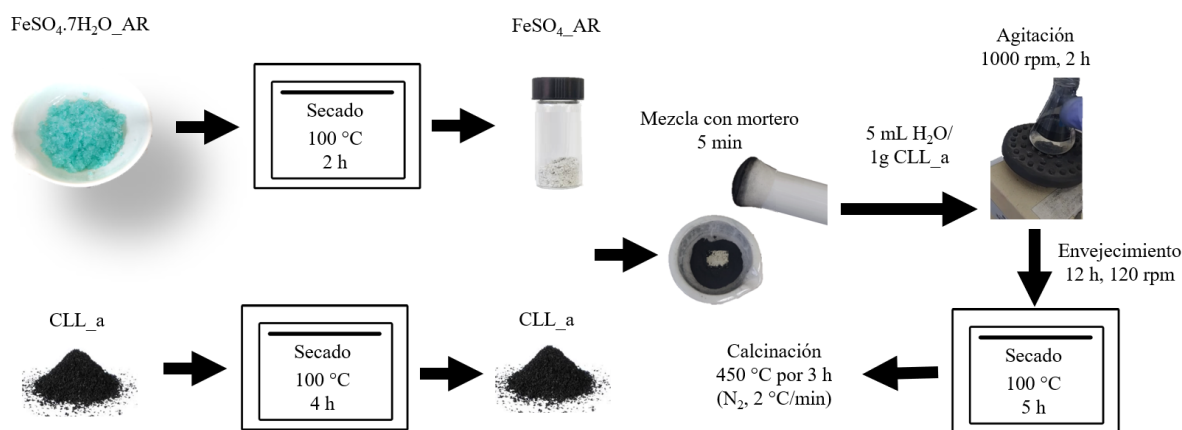


Figura 3-1. Esquema general para la síntesis del catalizador Fe/CLL_a.

3.1.2. Síntesis de materiales Fe/AC

Los catalizadores basados en hierro elaborados a partir de materia prima comercial se sintetizaron siguiendo el procedimiento reportado en la Subsección 3.1.1 [11]. Para ello, se empleó sulfato de hierro heptahidratado marca Merck ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ _Merck) como sal precursora y carbón activado tipo DARCO 20 x 40 producido por Norit (Norit Americas Inc.) (AC) como soporte carbonoso.

3.1.3. Evaluación de los catalizadores basados en hierro en la síntesis Fischer-Tropsch

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo (acero inoxidable 316 OD $\frac{1}{2}$ ", 45 cm de largo) equipado con un horno vertical con control de temperatura. El reactor cuenta con entrada para diferentes tipos de gases; hidrógeno, nitrógeno y gas de síntesis o mezcla de reacción ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$, 45/45/10), los cuales se ingresaron por la parte superior del reactor. Para cada uno de los gases se contó con controladores de flujo másico, además a la salida del reactor se acoplaron dos trampas de recolección (trampa caliente a 150 °C para la recolección de hidrocarburos de alto peso molecular, trampa fría a -5 °C para la recolección de oxigenados), una ampolla para muestreo de gases de 125 mL, y un medidor de flujo para la medición de los gases a la salida del reactor (**Figura 3-2**).

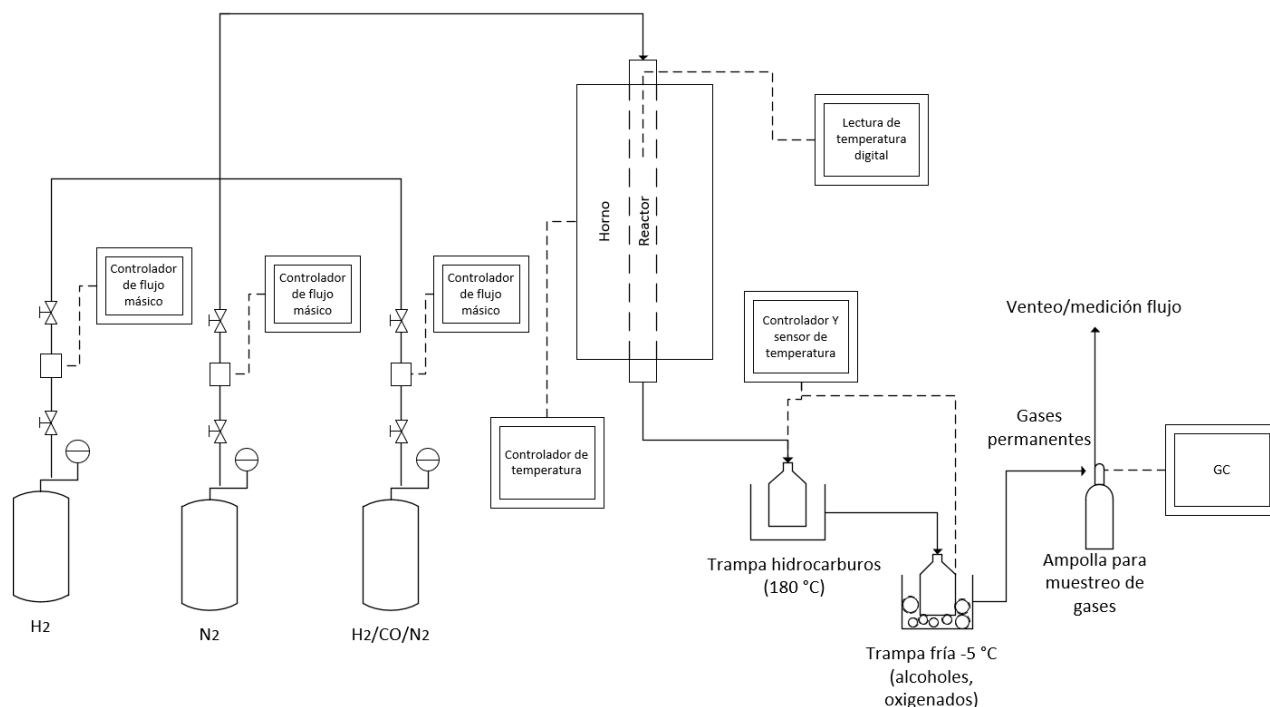


Figura 3-2. Esquema del montaje experimental para la síntesis Fischer-Tropsch.

Las condiciones de reacción se establecieron según el análisis del estado del arte, siguiendo los parámetros típicos de reacción establecidos por Luk Y colaboradores [31]. Para cada corrida experimental, el catalizador (1000 mg) previamente tamizado (pasante malla ASTM 170 - 90 μm) y calcinado se diluyó en 1 g de arena de cuarzo para minimizar los gradientes de temperatura y posteriormente se ingresó al reactor. Cada reacción se llevó a cabo por 9 horas. Los materiales fueron reducidos *in-situ* a 260 $^{\circ}\text{C}$ (2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y 1 atm por 3 horas en flujo de 40 mL/min H_2 diluido (10% H_2/N_2). Pasado el tiempo de reducción, el gas de síntesis ($\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$, $\text{GSHV} = 2400 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$) se ingresó al reactor y la temperatura se incrementó hasta 275 $^{\circ}\text{C}$ (1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y se mantuvo por 9 horas. El momento cuando el reactor alcanzó la temperatura deseada se tomó como el tiempo de inicio. Debido a que esta investigación es una exploración preliminar para verificar si los materiales sintetizados son activos para la síntesis de alcohóles de cadena larga en el proceso Fischer-Tropsch, no se incluyen estudios sobre la evaluación de las mejores condiciones de reacción.

Los gases de salida se analizaron con un cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-2014 con una columna capilar Rt-Q-BOND PLOT (30 m, 0.32 mm ID, 10 μm) acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD). Los productos líquidos orgánicos y la fase acuosa se analizaron off-line empleado el equipo y columna descritos anteriormente acoplados a un detector de ionización de llama (FID) [5]. En la [Tabla 3-1](#) se describe el método analítico empleado.

Tabla 3-1: Método analítico para el análisis de líquidos y gases.

| | | |
|-----------------|--|---|
| Columna | Rt-Q-BOND PLOT (30 m, 0.32 mm ID, 10 μ m) | |
| Inyección | Inyección manual (Split 10:1) Temperatura: 200 °C | 1 μ L (Split 10:1) Temperatura: 200 °C |
| Horno | 40 °C (mantener por 10 min) | 100 °C (mantener por 1 min) 250 °C (2 °C/min, mantener por 14 min) |
| Gas de arrastre | He, flujo constante 3.0 mL/min | N ₂ , flujo constante 2.64 mL/min |
| Detector | TCD @ 200 °C, 140 mA | FID @ 260 °C |
| Equipo | SHIMADZU GC-2014 | |

La conversión molar de CO, distribución másica en la fase líquida y selectividad hacia alcoholes se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones [57]:

$$X_{CO}(\%) = \frac{F_{CO,in} - F_{CO,out}}{F_{CO,in}} \times 100 \quad (3-1)$$

$$Distribución\ másica(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100 \quad (3-2)$$

$$S_{C_i}(\%) = \frac{n_i \times C_i}{n_{CO, reaccionan}} \times 100 \quad (3-3)$$

Donde, F_{CO} , es el flujo molar de CO, m_i es el peso del producto i , n_i son las moles del compuesto i , X_{CO} es la conversión de CO, S_i es la selectividad del compuesto i y C_i corresponde a los átomos de carbono del producto i . La cuantificación de los reactivos y productos se llevó a cabo con curvas de calibración empelando el método de normalización de áreas.

3.2. Resultados de los materiales sintetizados

3.2.1. Síntesis y caracterización catalizadores basados en hierro

En la **Figura 3-3** se presentan los patrones de difracción de rayos X para la sal precursora, el soporte carbonoso y el catalizador con mayor carga de hierro (5% Fe/CLL_a). El catalizador de hierro al igual que el soporte carbonoso presentan su pico de difracción principal en $2\theta = 25^\circ$, donde el pico de difracción entre $2\theta = 20 - 30^\circ$ se atribuye al plano cristalino (002) y el pico de difracción más débil ubicado entre $2\theta = 40 - 45^\circ$ se atribuye al (101), ambos planos correspondientes al carbón grafitico amorfo [58, 59]. Adicionalmente, se observa como al cargar el Fe en el carbón derivado de llanta los planos (002) y (101) correspondientes al carbón grafitico amorfo no desaparecen, indicando una distribución uniforme de la fase activa en el soporte [11]. Por otro lado, se observan picos de difracción para el soporte y catalizador en $2\theta = 26.8, 47.0$ y 60.1° , correspondientes al sulfuro de zinc (ZnS), sugieren la sulfonación del óxido de zinc (ZnO) durante la pirólisis del caucho de llanta. Resultados similares se reportaron por Zhou y colaboradores [25], quienes obtuvieron un material

catalítico a partir de la pirólisis de caucho tratado con ácido clorhídrico, concluyendo que la especie ZnS es activa en la formación de cadenas largas en combustibles líquidos.

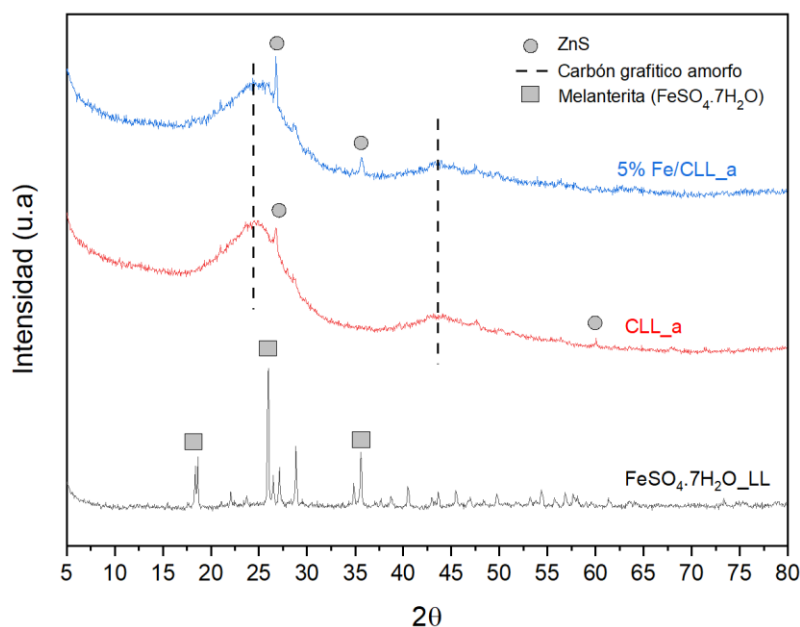


Figura 3-3. Patrones de Difracción de Rayos X para el sulfato de hierro a partir de acero residual ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), carbón de llanta con tratamiento ácido (CLL_a) y catalizador 5% Fe/CLL_a.

Los análisis TGA de los catalizadores (**Figura 3-4**) indican un incremento en el peso residual del material al aumentar la temperatura ($> 800^\circ\text{C}$), lo cual es consistente con el aumento en la carga de sulfato de hierro adicionado al soporte carbonoso, sugiriendo una correcta impregnación del componente activo en los catalizadores.

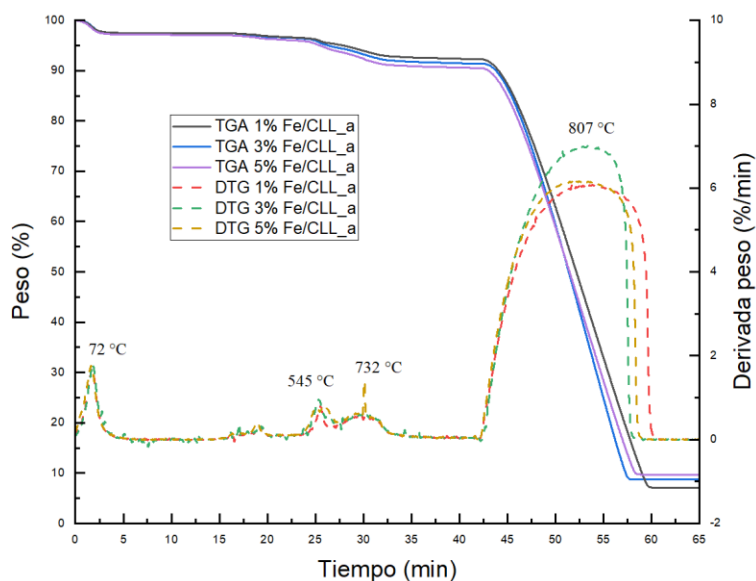


Figura 3-4. Perdida de peso respecto al tiempo para los catalizadores 1, 3 y 5% Fe/CLL_a.

Con el objetivo de confirmar el contenido metálico en los catalizadores, se procedió a analizar estos materiales por espectroscopía de absorción atómica (Tabla 3-2). El análisis confirmó la presencia de metales como el Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si y Zn, además, se observó un incremento progresivo del contenido de Cu, Fe, Mn, Ni y Zn. Los anteriores metales se encuentran presentes en la sal de hierro sintetizada según la caracterización realizada en la Subsección 2.2.3 (Tabla 2-6), lo cual concuerda con el aumento en la carga de sulfato de hierro adicionado en el soporte según el respectivo catalizador.

Tabla 3-2: Contenido metálico en soporte carbonoso y catalizadores sintetizados.

| Material | Elemento (%) | | | | | | |
|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Si | Zn |
| CLL_a | 0.041 | 0.031 | 0.283 | 0.001 | 0.063 | 2.689 | 0.362 |
| 1%Fe/CLL_a | 0.032 | 0.037 | 1.212 | 0.002 | 0.067 | 1.188 | 0.335 |
| 3%Fe/CLL_a | 0.016 | 0.041 | 3.141 | 0.004 | 0.066 | 1.526 | 0.378 |
| 5%Fe/CLL_a | 0.008 | 0.101 | 4.936 | 0.013 | 0.085 | 1.737 | 0.490 |

Adicionalmente, se evidencia como el porcentaje de hierro presente en los catalizadores es cercano a la carga de hierro teórica (1, 3 y 5% Fe). En la Tabla 3-3 se presenta la comparación entre la carga teórica y experimental de Fe en los catalizadores sintetizados. Los porcentajes de error para los catalizadores 3 y 5% Fe son menores al 5% respecto a la carga teórica, por otro lado el catalizador 1% Fe/CLL_a presenta una desviación por encima de la carga teórica del 21.2%. La diferencia entre la carga teórica y experimental puede atribuirse a que el soporte carbonoso presenta un contenido de Fe de 0.283%, el cual no se tuvo en cuenta para la impregnación del sulfato de hierro.

Tabla 3-3: Contenido metálico en catalizadores sintetizados.

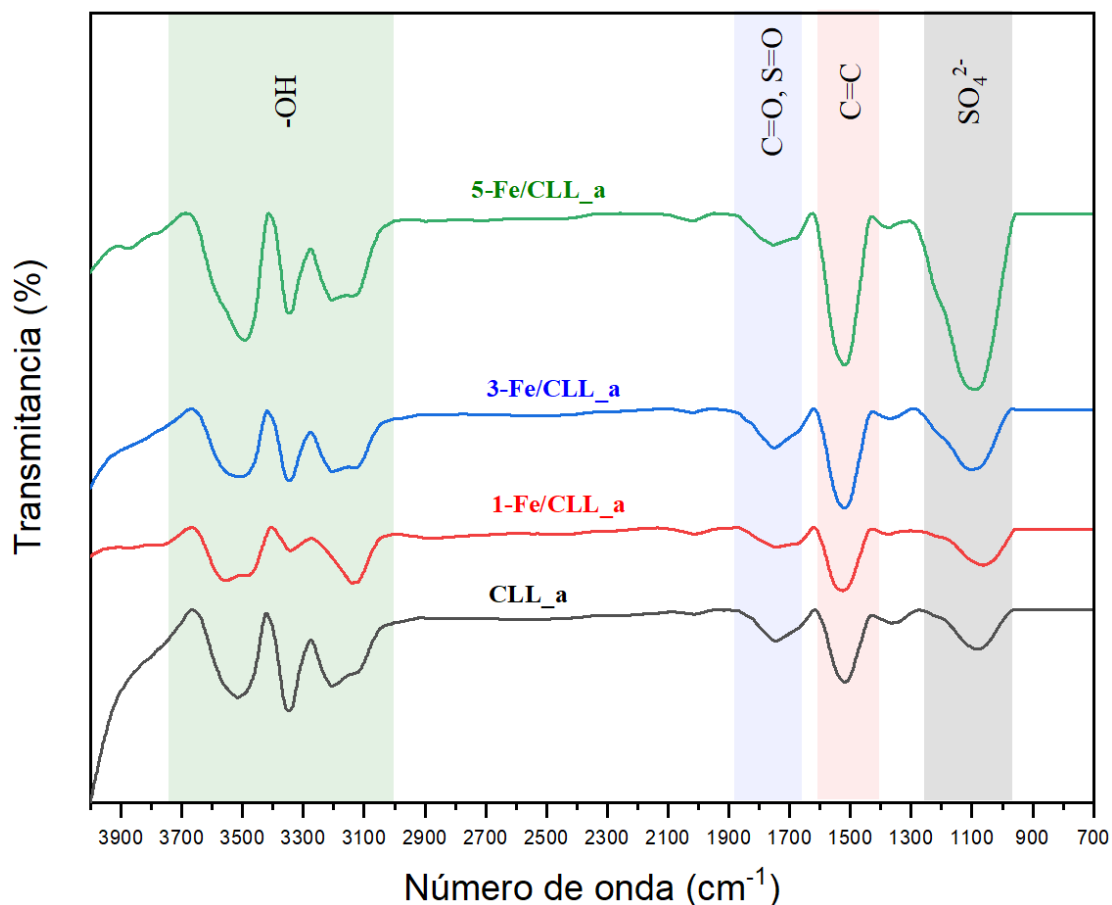
| Material | % Fe teórico | % Fe absorción | % Error |
|------------|--------------|----------------|---------|
| 1%Fe/CLL_a | 1.000 | 1.212 | 21.243 |
| 3%Fe/CLL_a | 3.000 | 3.141 | 4.700 |
| 5%Fe/CLL_a | 5.000 | 4.936 | 1.275 |

En la Tabla 3-4 se presentan las propiedades texturales para el soporte carbonoso (CLL_a) y los catalizadores de hierro sintetizados. Se observa como el volumen de poro y área superficial de los materiales sintetizados disminuye a medida que se incrementa la carga de sal precursora impregnada, lo cual sugiere que el componente activo rellena los poros del soporte carbonoso.

Tabla 3-4: Propiedades texturales del carbón de llanta y catalizadores Fe/CLL_a.

| Muestra | Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Volumen de poro BJH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | Diámetro de poro promedio (nm) |
|--|--|--|-----------------------------------|
| Carbón de llanta con tratamiento ácido (CLL_a) | 209 | 0.114 | 2.190 |
| 1% Fe/CLL_a | 205 | 0.112 | 2.184 |
| 3% Fe/CLL_a | 158 | 0.086 | 2.181 |
| 5% Fe/CLL_a | 131 | 0.072 | 2.177 |

Para evaluar la presencia de grupos superficiales en el soporte carbonoso y los catalizadores sintetizados, se analizaron estos materiales mediante espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Se logra evidenciar como a medida que se aumenta la carga de sal precursora en el soporte se genera un incremento en la intensidad de las bandas de absorción (Figura 3-5), observándose un incremento alrededor de $950 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, $1700 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ y $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, lo cual indica la fijación de azufre en la superficie y la presencia del grupo carbonilo (C=O) y el grupo hidroxilo (OH), estos dos últimos correspondientes a la presencia de ácido carboxílico en la superficie [11].

**Figura 3-5.** Espectro FTIR para el carbón de llanta con tratamiento ácido (CLL_a) y los catalizadores Fe/CLL_a.

Adicionalmente, se sintetizó un catalizador con carga de 5 wt% Fe empleando materiales disponibles a nivel comercial para evaluar posteriormente este material en la síntesis de alcoholes de cadena larga. En la **Figura 3-6** se presentan los patrones de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado con materiales comerciales (5% Fe/AC). Se observan picos de difracción muy intensos en el catalizador en $2\theta = 26$ y 55° correspondientes al plano (002) y (004) del carbón grafítico respectivamente [60], además, se presenta un pico de difracción de menor intensidad entre $2\theta = 10$ y 25 , respectivo al carburo de Hägg (Fe_5C_2), especie que presentan actividad en la reacción de Fischer-Tropsch [24].

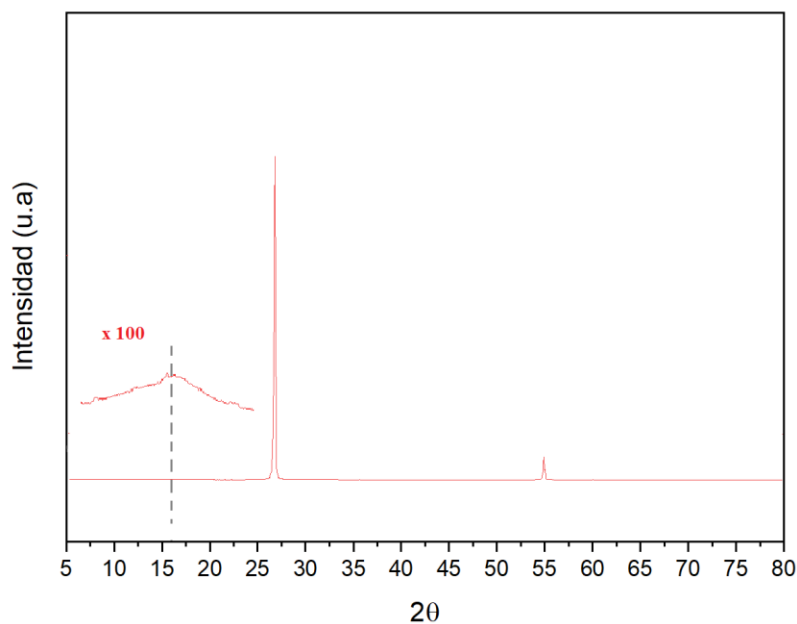


Figura 3-6. Patrones de Difracción de Rayos X para el catalizador 5% Fe/AC.

Del análisis de contenido metálico del catalizador comercial por absorción atómica (**Tabla 3-5**) se logró comprobar una correcta impregnación del componente activo en el carbón activado, siendo el porcentaje de hierro presente en este material del 4.57%, además se detectaron trazas de otros metales como el Cu, Ni y Zn.

Tabla 3-5: Propiedades texturales del catalizador Fe/AC.

| Material | Cu | Fe | Ni | Zn |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 5% Fe/AC | 0.005 | 4.570 | 0.002 | 0.008 |

3.2.1. Evaluación de los catalizadores en la síntesis Fischer-Tropsch

El catalizador 5% Fe/CLL_a alcanzó una conversión de CO cercana al 61.8% en 9 horas, mientras que los catalizadores 1% Fe/CLL_a y 3% Fe/CLL_a alcanzaron conversiones de

CO cercanas al 32.9% y 49.2% respectivamente en este mismo periodo de tiempo (Figura 3-7). El catalizador 5% Fe/AC alcanzó una conversión de CO del 59.1%, cercana a la conversión obtenida con el catalizador 5% Fe/CLL_a (Figura 3-7), valores acordes a los reportes en la literatura, donde la conversión de CO sobre catalizadores basados en Fe varía entre 15 a 80% según las condiciones de proceso [5, 58]. Igualmente se observa como al aumentar la carga de hierro en los catalizadores soportados sobre el carbón derivado de llanta aumenta la conversión del CO, donde los catalizadores sintetizados presentan un incremento progresivo en la conversión de CO las primeras 2 horas, sin embargo se observa posteriormente un decaimiento en la conversión, posiblemente asociado a fenómenos de desactivación en los catalizadores por la deposición de carbono en la superficie del material, lo cual puede conllevar a la formación de la especie cementita (Fe_3C) que no es activa en la síntesis Fischer-Tropsch [43].

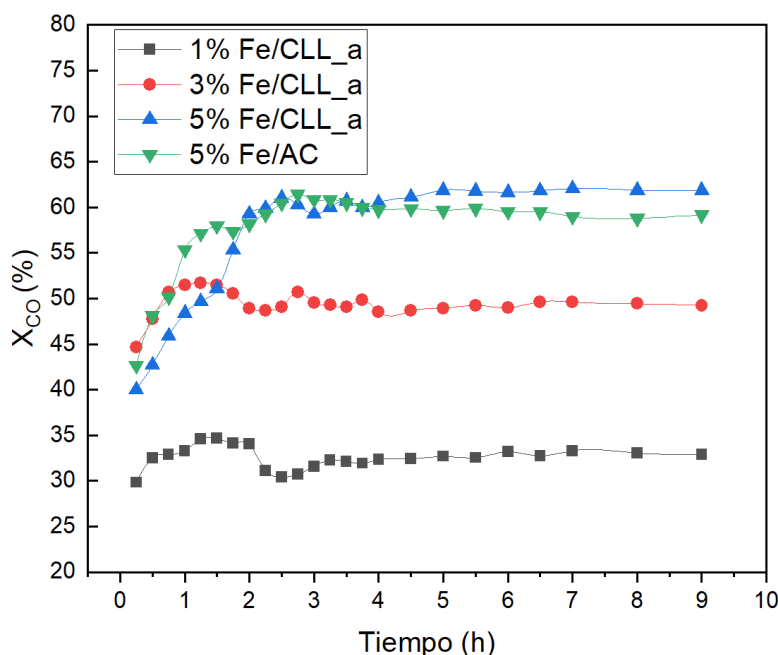


Figura 3-7. Conversión CO sobre catalizadores Fe/CLL_a y Fe/AC ($\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$, $\text{GSHV} = 2400 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la Tabla 3-6 se muestran los resultados de la conversión para el CO y la selectividad hacia los productos líquidos. Tanto los productos líquidos y gaseosos fueron analizados por cromatografía de gases; sin embargo se reporta únicamente la selectividad hacia la fracción líquida ya que es la fase en la cual se encuentran los productos de interés (alcoholes de cadena larga). La selectividad hacia alcoholes de cadena larga es mayor en el catalizador 5% Fe/CLL_a respecto al catalizador comercial, con valores de 17.62 y 0.70%, respectivamente (Tabla 3-6), esto puede atribuirse a la presencia de metales como el Cu, Zn y Mn en el catalizador de llanta (Tabla 3-2), los cuales mejoran la conversión de CO y selectividad hacia alcoholes, al igual de inhibir la formación de CO_2 , compuesto que aumenta el rendimiento

hacia hidrocarburos [51]. De igual forma, la alta actividad de los catalizadores sintetizados puede asociarse a las especies de carbón absorbidas en el material, pues de acuerdo a reportes en la literatura la presencia de ácidos carboxílicos en la superficie, lo cual se corroboró en el espectro IR del catalizador, presentan alta reactividad con el hidrógeno cuando se emplean catalizadores basados en Fe [32], lo cual puede llevar a favorecer la actividad catalítica en la síntesis Fischer-Tropsch.

Tabla 3-6: Conversión y distribución de la fase líquida en el proceso Fischer-Tropsch.

| Material | X_{CO} (%) | Selectividad alcoholes (%) | | | Distribución fase líquida (wt.%) | | | |
|-------------|--------------|----------------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|
| | | MeOH | C ₂₋₅ OH | C ₆₊ OH | MeOH | C ₂₋₅ OH | C ₆₊ OH | C ₅₊ |
| 1 %Fe/CLL_a | 32.90 | 5.625 | 0.014 | 0.000 | 56.089 | 0.153 | 0.000 | 43.758 |
| 3 %Fe/CLL_a | 49.26 | 0.743 | 2.421 | 0.000 | 34.413 | 26.533 | 0.000 | 39.054 |
| 5 %Fe/CLL_a | 61.87 | 0.000 | 17.622 | 0.000 | 0.002 | 80.182 | 0.000 | 19.816 |
| 5 %Fe/AC | 59.17 | 3.330 | 0.701 | 0.000 | 29.345 | 3.771 | 0.000 | 66.884 |

Condiciones de reacción: $H_2:CO = 1:1$, $GSHV = 2400 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$

MeOH: Metanol

En la **Figura 3-8** se muestran los cromatogramas de la fase líquida obtenida con los catalizadores sintetizados. Se observa como al aumentar gradualmente la carga de hierro en los catalizadores se evidencian picos respectivos a alcoholes de cadena larga, los cuales son atribuidos a tiempos de retención mayores a 3 min. De igual forma, se observa la disminución del pico respectivo al metanol (tiempo de retención: 1.75 min) al incrementar la carga de Fe en los catalizadores, indicando mayor selectividad hacia alcoholes de cadena larga.

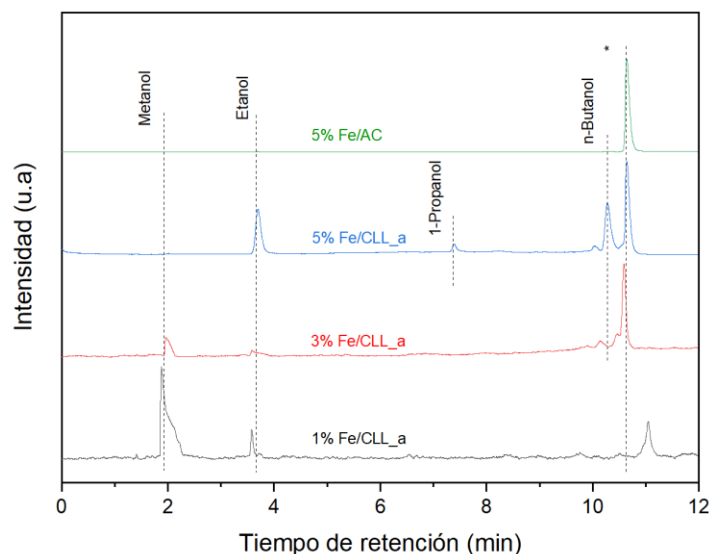


Figura 3-8. Cromatogramas fase líquida para catalizadores Fe/CLL_a y Fe/AC ($H_2:CO = 1$, $GSHV = 2400 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$).

Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron catalizadores basados en hierro, empleando como materia prima caucho y acero provenientes de llantas residuales, que presentan actividad en la síntesis Fischer-Tropsch hacia alcoholes de cadena larga. Se confirmó que al tratar con ácido sulfúrico el caucho residual se obtiene un carbón con mayor área superficial y volumen de poro respecto al carbón obtenido tradicionalmente en el proceso de pirólisis de este material. Igualmente, se logró obtener una sal precursora de hierro a partir del acero residual, la cual presentó propiedades fisicoquímicas similares al sulfato de hierro heptahidratado comercial. Adicionalmente, el proceso de síntesis de carbón de llanta y sal precursora se llevó a cabo con distintos lotes de materia prima obteniendo rendimientos similares para cada lote, lo cual permite concluir que la metodología de síntesis empleada es reproducible, siempre y cuando los materiales empleados presenten propiedades fisicoquímicas similares a las materias primas utilizadas en la presente investigación.

La preparación de los catalizadores a partir de llanta residual se logró mediante una estrategia relativamente sencilla como lo es el método de impregnación húmeda, obteniendo catalizadores activos para la obtención de alcoholes de cadena larga en la reacción Fischer-Tropsch. Se evidenció como la carga de hierro afecta la selectividad hacia alcoholes de cadena larga, obteniendo mayor selectividad hacia estos compuestos a medida que se incrementa la cantidad de hierro depositado. Por otro lado, se observó que durante la reacción de Fischer-Tropsch aparentemente se presentan fenómenos de desactivación en los catalizadores sintetizados, lo cual fue atribuido a la formación de la especie Fe_3C (cementita). No obstante, puede ser interesante realizar investigaciones en las cuales se analice este fenómeno en mayor detalle.

Se demostró que la metodología propuesta permite la elaboración de catalizadores de hierro activos en la síntesis Fischer-Tropsch empleando llantas residuales. Además, del análisis de espectro infrarrojo de los materiales sintetizados se logró evidenciar como al realizar el proceso de pirólisis del caucho tratado con ácido y la impregnación de la fase activa aumenta el contenido de azufre en el material, indicando la fijación de este compuesto en la superficie del soporte, lo cual significa la disminución de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.

Adicionalmente, se presentó una alternativa de reutilización del acero y caucho de llanta, los cuales generalmente son acumulados en los vertederos, generando la disminución de vida útil de estos mismos. Por lo cual, la metodología presentada en este trabajo genera una alternativa de reutilización de este residuo, logrando un impacto positivo en el contexto

social, científico y económico del país, contribuyendo con pertinencia científica, tecnológica y social a la solución de problemas relacionados con la contaminación de residuos sólidos peligrosos, además de ofrecer alternativas económicas, ambientalmente amigables y apropiadas que permitan a las empresas del sector industrial la producción de materiales carbonosos y catalizadores de hierro.

Recomendaciones y trabajo futuro

- Caracterizar las especies presentes en los catalizadores sintetizados después de la reacción para conocer que etapas de proceso son requeridas para reutilizar estos materiales, además de identificar las especies que se forman en la reacción y promueven la desactivación de los catalizadores. Para ello, se recomienda analizar los materiales por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X antes y después del proceso y analizar los materiales una vez finalizada la reacción por difracción de rayos X.
- Estudiar con mayor detalle las pruebas de actividad catalítica para poder determinar la selectividad hacia cada compuesto tanto en fase líquida como gaseosa, además, de obtener información relevante para calcular parámetros relacionados a la actividad catalítica de los materiales. Lo anterior permitirá identificar compuestos de interés que puedan tener aplicaciones en la industria nacional.
- Dado que la presente investigación se orienta en explorar si los materiales sintetizados presentan actividad en la síntesis de alcoholes de cadena larga mediante el proceso Fischer-Tropsch se emplean condiciones típicas de reacción. Por lo cual se sugiere realizar un diseño de experimentos variando la carga del catalizador, temperatura del proceso, flujo de gas de síntesis, relación de la mezcla de gas de síntesis y presión en el sistema para evaluar las mejores condiciones de reacción, lo cual permitirá orientar el proceso hacia la obtención de los productos deseados.
- Evaluar la pertinencia ambiental del sistema y los impactos ambientales generados en el proceso de preparación de catalizadores a partir de llantas residuales y posterior síntesis de alcoholes de cadena larga a partir de un análisis de ciclo de vida.

Bibliografía

- [1] Zhao, Z., Lu, W., Zhu, H., Dong, W., Lyu, Y., Liu, T., and Ding, Y. “Tuning the Fischer–Tropsch reaction over $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{La}/\text{AC}$ catalysts toward alcohols: Effects of La promotion”. *Journal of Catalysis*, 361, 156–167, 2018, doi:10.1016/j.jcat.2018.02.008
- [2] Santos, R. G. dos, and Alencar, A. C. “Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.07.133
- [3] Nielsen, M., Moss, A., Bjørnlund, A. S., Liu, X., Knop-Gericke, A. K.-G., Klyushin, A. Y., and Hansen, T. “Reduction and Carburization of Iron Oxides for Fischer-Tropsch Synthesis”. *Microscopy and Microanalysis*, 1–3, 2020, doi:10.1017/s1431927620015470
- [4] L. Davidson A., K. Gibson E., Cibin G., Hendrik van Rensburg, F. Parker S., B. Webb P., y Lennon D. “The application of inelastic neutron scattering to investigate iron-based fischer-tropsch to olefins catalysis”. *Journal of Catalysis*, 2020, 392:197–208. ISSN 0021-9517.
- [5] Ding, M., Qiu, M., Wang, T., Ma, L., Wu, C., and Liu, J. “Effect of iron promoter on structure and performance of CuMnZnO catalyst for higher alcohols synthesis”. *Applied Energy*, 97, 543–547, 2012, doi:10.1016/j.apenergy.2011.11.083
- [6] Ghogia, A. C., Nzihou, A., Serp, P., Soulantica, K., and Minh, D. P. “Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer-Tropsch synthesis: a review”. *Applied Catalysis A: General*, 117906, 2020, doi:10.1016/j.apcata.2020.117906
- [7] Zhao, J., Zong, Z., Wang, T., Liu, T., and Wei, X. “Synthesis of light hydrocarbons over Fe/AC catalysts”. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22(2), 209–212, 2012, doi:10.1016/j.ijmst.2011.08.011
- [8] Chen, Q., Liu, G., Ding, S., Chanmiya Sheikh, M., Long, D., Yoneyama, Y., and Tsubaki, N. “Design of ultra-active iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts over spherical mesoporous carbon with developed porosity”. *Chemical Engineering Journal*, 334, 714–724, 2018, doi:10.1016/j.cej.2017.10.093

- [9] Méndez, C. I., and Ancheyta, J. “Kinetic models for Fischer-Tropsch synthesis for the production of clean fuels”. *Catalysis Today*, 353, 3–16, 2020, doi:10.1016/j.cattod.2020.02.012
- [10] Luo, M., Li, S., Di, Z., Yang, Z., Chou, W., and Shi, B. “Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Nitric Acid Pretreatment on Graphene-supported Cobalt Catalyst”. *Applied Catalysis A: General*, 117608, 2020, doi:10.1016/j.apcata.2020.117608
- [11] Hood, Z. D., Adhikari, S. P., Evans, S. F., Wang, H., Li, Y., Naskar, A. K., and Paranthaman, M. P. “Tire-derived carbon for catalytic preparation of biofuels from feedstocks containing free fatty acids”. *Carbon Resources Conversion*, 2018, doi:10.1016/j.crcon.2018.07.007
- [12] Valerie L. Shulman. “Chapter 26 - tire recycling”. In Trevor M. Letcher and Daniel A. Vallero, editors, *Waste (Second Edition)*, pages 489– 515, 2019, Academic Press, second edition. ISBN 978-0-12-8150603.
- [13] Rodríguez Amado J. R. y Lafourcade Prada A. “Obtención de sulfato de hierro (ii) heptahidratado con calidad farmacéutica a partir de residuales metálicos de la industria mecánica”. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*. 2005, ISSN 1015-8553.
- [14] Chaichana, E., Wiwatthanodom, W., and Jongsomjit, B. “Carbon-Based Catalyst from Pyrolysis of Waste Tire for Catalytic Ethanol Dehydration to Ethylene and Diethyl Ether”. *International Journal of Chemical Engineering*, 2019, 1–10, 2019, doi:10.1155/2019/4102646
- [15] Zhang, X., Li, Y., Li, G., and Hu, C. “Preparation of Fe/activated carbon directly from rice husk pyrolytic carbon and its application in catalytic hydroxylation of phenol”. *RSC Advances*, 5(7), 4984–4992, 2015, doi:10.1039/c4ra13248c
- [16] Junqing, X., Jiaxue, Y., Jianglin, X., Chenliang, S., Wenzhi, H., Juwen, H., and Guangming, L. “High-value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis”. *Science of The Total Environment*, 140235, 2020, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140235
- [17] Acosta, R., Tavera, C., Gauthier-Maradei, P., and Nabarlitz, D. “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), 2015 doi:10.1515/ijcre-2014-0137

- [18] Machin, E. B., Pedroso, D. T., and de Carvalho, J. A. “Energetic valorization of waste tires”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 306–315, 2017, doi:10.1016/j.rser.2016.09.110
- [19] Sathiskumar, C., and Karthikeyan, S. “Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products –a review”. *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00125, 2019, doi:10.1016/j.susmat.2019.e00125
- [20] Czajczyńska, D., Krzyżyńska, R., Jouhara, H., and Spencer, N. “Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review”. *Energy*, 134, 1121–1131, 2017, doi:10.1016/j.energy.2017.05.042
- [21] Martínez, J. D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M. V., and Mastral, A. M. “Waste tyre pyrolysis – A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 179–213, 2013, doi:10.1016/j.rser.2013.02.038
- [22] Toledo, M., Ripoll, N., Céspedes, J., Zbogar-Rasic, A., Fedorova, N., Jovicic, V., and Delgado, A. “Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents”. *Energy Conversion and Management*, 172, 381–390, 2018, doi:10.1016/j.enconman.2018.07.046
- [23] Mui, E. L. K., Cheung, W. H., and McKay, G. “Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents”. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 151–158, 2010, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.142
- [24] López, G., Olazar, M., Aguado, R., and Bilbao, J. “Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor”. *Fuel*, 89(8), 1946–1952, 2010, doi:10.1016/j.fuel.2010.03.029
- [25] Zhou, Q., Zarei, A., De Girolamo, A., Yan, Y., and Zhang, L. “Catalytic performance of scrap tyre char for the upgrading of eucalyptus pyrolysis derived bio-oil via cracking and deoxygenation”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, doi:10.1016/j.jaap.2019.02.001
- [26] Yunchao Li, M. Parans Paranthaman, Kokouvi Akato, Amit K. Naskar, Alan M. Levine, Richard J. Lee, Sang-Ok Kim, Jinshui Zhang, Sheng Dai, y Arumugam Manthiram. “Tire-derived carbon composite anodes for sodiumion batteries”. *Journal of Power Sources*, 2016, 316:232-238. ISSN 0378-7753.
- [27] Loganathan K. R., Mohammed B. S., Haruna S. y Wahab M.M.A. “Effect of steel tire wire fibres on the compressive strength and acid resistance of runnerized concrete”.

International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET), Volume 12, Issue 2 , pp. 147-158, 2021.

[28] Mortensen Caroll, “Markets for wire and fiber from waste tires”. *Department of resources recycling and recovery*, Contractor’s report, 2013.

[29] Du, H., Zhu, H., Liu, T., Zhao, Z., Chen, X., Dong, W., and Ding, Y. “Higher alcohols synthesis via CO hydrogenation on Fe-promoted Co/AC catalysts”. *Catalysis Today*, 281, 549–558, 2017, doi:10.1016/j.cattod.2016.05.023

[30] Schaller, M., Reichelt, E., and Jahn, M. “Iron-Based Fischer-Tropsch Catalysts for Higher Alcohol Synthesis”. *Chemie Ingenieur Technik*, 90(5), 713–720, 2018, doi:10.1002/cite.201700154

[31] Luk, H. T., Mondelli, C., Ferré, D. C., Stewart, J. A., and Pérez-Ramírez, J. “Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas”. *Chemical Society Reviews*, 46(5), 1358–1426, 2017, doi:10.1039/c6cs00324a

[32] Peña, D., Cognigni, A., Neumayer, T., van Beek, W., Jones, D. S., Quijada, M., and Rønning, M. “Identification of carbon species on iron-based catalysts during Fischer-Tropsch synthesis”. *Applied Catalysis A: General*, 554, 10–23, 2018, doi:10.1016/j.apcata.2018.01.019

[33] Ding, M., Qiu, M., Liu, J., Li, Y., Wang, T., Ma, L., and Wu, C. “Influence of manganese promoter on co-precipitated Fe–Cu based catalysts for higher alcohols synthesis”. *Fuel*, 109, 21–27, 2013, doi:10.1016/j.fuel.2012.06.034

[34] Bin HOU, Xin you HAN, Ming gui LIN, and Ke gong FANG. “Preparation of SiO₂-coated Cu Fe catalysts for synthesis of higher alcohols from co hydrogenation”. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(2):217–224, 2016, ISSN 1872-5813.

[35] Bao, Z., Xiao, K., Qi, X., Wang, X., Zhong, L., Fang, K., and Sun, Y. “Higher alcohol synthesis over Cu-Fe composite oxides with high selectivity to C₂+OH”. *Journal of Energy Chemistry*, 22(1), 107–113, 2013, doi:10.1016/s2095-4956(13)60014-5

[36] Pijolat, M., and Perrichon, V. “Synthesis of alcohols from CO and H₂ on a Fe/Al₂O₃ catalyst at 8–30 bars pressure”. *Applied Catalysis*, 13(2), 321–333, 1985, doi:10.1016/s0166-9834(00)81151-3

- [37] Borugadda, V. B., Kamath, G., and Dalai, A. K. “Techno-economic and life-cycle assessment of integrated Fischer-Tropsch process in ethanol industry for bio-diesel and bio-gasoline production”. *Energy*, 195, 116985, 2020, doi:10.1016/j.energy.2020.116985
- [38] Ma, W., Jacobs, G., Sparks, D. E., Todic, B., Bukur, D. B., and Davis, B. H. “Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions”. *Catalysis Today*, 2019, doi:10.1016/j.cattod.2019.04.011
- [39] Bae, J.-S., Hong, S. Y., Chan Park, J., Bae Rhim, G., Youn, M. H., Jeong, H., and Chun, D. H. “Eco-friendly prepared iron-ore-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, doi:10.1016/j.apcatb.2018.11.082
- [40] Michela Martinelli, Muthu Kumaran Gnanamani, Steve LeViness, Gary Jacobs, and Wilson D. Shafer. “An overview of fischer-tropsch synthesis: Xtl processes, catalysts and reactors”. *Applied Catalysis A: General*, 608:117740, 2020, ISSN 0926-860X.
- [41] Zhao, X., Lv, S., Wang, L., Li, L., Wang, G., Zhang, Y., and Li, J. “Comparison of preparation methods of iron-based catalysts for enhancing Fischer-Tropsch synthesis performance”. *Molecular Catalysis*, 449, 99–105, 2018, doi:10.1016/j.mcat.2018.02.022
- [42] Wang, D., Chen, B., Duan, X., Chen, D., and Zhou, X. “Iron-based Fischer–Tropsch synthesis of lower olefins: The nature of χ -Fe 5 C 2 catalyst and why and how to introduce promoters”. *Journal of Energy Chemistry*, 25(6), 911–916, 2016, doi:10.1016/j.jechem.2016.11.002
- [43] Sirikulbodee, P., Ratana, T., Sornchamni, T., Phongaksorn, M., and Tungkamani, S. “Catalytic performance of Iron-based catalyst in Fischer–Tropsch synthesis using CO2 containing syngas”. *Energy Procedia*, 138, 998–1003, 2017, doi:10.1016/j.egypro.2017.10.112
- [44] Lvu, S., Liu, C., Wang, H. G., Zhang, Y., Li, J., and Wang, L. “Structural evolution of carbon in Fe@C catalyst during Fischer-Tropsch synthesis reaction”. *Catalysis Science & Technology*, 2019, doi:10.1039/c8cy02420k
- [45] Wan, H., Qing, M., Wang, H., Liu, S., Liu, X.-W., Zhang, Y., and Li, Y.-W. “Promotive effect of boron oxide on the iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”. *Fuel*, 281, 118714, 2020, doi:10.1016/j.fuel.2020.118714
- [46] Leonardo, C. “Preparación y caracterización de catalizadores de hierro soportado sobre sólidos mesoporosos ordenados para ser utilizados en la obtención de olefinas C5 y

superiores a partir de la síntesis de Fisher-Tropsch”. PhD thesis, Universidad Nacional de La Plata, 2011.

[47] Hossain, F. M., Nabi, M. N., Rainey, T. J., Bodisco, T., Bayley, T., Randall, D., and Brown, R. J. “Novel biofuels derived from waste tyres and their effects on reducing oxides of nitrogen and particulate matter emissions”. *Journal of Cleaner Production*, 118463, 2019, doi:10.1016/j.jclepro.2019.118463

[48] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, y J. Weitkamp.. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 1. p. 4270, 2008.

[49] Januszewicz, K., Klein, M., Klugmann-Radziemska, E., Kardas, D. “Thermogravimetric analysis/pyrolysis of used tyres and waste rubber”. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53(2), 802-811, 2017.

[50] López, F. A., Centeno, T. A., Rodríguez, O., and Alguacil, F. J. “Preparation and characterization of activated carbon from the char produced in the thermolysis of granulated scrap tyres”. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63(5), 534–544, 2013, doi:10.1080/10962247.2013.763870

[51] Bockstal, L., Berchem, T., Schmetz, Q., and Richel, A. “Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review”. *Journal of Cleaner Production*, 2019, doi:10.1016/j.jclepro.2019.07.049

[52] Xu, J., Yu, J., He, W., Huang, J., Xu, J., and Li, G. “Recovery of carbon black from waste tire in continuous commercial rotary kiln pyrolysis reactor”. *Science of The Total Environment*, 772, 145507, 2021, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145507

[53] Kanari, N., Menad, N.-E., Ostrosi, E., Shallari, S., Diot, F., Allain, E., and Yvon, J. “Thermal Behavior of Hydrated Iron Sulfate in Various Atmospheres”. *Metals*, 8(12), 1084, 2018, doi:10.3390/met8121084

[54] Rodríguez Carranza, R. “VAM, vademécum académico de medicamentos”. México: McGraw-Hill. Capítulo: Sulfato ferroso: Antianémicos, 2013.

[55] Corregidor, V., Viegas, R., Ferreira, L. M., and Alves, L. C. “Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques”. *Heritage*, 2(4), 2691–2703, 2019, doi:10.3390/heritage2040166

[56] Khanama J., Rahmanb L., Biswasc B., Rahmand S., Sharmine N., Ahmedf S., and Negerg T. “Fabrication of Ferrous Sulfate from Waste Like Condensed Milk Containing Can

and its Characterization. American Scientific Research Journal for Engineering Technology, and Sciences (ASRJETS), 2018, ISSN (Print) 2313-4410, ISSN (Online) 2313-4402

[57] Liao, P., Zhang, C., Zhang, L., Yang, Y., Zhong, L., Wang, H., and Sun, Y. “Effect of promoter and CO₂ content in the feed on the performance of CuFeZr catalyst in the synthesis of higher alcohol from syngas”. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 45(5), 547–555, 2017, doi:10.1016/s1872-5813(17)30029-4

[58] Wang, N., Fang, K., Jiang, D., Li, D., and Sun, Y. “Iron carbide promoted K/β-Mo₂C for higher alcohols synthesis”. *Catalysis Today*, 158(3-4), 241–245, 2010, doi:10.1016/j.cattod.2010.03.079

[59] Li, Z. Q., Lu, C. J., Xia, Z. P., Zhou, Y., and Luo, Z. “X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon”. *Carbon*, 45(8), 1686–1695, 2007, doi:10.1016/j.carbon.2007.03.038

[60] Ain, Q. T., Haq, S. H., Alshammari, A., Al-Mutlaq, M. A., and Anjum, M. N. “The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model”. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10, 901–911, 2019, doi:10.3762/bjnano.10.91