

**MODELO MATEMÁTICO DE LA PIRÓLISIS INTERMEDIA DE CAUCHO DE
LLANTAS EN UN REACTOR A LECHO FIJO**

YENIFFER VIVIANA CELY VALDERRAMA



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

2015

**MODELO MATEMÁTICO DE LA PIRÓLISIS INTERMEDIA DE CAUCHO DE
LLANTAS EN UN REACTOR A LECHO FIJO**

YENIFFER VIVIANA CELY VALDERRAMA

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Para optar el grado de Magister en Ingeniería Química

Directora:

Prof. MARÍA PAOLA MARADEI

Ingeniera Química, Ph.D



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

2015

Dedicado a:

Mi familia quienes con su amor, esfuerzo y apoyo de padres y hermanos han estado presentes no solo en mis triunfos sino también en los momentos difíciles con voz de aliento para seguir adelante.

A Andres y mis queridos Brown e Snoopy, ya que ahora hacen parte de mi familia.

A mi mejor amigo Omar quien estuvo ahí en las buenas y malas apoyandonos en esta etapa de refuerzo de nuestra profesión, y a mis amigos de maestría y karate-do por compartir momentos felices y triunfos.

Agradecimientos

Al grupo de investigación INTERFASE, especialmente a la Dra. María Paola Maradei por compartir su conocimiento y asesoría en este proyecto y mis compañeros Sebastian, Liliana y Claudia quienes me acompañaron y brindaron su amistad.

Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1 ESTADO DEL ARTE	18
1.1 COMPOSICION DE LAS LLANTAS USADAS	18
1.2 PIRÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS	20
1.3 CINÉTICA DE LA PIRÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS	20
1.4 PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS	23
2 METODOLOGÍA	26
2.1 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS	27
2.2 Determinación del mecanismo de reacción	28
2.2.1 Análisis TGA	28
2.2.1 Análisis DSC	28
2.2.2 Determinación de parámetros cinéticos	28
2.3 Modelo matemático en un reactor a lecho fijo	29
2.4 Evaluación del modelo desarrollado	30
2.4.1 Obtención de datos experimentales	30
2.4.2 Descripción de la unidad de pirólisis	30
2.5 Comparación de datos experimentales vs simulados	32
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1 Caracterización del caucho de llanta	33
3.2 Determinación del mecanismo de reacción	34
3.2.1 Análisis TGA	34
3.2.2 Análisis DSC	36

3.2.3 Mecanismo de reacción para la pirólisis de NR, BR y SBR	39
3.2.4 Determinación de los parámetros cinéticos	42
3.3 Modelo matemático para la pirólisis de TR en un reactor a lecho fijo	44
3.4 Evaluación del modelo desarrollado	46
3.4.1 Comparativo datos simulados vs datos de ATG	46
3.4.2 Perfiles de concentración simulados para cada componente	47
3.4.3 Determinación de variables significativas en el proceso de pirólisis	50
3.4.4 Influencia de la temperatura sobre los rendimientos de productos	55
4. CONCLUSIONES	57
5. RECOMENDACIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXOS	67
REFERENCIAS	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición aproximada de una llanta.	19
Tabla 2. Mecanismos de reacción propuestos en la literatura.	21
Tabla 3. Energías de activación de componentes poliméricos de cauchos en la llanta reportados por algunos investigadores.	23
Tabla 4. Rendimientos de productos obtenidos de la pirólisis de llantas de desecho según la literatura.	24
Tabla 5. Productos de la pirólisis de llanta de desecho [40].	25
Tabla 6. Rendimientos experimentales usados para la evaluación del modelo. ...	31
Tabla 7. Análisis próximo para las muestras de caucho y análisis por componentes para la muestra TR.	33
Tabla 8. Temperaturas máximas en la descomposición de cada caucho según curvas DTG.	35
Tabla 9. La temperatura en el máximo flujo de calor observado en el análisis de DSC para cada caucho.	36
Tabla 10. Leyes de velocidad para los componentes NR, BR y SR.	42
Tabla 11. Energías de activación, factores pre-exponenciales y orden de reacción de las muestras de caucho obtenidos del análisis DSC.	43
Tabla 12. Análisis de varianza de la Temperatura y flujo de N ₂	51
Tabla 13. Valor-p y t-Statistic para las regresiones múltiples ajustadas según el ANOVA.	51
Tabla 14. Rendimiento molar de los productos obtenidos del modelo.	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Metodología desarrollada para el cumplimiento del trabajo de investigación.....	26
Figura 2. Unidad piloto de pirólisis a lecho fijo.....	30
Figura 3. Degradación térmica en atmósfera de nitrógeno por TGA y curva de DTG de la muestra de TR, NR, BR, SBR y SR.....	35
Figura 4. Termograma DSC para (a) NR, (b) BR, (c) SBR y (d) SR.....	37
Figura 5. Esquema del mecanismo de reacción para la descomposición del NR.	39
Figura 6. Esquema del mecanismo de reacción para la descomposición del BR.	40
Figura 7. Esquema del mecanismo de reacción para la depolimerización de SR.	41
Figura 8. Pérdida de masa (%) en función de la temperatura de los reactivos simulados (NR sim, BR sim y SR sim)) y los obtenidos por TG (NR TG, BR TG y SR TG).	47
Figura 9. Variación de la concentración de los cauchos(R: NR, BR y SR) en función del tiempo durante la pirólisis de TR (155 Nml/min, 600°C).....	48
Figura 10. Variación de la concentración de intermedios del NR (INR) y BR (IBR) durante la pirólisis de TR (155 Nml/min, 600°C).	49
Figura 11. Variación de la concentración de productos líquidos y gases del NR (LNR- GNR), BR (LBR) y SR (LSR) durante la pirólisis de TR (155 Nml/min, 600°C).	49
Figura 12. Perfiles de concentración acumulado durante la pirólisis del TR (155 Nml/min, 600°C).	50
Figura 13. Rendimientos de a) líquidos y c) gas experimental (%p) y del modelo b) líquidos y d) gas (%mol) en función de la temperatura y del flujo de N ₂	53
Figura 14. Comparación de experimental [g] vs simulados [mol] del producto.....	54
Figura 15. Perfil de concentración del caucho de llanta (TCR) simulado a diferentes temperaturas y a un flujo de N ₂ de 233 Nml/min.	55

Figura 16. Perfiles de concentración de los productos líquido (LTR) y gas (GTR) simuladas para cada una de las pruebas experimentales de acuerdo al flujo de N ₂	56
Figura 17. Integración para NR	68
Figura 18. Integración para BR.....	68
Figura 19. Integración para. SR.....	69
Figura 20. Integración para SBR	69
Figura 21. Diagrama general de programación para el modelamiento de la pirolisis de TR a partir de sus componentes (NR, SR y BR)	109
Figura 22. Diagramas complementarios de programación para el modelamiento de la pirolisis de TR a partir de sus componentes (NR, SR y BR).....	110

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	67
Anexo B. PROGRAMACIÓN	72
Anexo C. RENDIMIENTO MOLAR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DEL MODELO.....	111

RESUMEN

TITULO: MODELO MATEMÁTICO DE LA PIRÓLISIS INTERMEDIA DE CAUCHO DE LLANTAS EN UN REACTOR A LECHO FIJO *

AUTORES: YENIFFER VIVIANA CELY VALDERRAMA**

PALABRAS CLAVE: PIRÓLISIS, CINÉTICA, MODELO, CAUCHO DE LLANTA.

DESCRIPCIÓN:

Actualmente uno de los principales problemas es la acumulación de llantas desecho generadas por el incremento del uso de vehículos, su eliminación inadecuada puede contaminar el ambiente. La llanta está hecha de material con alto contenido de carbón fijo y volátil, el cual puede valorizarse en procesos termoquímicos para la producción de combustible líquido, gas y sólido o carbón activo. El desarrollo de un modelo de pirólisis es una herramienta útil en la industria porque puede ayudar a predecir rendimientos de diferentes productos sin necesidad de realizar nuevos ensayos experimentales. Para ello, es importante tener en cuenta los fenómenos cinéticos adecuadamente. Se realizó un estudio cinético de la descomposición del caucho de llanta, no obstante el objetivo es desarrollar un modelo matemático para la pirólisis del caucho de llanta (TR), considerando un mecanismo de reacción en el cual se incluyen sus tres polímeros hidrocarbonados: caucho natural (NR), butadieno (BR) y estireno-butadieno (SBR). Los parámetros cinéticos fueron calculados usando medidas de flujo de calor de muestras de caucho expuestas a un perfil térmico controlado (5°C/min) en atmósfera de nitrógeno en un DSC. El mecanismo de reacción propuesto está constituido por dos etapas principales: reacciones de entrecruzamiento-ciclización (endotérmica) y reacciones de depolimerización (endotérmica), una tercera etapa fue observada para NR a altas temperaturas debido a posibles reacciones de craqueo. El modelo desarrollado, tiene en cuenta balances de materia y energía, este modelo fue validado usando llanta pulverizada (tamaño de partícula < 1mm) en un reactor de lecho fijo a escala piloto en atmósfera de nitrógeno (1 barg) y temperaturas entre 400 y 600°C. Sin embargo la comparación de rendimientos de productos experimental y simulado, muestra que el peso molecular varía con la temperatura siendo esta variable operacional la que más influye o estadísticamente significativa en el proceso.

* Trabajo de grado

**Facultad De Ingenierías Físico-Químicas. Escuela De Ingeniería Química. Director: Maria Paola Maradei, PhD.

ABSTRACT

TITLE: MATHEMATICAL MODEL OF SCRAP TIRE RUBBER PYROLYSIS IN A FIXED BED REACTOR[†]

AUTHORS: YENIFFER VIVIANA CELY VALDERRAMA[‡]

KEY WORDS: PYROLYSIS, KINETIC, MODEL, WASTE TIRE RUBBER.

DESCRIPTION:

One of the main problems nowadays is the accumulation of waste tires generated by increasing the uses of cars, their improper disposal could cause environmental contamination. Tire is made up of matter with high fixed and volatile carbon content, which can be valorization in thermochemical processes for the production of liquid, gas and solid fuels or active carbon. The development of a pyrolysis model is a useful tool in the industry because this can help to predict the yields of different products without need to make new experimental runs. For that, it is important to take into account the kinetic phenomena appropriately. A kinetic study of the decomposition of waste tire rubber was performed, however, the goal of this work is the development of the mathematical model for the scrap tire rubber (TR) pyrolysis, in which a reaction mechanism considering its three hydrocarbon polymers: natural (NR), butadiene (BR) and styrene-butadiene (SBR) rubbers has been included. The kinetic parameters were calculated using the heat flow measures of rubbers samples which are exposed to a controlled thermal profile (5°C/min) at nitrogen atmosphere in a DSC. The reaction mechanism proposed here is constituted by two-steps; the cyclization- crosslinking reaction (exothermic) and depolymerization reactions (endothermic), however, one third step is also observed for NR at higher temperature due to possible cracking reactions. The model developed, taking into account the mass and energy balances and the model was validated using pulverized scrap TR (<1mm particle size) in a fixed-bed reactor to pilot scale at nitrogen atmosphere (1barg) and for temperatures between 400 and 600°C. However, the comparison of the experimental and simulated product yields shows the molecular weight of products varies with temperature and this variable (temperature) is the most influential or statistically significant in the process.

[†] Bachelor Thesis

[‡] Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor Maria Paola Maradei, PhD.

INTRODUCCIÓN

Los residuos obtenidos del uso de productos ya sean aparatos o bienes, una vez se dañan o no se pueden usar más, son desechados por los consumidores y su eliminación puede convertirse en un problema. Este es el caso de las llantas usadas de medios de transporte como camiones, busetas, automóviles y camionetas. Para ello, a lo largo de los años, diferentes alternativas de reciclado (reencauchado, incineración, trituración, etc.) de este material han sido utilizados.

En Colombia, según estudios del ministerio del medio ambiente [1,2] se estima que anualmente se generan 61 mil toneladas de llantas usadas; cifra que puede seriamente aumentar debido a dos grandes factores: el aumento constante del parque automotriz colombiano [3] y las importaciones de llantas usadas, que son generalmente compradas para reencauche y posterior venta en el mercado nacional.

De acuerdo a esto, en los próximos años el panorama colombiano estará enmarcado por un aumento constante de la cantidad de llantas usadas y con métodos de eliminación inapropiados y comúnmente utilizados, generando a futuro un problema de salud pública y ambiental. Debido a este incremento descontrolado, el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, mediante la resolución No. 1457 (del 29 de julio, 2010) establece los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas, obligando a los grandes productores de llantas a realizar todas las acciones necesarias para recolectar y tratar adecuadamente las llantas que salen de circulación [1]. Sin embargo, hoy en día no existe una alternativa sostenible para la gestión de las llantas una vez terminada su vida útil, que facilite el control y la reducción de su impacto ambiental [2]. En Colombia, muchas de estas llantas son trituradas para ser usadas en el mantenimiento de terrenos deportivos como canchas de tenis y más del 72% es usado en la industria

cementera en co-procesamiento (recuperación de calor por combustión del caucho y del acero para la producción de clinker) o en hornos del sector agro-industrial a pequeña escala (por ejemplo, producción de panela) [4].

Lamentablemente, la quema y utilización de llantas como combustibles en proceso de combustión origina elevados niveles de contaminación del aire, ya que produce emanación de gases que contienen sustancias tóxicas como: dióxido de carbono, azufre, compuestos clorados y otros elementos químicos [5], los cuales se desplazan por el aire alterando el equilibrio atmosférico, provocando el llamado “efecto invernadero” y produciendo el cambio climático a nivel mundial, con las consecuencias ya conocidas [6].

Sin embargo, cabe resaltar que la llanta, por su alto poder calorífico (33 MJ/kg aprox.), es una buena alternativa para obtener energía y por lo tanto, su valorización energética debe ser analizada con más detalle focalizándose, por ejemplo, en las opciones de transformación que produzcan menos efectos contaminantes como lo es la pirólisis [7,8] y permitan la producción de combustibles sólido, líquido y gaseosos.

Investigaciones anteriores de pirólisis de caucho de llantas, se han basado principalmente en el estudio del comportamiento térmico y cinético del proceso [9 - 13]. Gran parte de los estudios sobre la cinética de la pirólisis de caucho de llantas de desecho se han desarrollado por medio del uso de técnicas de análisis térmico, tales como la termogravimetría (TG), termogravimetría diferencial (DTG) y la cromatografía de gas/espectrometría de masa (GC/MS). Sin embargo, aunque los estudios termogravimétricos permiten evidenciar una descomposición pirolítica en dos fases del caucho de llanta, estos no logran separar claramente estas dos etapas de reacción [12 - 20]. Además de lo anterior, aunque varios autores logran por modelos matemáticos atribuir las pérdidas consecutivas de masa durante la

degradación térmica, a la descomposición de los componentes principales del caucho de llanta, los resultados de evaluación de estos modelos no son satisfactorios en la mayoría de los casos.

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de un modelo cinético de la pirólisis intermedia de caucho de llantas de desecho basado en un mecanismo de reacción aparente que considere sus tres componentes poliméricos mayoritarios; caucho natural (NR), butadieno (BR) y estireno-butadieno (SBR).

Inicialmente, se identificó un mecanismo de reacción aparente por DSC (Calorimetría diferencial de barrido) en función de sus componentes poliméricos. Esta técnica permitió igualmente la determinación de los parámetros cinéticos asociados. Finalmente, se desarrolló un modelo para un reactor de lecho fijo basado en el mecanismo de reacción propuesto con el fin de lograr la descripción de la descomposición del material polimérico en la llanta y los productos finales de reacción (líquidos, gases y sólido). Los resultados de esta última etapa fueron comparados con datos experimentales obtenidos en diferentes condiciones de operación sobre una unidad piloto presente en el laboratorio.

1 ESTADO DEL ARTE

Uno de los principales problemas en la actualidad es la generación y disposición de residuos sólidos urbanos, dentro de estos se encuentra la acumulación de llantas de desecho generadas por el incremento en el uso vehicular. Aunque las llantas usadas no generan ningún peligro inmediato, éstas pueden contaminar gravemente al medioambiente si son eliminadas de manera inapropiada o si reciben una disposición final inadecuada [21, 22]. Sin embargo, gracias a su alto contenido energético, éstos pueden ser aprovechados como combustible sustituto, o por el contrario, como precursores de productos químicos o en la recuperación de algunos compuestos hidrocarbonados, entre otros [21 - 23].

1.1 COMPOSICION DE LAS LLANTAS USADAS

De acuerdo con la **Tabla 1**, la composición de una llanta contiene mayoritariamente caucho y negro de humo. El primero es una mezcla polimérica que busca combinar propiedades físicas para generar una alta resistencia al desgaste y buena elasticidad y el segundo se utiliza para mejora la resistencia a la tracción y a la abrasión. En menor proporción se encuentran los aditivos y plastificantes que reducen el tiempo para vulcanizar caucho de varias horas a unos pocos minutos y así mismo ayudan a disminuir la cantidad de azufre y por tanto la viscosidad del caucho [24].

El caucho de una llanta corresponde realmente a una mezcla de diferentes compuestos poliméricos, aunque ésta depende del tipo de llanta (auto, camión, avión, etc.), se puede decir que está constituida básicamente por NR; mayoritariamente n-isopreno que le da las propiedades de elasticidad, y caucho sintético; mezcla entre BR y SBR que permite aumentar la estabilidad térmica.

Tabla 1. Composición aproximada de una llanta.

COMPONENTE	COMPOSICIÓN TÍPICA APROXIMADA DE UNA LLANTA (%p) ^{4,*}	COMPOSICIÓN DE UNA LLANTA SIN TEXTIL NI METAL (%p) *
CAUCHO	41-46	62,1
NEGRO DE CARBÓN	22-25	31,0
ACEITES	1,8	1,9
OXIDO DE ZINC	1-2	1,9
AZUFRE	1	1,1
ACERO	15-25	-
TEXTIL	6	-
OTROS	6-8	1,9

*Información modificada por el autor, tomado de [9, 25].

La caracterización del caucho de llantas no es fácil ya que las pérdidas de masa atribuidas a los polímeros son difícilmente dissociables. Sin embargo, se destaca por ejemplo el estudio de Lee *et al.* [26], quienes determinaron la composición de la mezcla entre los cauchos de la llanta usando FT-IR (Espectroscopia infrarroja-transformada de Fourier), TGA, DSC y Py-GC/MS. Ellos concluyeron que la técnica de Py-GC/MS es la más precisa para la caracterización de la mezcla ternaria de caucho, aunque aclara que el resultado del método puede verse influenciado por el SR presente en el SBR. Cabe resaltar que en la actualidad existen protocolos estándares internacionales de caracterización que permiten la cuantificación de los componentes poliméricos en mezclas binarias de cauchos de los cuales se destacan las normas ASTM D3452-93 [27] y ASTM D6370-99 [28], las cuales van de la mano con las metodologías utilizados por Lee *et al.*

Entre otros estudios donde se ha logrado determinar la mezcla de polímeros que constituye el caucho de llantas, está el caso de Ucar *et al.* [16] quienes

⁴ La composición aproximada de una llanta en peso, fue elaborada a partir de los datos del European Tyre and Rubber Manufacturers' Association (ETRM) y de la consulta a fabricantes de neumáticos publicados en el documento Revised technical guidelines on environmentally sound management of used tyres para el plan empresarial de prevención de neumáticos fuera de uso 2010-2013 en Madrid, España.

determinaron, por ejemplo, que el caucho de las llantas de camión está constituido por NR, SBR y BR, con aproximadamente un 51, 39 y 10%p, respectivamente, además, que contienen mayor cantidad de aceite y menor cantidad de negro de humo que las llantas de automóviles. Estas últimas, según los autores están constituidas mayoritariamente por NR y BR, con 35 y 65%p, respectivamente. Según Park *et al.* [29], la matriz de caucho más utilizada es el copolímero SBR a una proporción de aproximadamente 25%p de SR, aunque es posible igualmente encontrar mezclas de NR y SBR.

1.2 PIRÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS

Para la valorización de este material se han realizado estudios mediante procesos termoquímicos en los que se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Entre estos procesos, la pirólisis es de gran interés ya que descompone térmicamente la materia orgánica en productos sólidos, líquidos y gaseosos (con un elevado valor energético [7-60]) de forma directa y en ausencia de oxígeno, además con una mínima emisión de contaminantes gaseosos.

1.3 CINÉTICA DE LA PIRÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS

Los estudios de pirólisis de caucho de llantas reportados en la literatura se orientan fundamentalmente en dos direcciones: la primera proporciona una comprensión de los cambios globales básicamente experimentales (cuantificación de productos obtenidos, valorización y caracterización de éstos) y la segunda referentes a los cambios térmicos y cinéticos del material pirolizado. Para este último, algunos investigadores se apoyan en técnicas de análisis térmico [7 - 60] como una forma posible de caracterizar la muestra identificando la o las temperaturas de

descomposición y relacionándolas con la descomposición individual de sus componentes poliméricos [9, 11, 17, 18].

En la **Tabla 2**, se presentan diferentes mecanismos de reacción referenciados en la bibliografía [18, 19] basados en la identificación del caucho como una mezcla de al menos tres componentes distintos.

Tabla 2. Mecanismos de reacción propuestos en la literatura.

MODELO 1	MODELO 2
$C \rightarrow V+R$ $C_i \rightarrow IA$ $IA \rightarrow V+R$ \searrow IB $IB \rightarrow V+R$ [18, 20, 30,31]	$C_1 \rightarrow V_1+R$ \nearrow $C \rightarrow C_2 \rightarrow V_2+R$ \searrow $C_3 \rightarrow V_3+R$ [12,15]
<p><i>C</i>: llanta <i>V</i>: volátiles <i>IA</i>: intermedio A de la ruptura de cadena principal <i>IB</i>: intermedio B <i>C_i</i>: cauchos en el interior de la llanta</p>	<p><i>R</i>: carbón residual <i>V, V₁, V₂, V₃</i>: volátiles <i>C₁, C₂, C₃</i>: componentes de la llanta</p>

Algunos sistemas, como el presentado por el modelo 1 (Ver **Tabla 2**) plantea un esquema donde se intenta asociar reactivos y productos por intermedio de reacciones intermedias en paralelos y/o consecutivas generando tan sólo dos tipos de productos durante la pirólisis: volátiles y carbón residual. Por otro lado, el segundo modelo presenta una serie de reacciones en paralelo independientes, en donde los reactivos se degradan generando dos tipos de productos: volátiles y residuo sólido. Si bien algunos autores soportan sus estudios en este tipo de

modelos [12, 13, 18-20, 32 - 36], cabe resaltar que existen algunos modelos más específicos donde se considera la formación de al menos cinco productos finales: gas, líquidos, compuestos aromáticos, carbón y sus productos intermedios.

Para varios de los mecanismos donde la descomposición del caucho es representada como la suma de las descomposiciones individuales de diferentes reactivos, los autores tienen en cuenta únicamente los componentes poliméricos principales del caucho (NR, BR y SBR), aunque en ocasiones se incluye, por ejemplo, los plastificantes, como es el caso de Miranda G. *et al.* [12] y Leung *et al.* [18]. Sin embargo, cuando se asumen intermediarios no se definen o especifican su composición.

A pesar de la diferencia de modelos propuestos para predecir el comportamiento cinético de la pirólisis de caucho, todos concuerdan en que la reacción se presenta en dos etapas diferenciadas por la temperatura de descomposición de los compuestos poliméricos mayoritarios, además, la mayoría de investigadores asumen que las velocidades de reacción son de primer orden y la expresión de las constantes cinética son generalmente dada de acuerdo a la ley de Arrhenius. La **Tabla 3** muestra algunos valores reportados de energías de activación en la literatura. Se observan que existen diferencias entre los valores de los parámetros cinéticos de cada descomposición de los cauchos entre estudios, esto puede deberse a la naturaleza o tipo de muestra de llanta, modelo, métodos o que el uso de la termogravimetría que perfila la velocidad de descomposición del material como función de la temperatura, dificultando la separación entre los fenómenos puramente químicos de los fenómenos térmicos. Por otro lado, se observa que el orden de reacción asumido es siempre uno, a diferencia de Leung *et al.* [18] y Seidelt *et al.* [33] que asumen para el NR un orden dos.

Tabla 3. Energías de activación de componentes poliméricos de cauchos en la llanta reportados por algunos investigadores.

Referencia	Parámetro	NR	BR	SBR
	Ea [kJ/mol]	199	277	195
P.T.William <i>et al.</i> [9]	<i>ko [s-1]</i>	1,2 E+14	8,6 E+14	4,5 E+11
	n	1	1	1
	Ea [kJ/mol]	207	215	152
Leung <i>et al.</i> [18]	<i>ko [s-1]</i>	5,0 E+12	1,2 E+13	5,2 E+8
	n	2	1	1
	Ea [kJ/mol]	168.7	83.14	169.6
Senneca <i>et al.</i> [19]	<i>ko [s-1]</i>	1,0 E+13	1,0 E+4	1,0 E+12
	n	1	1	1
	Ea [kJ/mol]	44.8	32.9	
Gonzalez <i>et al.</i> [32]	<i>ko [s-1]</i>	5,0 E+3	1,1 E+3	
	n	1	1	
	Ea [kJ/mol]	254	194	143
Seidelt <i>et al.</i> [33]	<i>ko [s-1]</i>	7,2 E+8	9,8 E+6	1,6 E+4
	n	2	0,9	0,7
	Ea [kJ/mol]	126	-	201
G. López <i>et al.</i> [36]	<i>ko [s-1]</i>	5,4 E+7	-	2,19 E+12
	n	1	-	1

1.4 PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS

La composición química de las llantas se asocia un poder calorífico elevado, calculado de aproximadamente 33 MJ/kg, convirtiéndolo en un combustible de sustitución apto para usos industriales de gran demanda energética [9, 12].

En la **Tabla 4** se presentan algunos rendimientos de los productos reportados en la literatura para la descomposición de caucho de llanta por medio del proceso de pirólisis hasta 600°C, en el cual el aceite pirolítico es el producto mayoritario, seguido del carbón y finalmente el gas (líquido 48-70%p, sólido 25-45%p, 4-5%p de gas a 350-600°C). Por otro lado, en la **Tabla 5** se presenta a groso modo algunas propiedades de los productos de pirólisis del caucho de llanta.

Tabla 4. Rendimientos de productos obtenidos de la pirólisis de llantas de desecho según la literatura.

Referencia	Unidad de pirólisis	Temperatura (°C)	Líquido (%p)	Sólido (%p)	Gas (%p)
Cunliffe, Williams (1998) [37]	Reactor discontinuo a lecho fijo (24 cm de diámetro interior y 36 cm de profundidad)	450	58,1	37,4	4,5
		475	58,2	37,3	4,5
		500	56,2	38,3	5,5
		525	56,9	37,8	5,2
		560	55,4	38,1	6,5
		600	53,1	38,0	8,9
J.F.Gonzalez <i>et al.</i> (2001) [32]	Reactor a lecho fijo (4 cm de diámetro interno y 75cm de largo)*[38]	350	18,1	81,5	0,4
		400	42,9	55,1	2,0
		450	55,2	40,3	4,5
		500	55,4	38,6	6,0
		550	55,6	37,6	6,8
		575	54,5	37,4	8,1
Ucar <i>et al.</i> (2005) [16]	Reactor a lecho fijo (diámetro interno 6 cm y 21 cm de longitud)	550	47,4 ± 1,8	42,0 ± 2,5	7,4 ± 2,5
		650	48,4 ± 2,4	41,7 ± 2,7	7,6 ± 2,7
Kyary <i>et al.</i> (2005) [14]	Reactor a lecho fijo (200 cm ³ de capacidad)	500	56,6	38,1	3,7

Uno de los productos de interés en este proceso es el líquido combustible; vapores que por su temperatura en la salida de reacción se encuentran en este estado de la materia, son condensados después de su paso por las trampas de enfriamiento obteniéndose aceites pirolíticos con alto poder calorífico (41 - 44 MJ/kg [25, 37,39]). Varios usos han sido propuestos para este producto, principalmente para la

sustitución de los combustibles convencionales. Igualmente, éstos ha demostrado ser una fuente potencial de compuestos aromáticos ligeros tales como benceno, tolueno y xileno (BTX) [40 - 42].

Tabla 5. Productos de la pirólisis de llanta de desecho [40].

Producto	%p	Contenido-propiedades
<i>Gas</i>	10 - 30	H ₂ , CO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , otros hidrocarburos, aprox. 1-2%vol de azufre.
<i>Líquido</i>	38 - 55	Aromáticos principalmente Bajo en azufre (0.3 - 1.0%p) Aromáticos, alcanos, alquenos, cetonas, aldehídos.
<i>Sólido</i>	33 - 38	>15 %p de ceniza 3 -5 %p de azufre

Estudios de caracterización de líquidos muestran, por ejemplo, que los compuestos mayoritarios obtenidos por pirólisis de NR son isopreno y dipenteno (D, L-limoneno), mientras que para el SBR son estireno y 4-vinilciclohexeno [12, 43 - 51]. Varios autores concluyen que al parecer no existe una influencia significativa de la temperatura sobre la cantidad y características de los productos de pirólisis a más de 500 °C. Kyari *et al.* [14] realizaron un estudio de la pirólisis de siete marcas de llantas de diferente procedencia y caracterizaron el líquido producido a partir de mezcla de las siete muestras y en forma individual. Las propiedades y la composición del aceite resultante fueron similares.

Por otro lado, se destaca además que por medio del residuo sólido se puede obtener otros productos valiosos [39, 52]. Las vías de valorización de este residuo pueden ser: como combustible de sustitución (mezcla con carbón), como negro de humo para la fabricación de materiales poliméricos o como materia prima en la fabricación de carbón activado.

2 METODOLOGÍA

La **Figura 1** presenta un esquema de la metodología utilizada para el desarrollo de este estudio. Cada actividad se encuentra igualmente detallada más adelante.

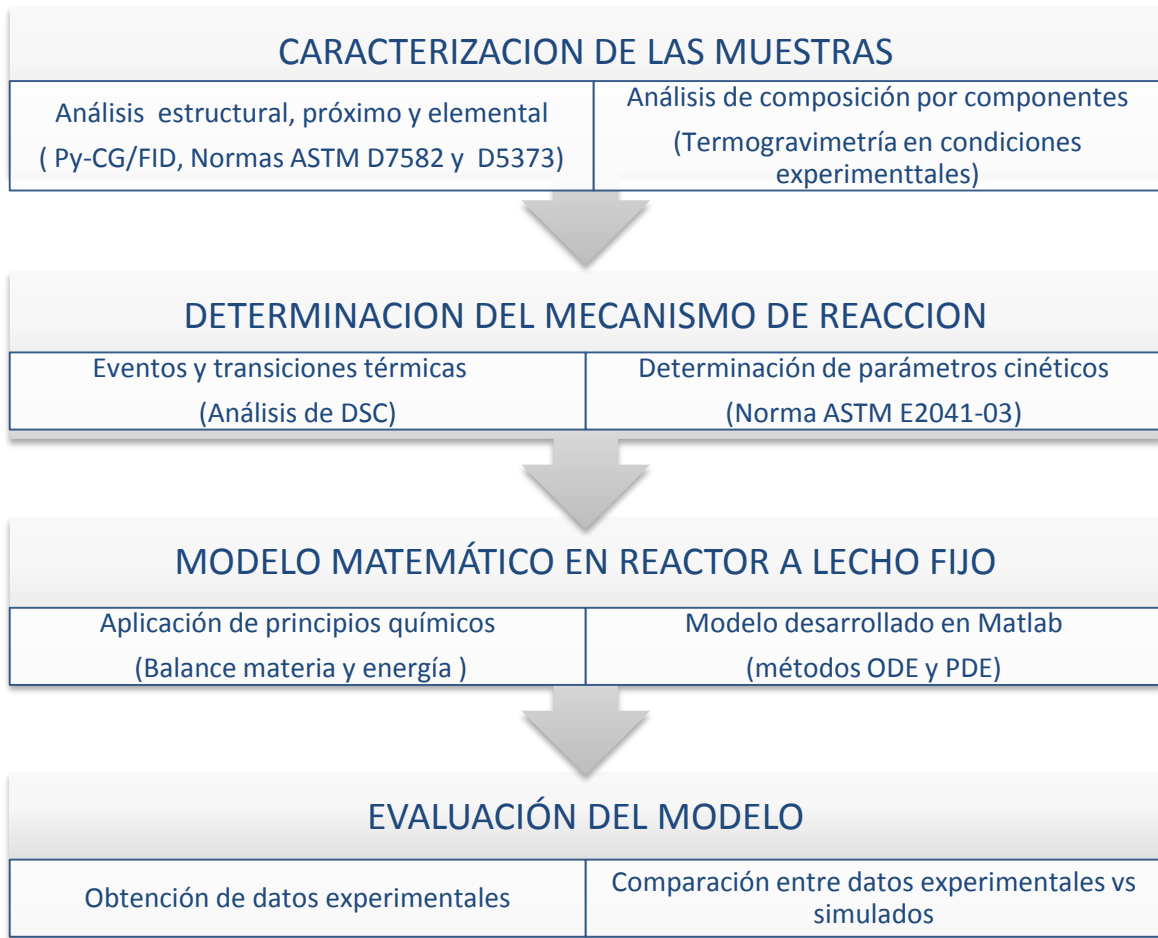


Figura 1. Metodología desarrollada para el cumplimiento del trabajo de investigación.

2.1 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS

Se tomaron muestras de NR (Procauchos S.A), BR, SBR (industria Mil Cauchos) y SR (empresa Metalcristal), así como una muestra de caucho de llanta usada (TR) correspondiente a una mezcla de diferentes tipos de llantas, provenientes de una trituradora comercial de Medellín que genera caucho pulverizado para canchas deportivas sintéticas.

Tres tipos de caracterización fueron realizadas: análisis próximo, análisis último y análisis de componentes poliméricos del caucho.

El análisis próximo y el análisis último del caucho de llanta (TR) son descritos por Acosta *et al.* [39] en su tesis de maestría y en el presente trabajo el análisis próximo de los componentes poliméricos de la llanta (NR, BR, SBR y SR).

El análisis de componentes poliméricos del caucho se realizó usando Py-GC/FID según lo propuesto por Lee *et al.* [26]. Para ello se dispuso 1mg aprox. de cada muestra (NR, BR, SBR y SR) previamente pesada en una pyroprobe programada a una velocidad de calentamiento de 1000 °C/ms en atmósfera de helio desde 25 hasta 550°C (Temperatura de la Interfase: 280°C). Los gases fueron transportados usando una línea de transferencia a 280°C hasta un GC / FID (Agilent 19091 J - 413, columna HP- 5MS de 29.5mx 250 µm x 0.25µm), temperatura del inyector 270°C, temperatura del detector 300 °C, splitless (1:200). El horno se programó desde 50 °C (3 min) a 270 °C a 15 °C/min y se mantuvo a 270 °C durante 6,33 minutos. El tiempo total de ejecución fue de 24 min.

2.2 Determinación del mecanismo de reacción

Para la determinación de los mecanismos de reacción, se realizó inicialmente un análisis de calorimetría (DSC) seguido por un análisis de termogravimetría (TGA). El análisis por DSC permitió estimar valores iniciales de los parámetros cinéticos asociados a las diferentes reacciones presentes durante la descomposición de los diferentes componentes poliméricos del caucho de llanta, y el análisis TGA permitió asociar diferentes momentos térmicos de la descomposición del caucho de llanta en atmósfera inerte con la descomposición aislada de sus componentes. A continuación se detallan las especificaciones técnicas de cada prueba.

2.2.1 Análisis TGA

Se realizó un TGA (2050, Instrumentos TA) tanto para muestras de polímeros aislados (NR, BR, SBR y SR) como de una muestra de caucho de llanta usada en condiciones de pirólisis, utilizando nitrógeno como atmósfera inerte (tasa de flujo de 56Nml/min, la masa de previamente pesada aprox. de 11 mg y velocidad de calentamiento de 30°C/min, 25-600°C).

2.2.1 Análisis DSC

Para el análisis DSC (DSC 2920, TA Instruments) se tomó aproximadamente 13 mg de cada muestra, se pesaron e introdujeron en la cápsula de muestreo. El análisis DSC fue operado a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno y una temperatura entre 25 y 600 °C.

2.2.2 Determinación de parámetros cinéticos

El estudio cinético de la descomposición térmica de las muestras de caucho se llevó a cabo tomando los resultados de las pruebas DSC las cuales presentan un flujo de calor (F_c en W/g) asociado a la temperatura (T en °C) y tiempo de prueba (t en s).

Según la norma ASTM E 2041-03 [53], a partir de la curva F_c vs t se determina el calor total liberado (Q) que es función del calor parcialmente liberado a determinado tiempo (q). La determinación de estos dos calores permite determinar el grado de conversión de la reacción (X).

Para la determinación de los parámetros cinéticos, se utilizó el método de Bocharadt-Daniels el cual permite el cálculo de los parámetros cinéticos para reacciones de orden "n". (Una descripción detallada de la técnica usada se encuentra en el ANEXOS

Anexo A).

2.3 Modelo matemático en un reactor a lecho fijo

Se propuso un modelo que tiene en cuenta los balances de masa y energía de un sistema de pirólisis (atmósfera inerte) a lecho fijo de caucho de llanta triturada (tamaño de partícula inferior a 1mm), el cual fue calentado a razón de 30°C/min desde 25°C hasta alcanzar una temperatura entre 400-600°C (presión de 2 barg). El mecanismo de reacción utilizado corresponde al obtenido por el análisis de los resultados del TGA y DSC.

El algoritmo resultante (**Anexo B**) fue programado en Matlab, las ecuaciones del modelo fueron resueltas de acuerdo al tipo de ecuación diferencial, en el caso de ordinarias usando el solver ode 113 y los parciales por el método de diferencias finitas de Crank-Nicolson para la solución de modelos dinámicos de reactores [54].

2.4 Evaluación del modelo desarrollado

2.4.1 Obtención de datos experimentales

Los datos experimentales usados para la evaluación del modelo fueron tomados de resultados previamente obtenidos por otros equipos de trabajo dentro del grupo de investigación [55]. Estos datos se obtuvieron usando como materia prima el mismo lote de caucho de llanta triturada de este trabajo.

2.4.2 Descripción de la unidad de pirólisis

El equipo utilizado para la adquisición de los datos experimentales es presentado en la **Figura 2**.

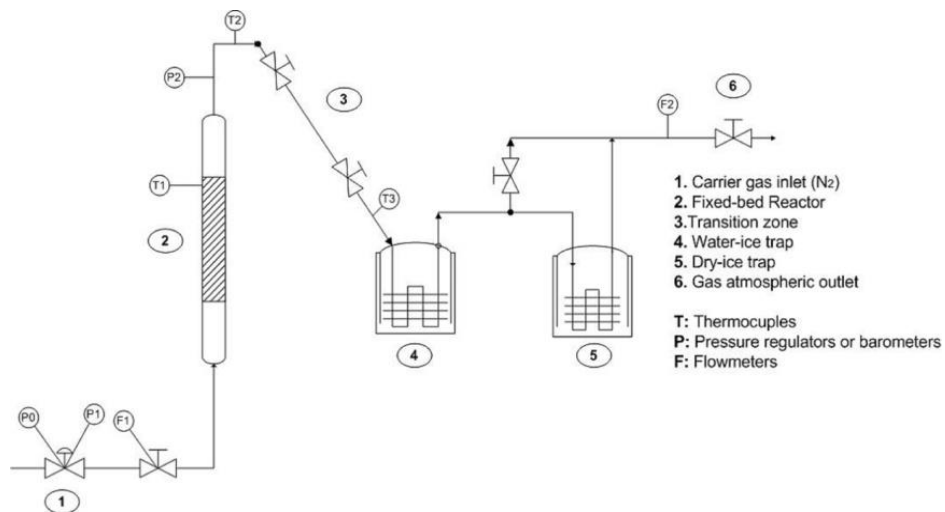


Figura 2. Unidad piloto de pirólisis a lecho fijo.

Se trata de un reactor a lecho fijo a escala piloto alimentado con nitrógeno (Grado 4.8), por la parte inferior del reactor a presión constante. El reactor utilizado (acero inoxidable 316 L) tiene una longitud de 54 cm con diámetros internos y externos de 3,5 y 3,9 cm, respectivamente. Se utilizó una chaqueta eléctrica (2400 W a 220 V)

a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 30°C/min, para la transferencia de energía en el reactor. Los gases producidos, junto con el nitrógeno, salen por la parte superior del reactor y son dirigidos hacia la zona de enfriamiento que consta de dos trampas en acero inoxidable 316 L. La primera trampa utiliza hielo seco y la segunda hielo común con el fin de asegurar la condensación de todos los componentes volátiles presentes en el gas. Finalmente los gases libres de los volátiles, son enviados hacia el medidor de flujo de masa antes de ser emitidos a la atmósfera.

La **Tabla 6** muestra las condiciones de operación y los rendimientos en gases, líquidos y sólidos que se usaron en la evaluación del modelo desarrollado [55]. El tiempo de reacción fue de 120 min y la presión 1 barg.

Tabla 6. Rendimientos experimentales usados para la evaluación del modelo.

PRUEBA	TEMPERATURA [°C]	FLUJO N ₂ [Nml/min]	RENDIMIENTO LÍQUIDO [%p]	RENDIMIENTO SÓLIDO [%p]	RENDIMIENTO GAS [%p]
1	400		12,35±0,48	77,56±2,26	10,08±2,75
2	466	116	22,00±1,68	64,09±2,10	13,90±0,41
3	533		39,94±3,50	39,67±3,88	20,38±0,37
4	600		39,00±1,20	39,90±0,51	21,09±0,68
5	400		15,22±0,82	77,52±1,04	7,25±0,21
6	466	155	25,08±1,97	62,05±0,37	12,86±1,59
7	533		37,17±2,87	47,69±3,05	15,14±0,18
8	600		41,96±0,33	38,05±0,16	19,98±0,17
9	400		21,60±5,02	70,12±3,45	8,27±1,56
10	466	233,3	24,57±0,31	62,52±1,27	13,49±0,96
11	533		38,14±3,93	46,60±4,64	15,25±0,70
12	600		42,60±1,20	37,79±0,58	19,60±0,61

2.5 Comparación de datos experimentales vs simulados

Para la evaluación del modelo matemáticos propuesto, se compararon los resultados arrojados por éste con los obtenidos experimentalmente usando las condiciones operacionales propias del proceso de pirólisis y los rendimientos de productos finales (gases, líquidos y sólidos). Las conclusiones resultantes se apoyaron en un análisis estadístico de tipo ANOVA.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del caucho de llanta

El análisis próximo se presenta en la **Tabla 7**, en la cual se observa que los compuestos poliméricos NR, BR, SBR y SR están constituidos principalmente por materia volátil con un carbono fijo que no supera el 0,05 %p. Por otro lado, los resultados del análisis próximo de la muestra de caucho de llanta (TR) concuerdan con los obtenidos por otros autores [18, 20, 32, 35].

La **Tabla 7** también exhibe la caracterización de la muestra de TR en sus componentes poliméricos. Se observa que según los resultados, su composición es próxima a un caucho de llantas para vehículos pesados [16, 56].

Tabla 7. Análisis próximo para las muestras de caucho y análisis por componentes para la muestra TR.

	<i>Análisis próximo para las muestras de caucho (%p)</i>				<i>Composición de la muestra</i>
	Humedad	Material volátil	Carbón fijo	Cenizas	Concentración (%p)
NR	0,69	98,00	0,02	1,29	49,46
BR	0,18	99,50	0,02	0,30	14,53
SBR	1,09	98,26	0,00	0,65	1,42
SR	0,08	99,09	0,05	0,78	0,35*
TR	1,20	65,41	27,31	6,08	

* SBR compuesto por 1,07%p de BR y 0,35%p de SR.

3.2 Determinación del mecanismo de reacción

3.2.1 Análisis TGA

La **Figura 3** muestra la curva de TGA realizada en atmósfera inerte según lo estipulado en la metodología así como la primera derivada de dicha curva. De acuerdo con la figura, la descomposición térmica de la muestra de TR se produce antes de la degradación de sus compuestos poliméricos. Se puede suponer por lo tanto, que a 170 °C aproximadamente (temperatura de inicio de descomposición), deben comenzar a degradarse los compuestos más livianos como el aceite, antidegradantes, cera, ácido esteárico y otros compuestos orgánicos usados durante la fabricación del caucho de llanta [9, 12, 18, 31]. La descomposición del TR termina aproximadamente a 500 °C manteniéndose un 35%p de material sólido sin degradarse, el cual permanece constante hasta 600 °C (34%p). De acuerdo con el análisis próximo del caucho de llanta (Ver **Tabla 7**), esta cantidad de sólido remanente podría estar asociado principalmente al negro de humo usado para su fabricación (carbón fijo: 27,31%p), así como a otros aditivos igualmente presentes que son de carácter inorgánico, como sílice y óxido de zinc (cenizas: 6,08%p).

Los compuestos de caucho de TR comienzan su descomposición aproximadamente a 308 °C. A esta temperatura, el NR inicia su degradación seguido del BR y SBR entre a 320 y 350 °C, aproximadamente. Los resultados concuerdan con lo reportado por otros autores [9, 12, 18, 43 - 51]. La degradación de estos polímeros se completa a temperaturas superiores a 500°C con un contenido de material sólido remanente de aproximadamente 1% p, no superior a 2% p y las temperaturas en las que hay mayor pérdida de masa se presenta entre 398 y 489°C los cuales se encuentran en el rango de temperaturas reportadas en la literatura (370 - 520°C, Ver **Tabla 8**).

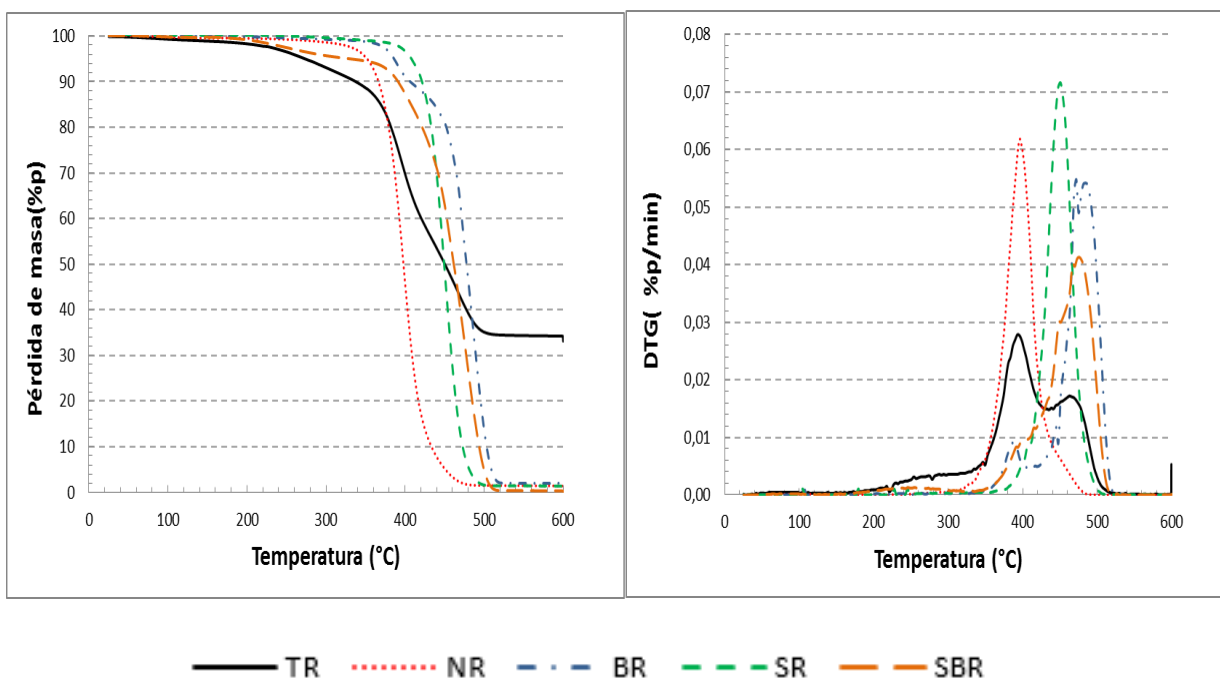


Figura 3. Degradación térmica en atmósfera de nitrógeno por TGA y curva de DTG de la muestra de TR, NR, BR, SBR y SR.

Tabla 8. Temperaturas máximas en la descomposición de cada caucho según curvas DTG.

Referencia	Vel. Calen. [°C/min]	NR [°C]	BR [°C]	SBR [°C]
Este estudio	30	398	480-489	481
<i>William et al. [9]</i>	5	375	400-455	455
	20	420	495	485
	40	420	510	485
	80	425	520	505
<i>Lee et al. [26]</i>	20	403	501	485
<i>Seidet et al. [33]</i>	10	378	458	468
<i>Luda et al. [47]</i>	10	-	470-475	-
<i>Cheng et al. [48]</i>	10	370	-	-

Los resultados sugieren, por lo tanto, que el sólido obtenido durante la pirólisis de TR, no es resultado de la descomposición de los componentes poliméricos que lo constituyen y debe entonces asociarse a la no degradación de otros componentes como el negro de humo y materiales de tipo inorgánico, como sílice y óxido de zinc, usados en la fabricación de llantas. De acuerdo con estos resultados, para el modelo matemático desarrollado se considera que durante la descomposición de los componentes poliméricos de TR sólo producirán gases y líquidos.

3.2.2 Análisis DSC

La **Figura 4** presenta los termogramas de las muestras de NR, BR, SR y SBR, respectivamente. Como se puede observar para todos los casos, la degradación térmica inicia con una etapa exotérmica seguida por una etapa endotérmica que se da a más alta temperatura. Por otro lado, se observa además, para el caso del NR y del SBR, un tercer evento de carácter exotérmico a temperaturas superiores. La **Tabla 9** muestra la temperatura en el flujo de calor máximo alcanzado para cada caucho estudiado. De acuerdo con esta tabla, NR es el primero en iniciar su descomposición (como también se observa en ATG, ver **Figura 3** y **Tabla 8**), seguido de la degradación térmica de SR y BR.

Tabla 9. La temperatura en el máximo flujo de calor observado en el análisis de DSC para cada caucho.

Caucho	La temperatura en el máximo flujo de calor (°C)		
	Primera etapa (reac. exotérmicas)	Segunda etapa (reac. endotérmicas)	Tercera etapa (reac. exotérmicas)
NR	356,17	381,39	458,05
BR	366,65	450,53	
SBR	365,09	428,15 - 449,82	546,27
SR	---	417,62	

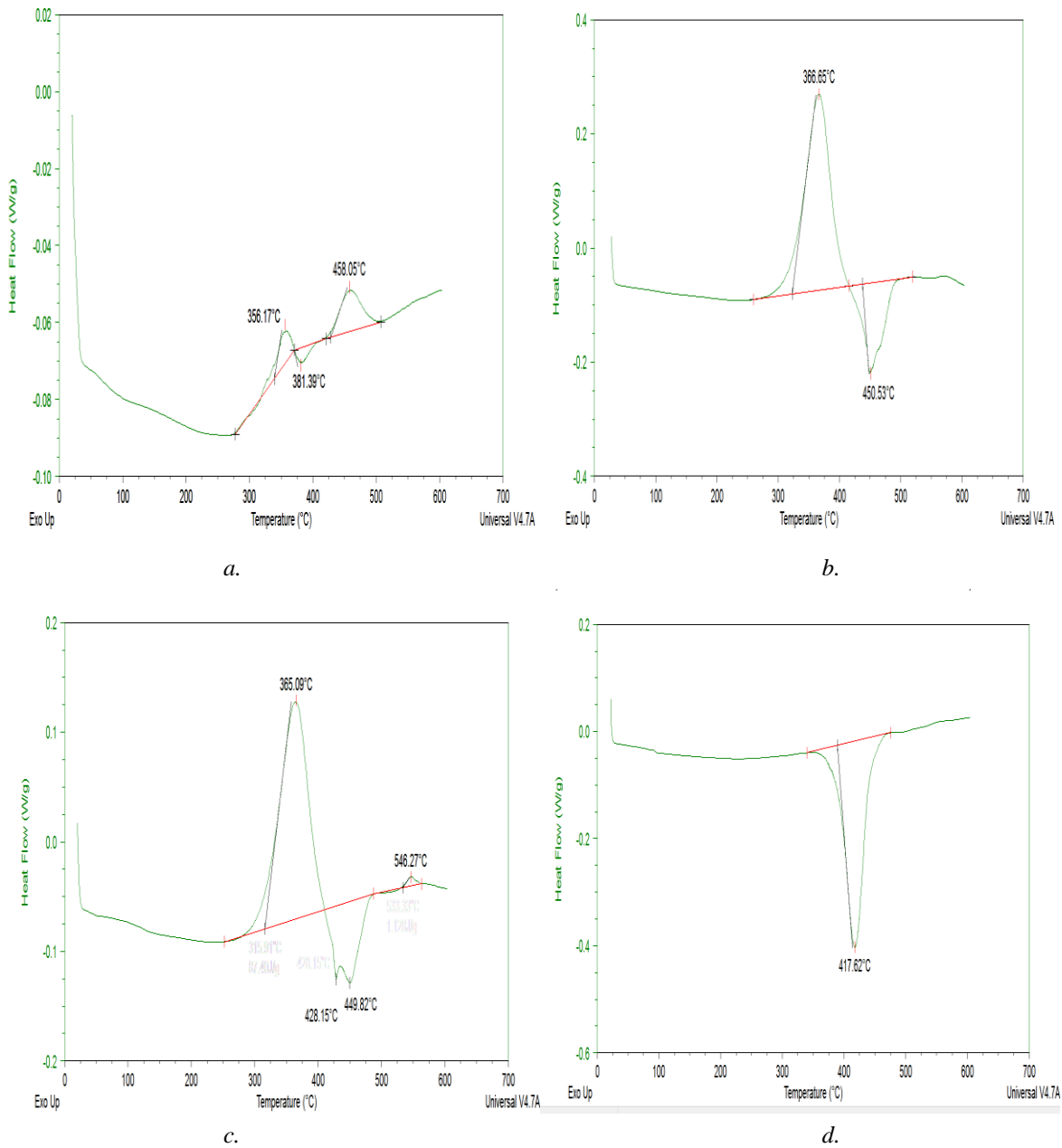


Figura 4. Termograma DSC para (a) NR, (b) BR, (c) SBR y (d) SR

En el caso de SBR, su descomposición puede ser asimilada como el resultado de la descomposición de sus componentes individuales: BR y SR, como se observa en la **Figura 4**. Según esa aproximación se puede asociar la primera etapa de descomposición (exotérmico) de SBR a la primera etapa del BR y la segunda

(endotérmico) a un evento combinado entre SR y BR. Finalmente, se observa una tercera etapa (exotérmico) posiblemente craqueo con un bajo flujo calórico antes de 600°C.

Varios autores [43, 44, 46 - 50,57], entre ellos Tamura *et al.* [50], afirman que este tipo de cauchos vulcanizados al ser sometidos a un tratamiento térmico en ambiente inerte o vacío, primero presenta rompimiento al azar de cadenas; inicialmente los enlaces azufrados (>80°C, energía de disociación para S-S de 428,9 kJ/mol [58]) y luego la cadena principal cerca a los 200°C (energía de disociación C-C y C-S de 607 y 761 kJ/mol, respectivamente [58]). Los radicales libres producidos por las reacciones anteriores reaccionan por recombinación formando dobles enlaces carbono-carbono en la cadena principal y generando, por ejemplo, estructuras 1,2 de isomerización cis/trans [44, 50].

No obstante, el mecanismo de formación de compuestos aromáticos a partir de caucho de llantas no se ha podido aclarar, aparentemente se presentan mecanismos de producción de dobles enlaces conjugados en la cadena del polímero, indicando que el cambio estructural de tal cadena puede ocurrir parcialmente durante el proceso de entrecruzamiento. Según la literatura [50] los compuestos volátiles se producen en pequeñas cantidades desde una temperatura de 250 °C y promueven la formación posterior de sustancias líquidas viscosas en un porcentaje más bajo.

De acuerdo con lo anterior y teniendo presente los resultados obtenidos por DSC, se propone un mecanismo de reacción constituido principalmente por dos etapas; una primera, exotérmica que incluyen reacciones de ciclización y entrecruzamiento de la cadena polimérica principal y una segunda, endotérmica, de depolimerización. La tercera observada para el NR y SBR, exotérmica, puede deberse a reacciones de craqueo.

3.2.3 Mecanismo de reacción para la pirólisis de NR, BR y SBR

De acuerdo a las etapas presentadas en el análisis térmico, se propone un mecanismo de reacción aparente para cada uno de los componentes poliméricos que constituyen el caucho de llanta usada.

Para la descomposición del NR (ver **Figura 5**), se puede explicar por la formación de isopreno y dipenteno (limoneno [59]) como los productos principales, resultados de una primera etapa de ciclización y reticulación de la cadena polimérica principal y una etapa final de depolimerización a compuestos cíclicos. Según Chen *et al.* [48] y Straus *et al.* [49], el mayor rendimiento de dipenteno ocurre entre 300 y 370°C por encima del observado en el isopreno. Los autores igualmente observaron que al aumentar la temperatura, el rendimiento del dipenteno disminuye mientras que el de isopreno se mantuvo constante, esto sugiere la presencia de reacciones de craqueo a temperaturas más altas. Por tanto, el mecanismo aquí propuesto, sugiere una tercera etapa asociada a reacciones de craqueo, en concordancia con el DSC (alrededor de 458°C).

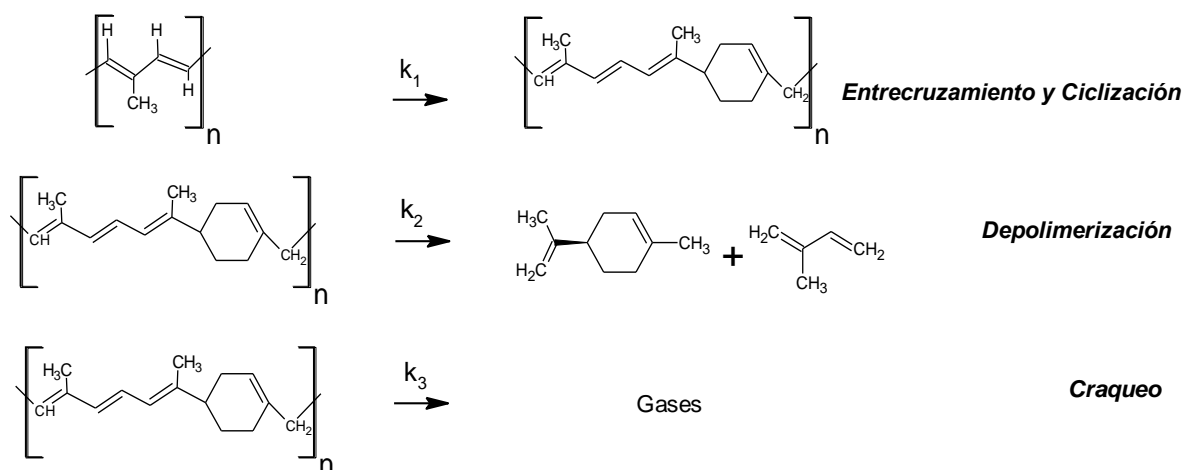
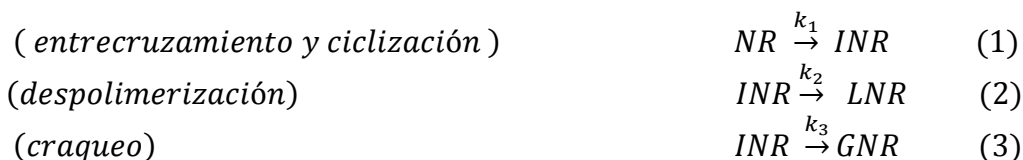


Figura 5. Esquema del mecanismo de reacción para la descomposición del NR.

El mecanismo de reacción incorporado en el modelo matemático desarrollado en este estudio puede ser esquematizado según las etapas de reacción 1 a 3. Se contempla por tanto, la formación de un intermediario (INR) de la primera reacción (entrecruzamiento y ciclización) necesario para la producción de líquidos (de la etapa 2, LNR) y gases de la reacción (de la etapa 3, GNR).



Para el caso del BR, al igual que el NR y lo observado en los resultados DSC, se propone un mecanismo constituido por una primera etapa asociada a reacciones de entrecruzamiento y ciclización de las cadenas principales, seguido por una segunda etapa de depolimerización (ver **Figura 6**) formando 4-vinil-ciclohexeno y 1,3-butadieno como principales productos, en concordancia con la literatura [45, 47].

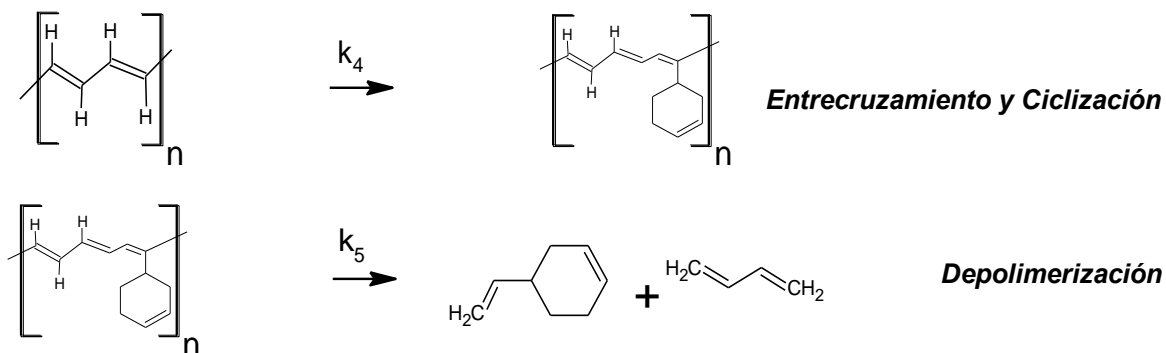


Figura 6. Esquema del mecanismo de reacción para la descomposición del BR.

El mecanismo de reacción esquematizado usando las dos etapas de reacción descritas anteriormente (ecuaciones 4 y 5). De igual forma, se contempla la formación de un intermediario (IBR) en la primera reacción y se declara como producto final la formación de líquidos (LBR).

(*entrecruzamiento y ciclización*)



(*despolimerización*)



Para la definición de un mecanismo de descomposición de SBR se debe considerar que el aporte mayoritario lo realizará la descomposición de su componente butadieno y muy poco será producido por el estireno, ya que como lo define la literatura la cantidad de SR es siempre bajo (no supera el 25% según CIWMB [24] y Park *et al.* [29]).

De acuerdo con lo observado por el análisis DSC, el mecanismo de reacción debe considerar las etapas de descomposición iniciales del butadieno; entrecruzamiento y ciclización, y depolimerización (**Figura 6**) y adicionalmente, una etapa de depolimerización del componente SR presente en esta mezcla como lo muestra la **Figura 7**.

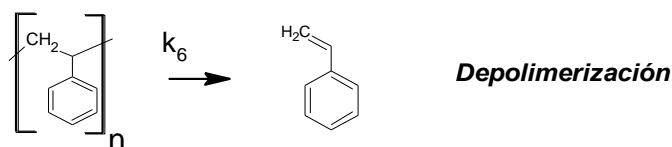


Figura 7. Esquema del mecanismo de reacción para la depolimerización de SR.

Se propone entonces para este estudio, tener en cuenta la descomposición del BR presente en SBR dentro del mecanismo propuesto para BR, de esta manera solo se tiene en cuenta una etapa de reacción adicional asociada a la depolimerización de SR (ver **Figura 7**), la cual se esquematizó con la ecuación 6 [43,44]. En el modelo la cantidad de BR en SBR fue adicionada a la composición de BR total.

(*despolimerización*)



Esta simplificación no debe afectar de manera marcada los rendimientos de productos calculados por el modelo, ya que según la caracterización realizada (ver

Tabla 7), la cantidad de SBR en la muestra de estudio es baja (1,42%p) y por tanto, su influencia en los rendimientos de productos debe ser igualmente baja.

La composición de entrada del caucho de llanta, fue por tanto considerada como una mezcla de los componentes poliméricos NR, BR y SR en las proporciones: 49,46%p, 15,6%p y 0,35%, respectivamente, normalizadas a 100%. La etapa de craqueo observada por DSC para SBR (**Figura 4**) no fue considerada en el modelo propuesto ya que la cantidad de este componente polimérico en la muestra de TR es muy baja (**Tabla 7**) y por tanto se asume despreciable.

En la **Tabla 10**, se presentan las leyes de velocidad para cada uno de las etapas propuestas de los mecanismos de reacción descritos anteriormente.

Tabla 10. Leyes de velocidad para los componentes NR, BR y SR.

NR	BR	SR
$R_{1(INR)} = k_1 C_{(NR)}^{n_1}$	$R_{4(IBR)} = k_4 C_{(BR)}^{n_4}$	$R_{6(SR)} = k_6 C_{(LSR)}^{n_6}$
$R_{2(LNR)} = k_2 C_{(INR)}^{n_2}$	$R_{5(LBR)} = k_5 C_{(IBR)}^{n_5}$	
$R_{3(GNR)} = k_3 C_{(INR)}^{n_3}$		

3.2.4 Determinación de los parámetros cinéticos

Los datos de DSC permitieron no sólo proponer un mecanismo de reacción, sino además determinar los parámetros cinéticos asociados a cada uno de los eventos térmicos observados. Los detalles del cálculo usando el método de Bochardt-Daniels para reacciones de orden n se encuentran en el

ANEXOS

Anexo A.

La **Tabla 11** presenta los valores de factores de frecuencia, energías de activación y ordenes de reacción obtenidos para cada una de las etapas de reacción propuestas (ecuaciones 1-6). La Tabla también ilustra datos reportados en la literatura [9,18, 20, 30, 31,60, 61].

Como es de esperarse, se observa que las energías de activación de los eventos exotérmicos son más bajas que las de los endotérmicos. El orden de magnitud de estos valores concuerda con los valores dados en la literatura. Cabe aclarar que los valores reportados en la literatura fueron generalmente obtenidos a partir de análisis termogravimétricos y por tanto, corresponden a valores de reacciones globales de descomposición.

En cuanto a los valores de órdenes de reacción calculados se observa que el mecanismo propuesto corresponde a un mecanismo de reacción aparente con valores de órdenes que oscilan entre 0,9 y 1,9 aproximadamente. La consideración de orden 1, generalmente usada en otros estudios, no parece por tanto ser correcta.

Tabla 11. Energías de activación, factores pre-exponenciales y orden de reacción de las muestras de caucho obtenidos del análisis DSC

Etapa de reacción	Ea [kJ/mol]	ko	n	Datos Literatura*	
				Ea [kJ/mol]	ko [s ⁻¹]
NR-ciclización	217,33	6,97E+12	1,77	118-254	E+7→E+14
NR-depolimerización	589,73	3,69E+34	1,90		
NR-craqueo	333,13	9,99E+19	1,32		
BR-ciclización	228,88	4,01E+13	1,25	125-280	E+4 →E+16
BR-depolimerización	295,81	1,07E+17	0,94		
SR-depolimerización	255,99	3,31E+16	1,43	200-277	E+18

* [9,18, 20, 30, 31, 60,61].

3.3 Modelo matemático para la pirólisis de TR en un reactor a lecho fijo

El modelo propuesto tiene en cuenta las siguientes consideraciones generales:

- La reacción ocurre de forma homogénea y uniforme a través del lecho.
- El producto sólido se consideró como la suma del carbón (negro de humo) y el caucho que no reaccionó.
- Como el tamaño de partícula de la muestra es muy pequeña y de acuerdo con estudios anteriores [62] se puede despreciar las limitaciones difusionales o perfiles térmicos intrapartículas que puedan existir.
- Teniendo presente el diámetro del reactor ($ID = 35\text{mm}$), se considera flujo tipo tampón y por lo tanto, no se considera la existencia de perfiles radiales.
- Como la relación diámetro/longitud del reactor es alta ($L/D \approx 15$), se considera que el flujo está completamente desarrollado en toda la longitud de la zona del lecho fijo.

El modelo propuesto considera una degradación en discontinuo de cada polímero que se produce según el mecanismo de reacción propuesto. La producción del intermediario es igualmente discontinua a diferencia del material volátil (*gases y líquidos*) producido por distintas reacciones, el cual se considera que no permanece en la zona de reacción sino que son eliminados constantemente y de manera continua por arrastre con un gas inerte, de acuerdo con el protocolo experimental propuesto. Las ecuaciones 7-15 describen el sistema de ecuaciones resultante.

$$\text{Caucho natural (NR)} \quad \left(\frac{\partial C_{NR}}{\partial t}\right) = -k_1 C_{NR}^{n_1} \quad (7)$$

$$\text{Intermediario (INR)} \quad \left(\frac{\partial C_{INR}}{\partial t}\right) = k_1 C_{NR}^{n_1} - k_2 C_{INR}^{n_2} - k_3 C_{INR}^{n_3} \quad (8)$$

$$\text{Líquidos (LNR)} \quad \left(\frac{\partial C_{LNR}}{\partial t}\right) + \left(v_Z \frac{\partial C_{LNR}}{\partial z}\right) = k_2 C_{INR}^{n_2} \quad (9)$$

$$\text{Gases (GNR)} \quad \left(\frac{\partial C_{GNR}}{\partial t} \right) + \left(v_Z \frac{\partial C_{GNR}}{\partial z} \right) = k_3 C_{INR}^{n_3} \quad (10)$$

$$\text{Caucho butadieno (BR)} \quad \left(\frac{\partial C_{BR}}{\partial t} \right) = -k_4 C_{BR}^{n_4} \quad (11)$$

$$\text{Intermediario (IBR)} \quad \left(\frac{\partial C_{IBR}}{\partial t} \right) = k_4 C_{BR}^{n_4} - k_5 C_{IBR}^{n_5} \quad (12)$$

$$\text{Líquidos (LBR)} \quad \left(\frac{\partial C_{LBR}}{\partial t} \right) + \left(v_Z \frac{\partial C_{LBR}}{\partial z} \right) = k_5 C_{IBR}^{n_5} \quad (13)$$

$$\text{Estireno en el caucho (SR)} \quad \left(\frac{\partial C_{SR}}{\partial t} \right) = -k_6 C_{SR}^{n_6} \quad (14)$$

$$\text{Líquidos (LSR)} \quad \left(\frac{\partial C_{LSR}}{\partial t} \right) + \left(v_Z \frac{\partial C_{LSR}}{\partial z} \right) = K_6 C_{SR}^{n_6} \quad (15)$$

Para el modelo desarrollado se despreció la entalpía de reacción en el balance de energía [63] ya que la pirólisis de TR es considerada una reacción ligeramente endotérmica con un calor de reacción bajo; estimado en aproximadamente 170 kJ/kg para el NR [61, 64], en 950 kJ/kg para el BR [61, 65] y en 160 kJ/kg para el TR [66].

Adicionalmente se consideró que no hay variación de la temperatura en el lecho (ni radial ni longitudinalmente) debido al diámetro del reactor (ID = 35mm) permitiendo la consideración de flujo tipo tampón, como ya se ha indicado anteriormente. Por tanto, únicamente se tuvo en cuenta la variación de la temperatura de la zona de reacción en función del tiempo y se supuso constante e igual a la velocidad de calentamiento del horno.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \beta \quad (16)$$

Donde T es la temperatura (K), β es la rampa de calentamiento del horno.

3.4 Evaluación del modelo desarrollado

El modelo fue desarrollado en Matlab, en el cual para cada iteración de tiempo las ecuaciones diferenciales ordinarias (7, 8, 11, 12, 14 y 16) se resolvieron usando el solver ODE113, (método de orden variable indicado por Adams-Bashforth, tipo *nonstiff*) y el método de Crank-Nicolson para la solución de ecuaciones diferenciales parciales (9, 10, 13 y 15). Según Giwa *et al.* [54], este método presentaba menores fluctuaciones y mejor solución en el desarrollo de su modelo dinámico comparado con los métodos de diferencias finitas explícita e implícita. El **Anexo B** presenta el algoritmo del modelo desarrollado.

3.4.1 Comparativo datos simulados vs datos de ATG

Con el objetivo de determinar si el modelo propuesto representa correctamente la degradación térmica de cada uno de los polímeros que conforma el caucho de llanta, se decidió comparar los resultados arrojados por el modelo con los obtenidos por balanza termogravimétrica (ver ítem 3.2.1.) a las condiciones de 30°C/min y en atmósfera de nitrógeno. Los datos simulados corresponden a un reactor a lecho fijo de caucho de llanta pirolizado hasta 600°C, con rampa de calentamiento de aproximadamente 30°C/min y flujo volumétrico de nitrógeno de 155 Nml/min.

La **Figura 8** presenta un comparativo de la variación de la concentración (mol/m^3) de cada componente en función de la temperatura obtenida por ATG y por simulación usando el modelo propuesto. Se observa que los perfiles son idénticos entre los dos valores evidenciándose una única pérdida de masa en función de la temperatura hasta valores muy bajos.

Adicionalmente, se observa que las temperaturas simuladas de inicio y terminación de la descomposición dadas por el modelo son aproximadamente las mismas observadas experimentalmente para la descomposición del NR y el SBR. En contraste, para el caso de la descomposición de BR se observa que el valor de la temperatura inicial de descomposición predicha por el modelo es más alta con respecto a lo observado experimentalmente (diferencia de aproximadamente 10-20°C). A pesar de ello, se puede inferir que el modelo logra representar de manera bastante justa lo que sucede durante la degradación de cada polímero y por tanto, permite asegurar que el mecanismo propuesto y los parámetros cinéticos (factor de frecuencia, energía de activación y orden de reacción) asociados, calculados por DSC, son confiables.

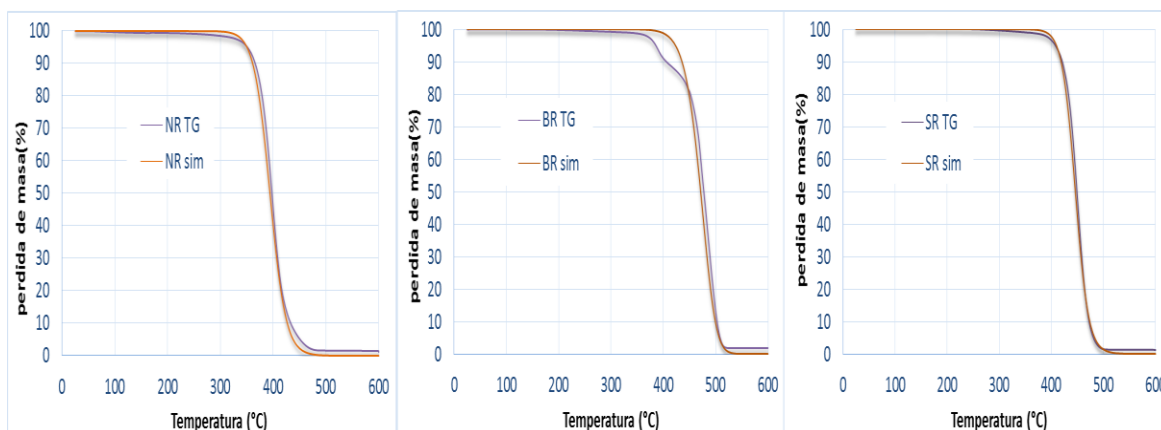


Figura 8. Pérdida de masa (%) en función de la temperatura de los reactivos simulados (NR sim, BR sim y SR sim)) y los obtenidos por TG (NR TG, BR TG y SR TG).

3.4.2 Perfiles de concentración simulados para cada componente

Se realizó igualmente un análisis de los perfiles de concentración en función del tiempo calculados por el modelo para cada componente implicado en el mecanismo de reacción propuesto en función de los tres polímeros que componen el caucho de

llanta. Los datos simulados corresponden a un reactor a lecho fijo de caucho de llanta pirolizado hasta 600°C, con rampa de calentamiento de aproximadamente 30°C/min y flujo volumétrico de nitrógeno de 155Nml/min.

Los perfiles de los reactivos (**Figura 9**) son coherentes para un reactivo en discontinuo y representan efectivamente la secuencia de descomposición del TR ya evidenciada por DSC y ATG; el primero en descomponerse es el NR, seguido del BR y finalmente el SR (ítem 3.2.1).

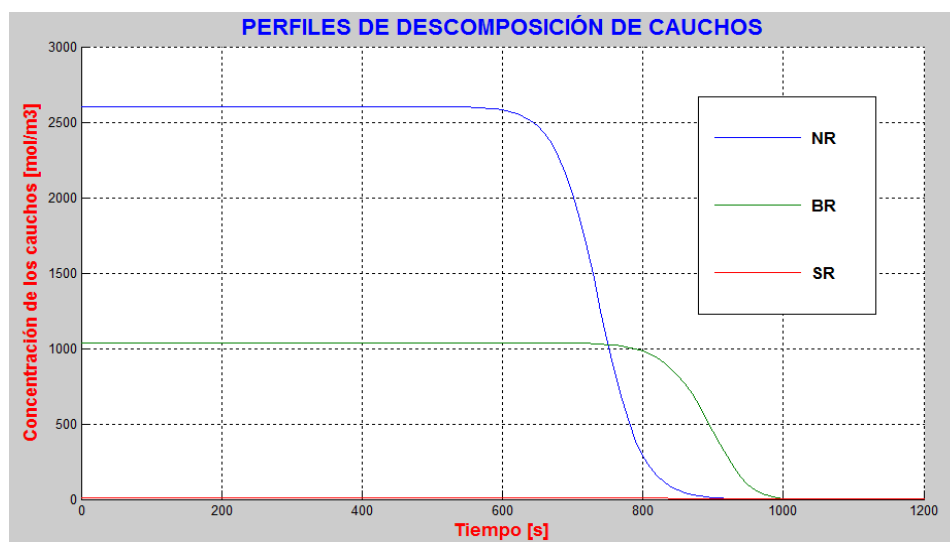


Figura 9. Variación de la concentración de los cauchos(R: NR, BR y SR) en función del tiempo durante la pirólisis de TR (155 Nml/min, 600°C).

En cuanto a los perfiles de intermediarios, la **Figura 10** muestra un comportamiento coherente; un aumento inicial de su concentración en el tiempo debido a la degradación de los polímeros y posteriormente una disminución debido a su transformación en líquidos o gases (productos finales).

En la **Figura 11** se puede observar la variación de la concentración de líquidos y gases productos de cada uno de los polímeros degradados. La suma de LNR (líquidos producidos por la degradación del NR) y LBR (líquidos producidos por la

degradación del BR) corresponderá a la cantidad de líquidos totales producidos durante la descomposición de TR. En el caso de los gases sólo son resultado de la degradación del NR (GNR). El comportamiento observado es consecuencia del comportamiento de los productos intermedios en función del tiempo, ya discutido en el párrafo anterior.

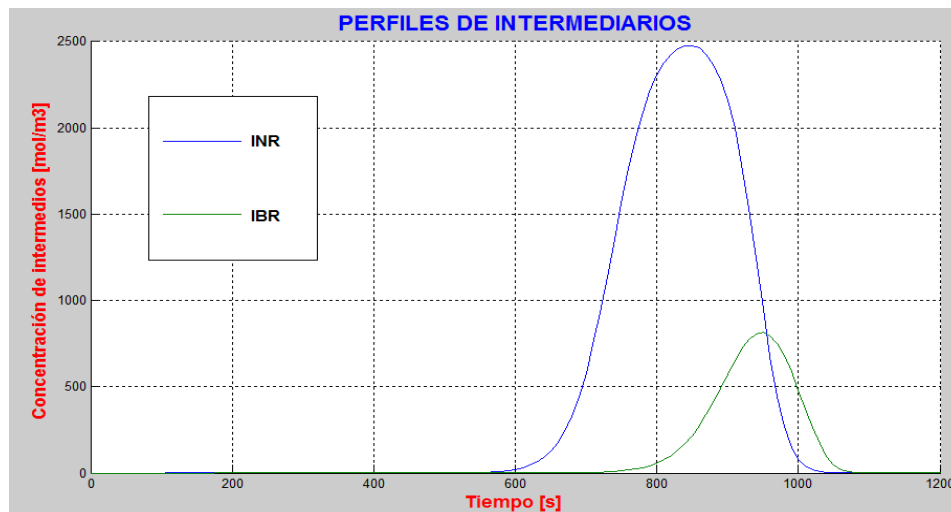


Figura 10. Variación de la concentración de intermedios del NR (INR) y BR (IBR) durante la pirólisis de TR (155 Nml/min, 600°C).

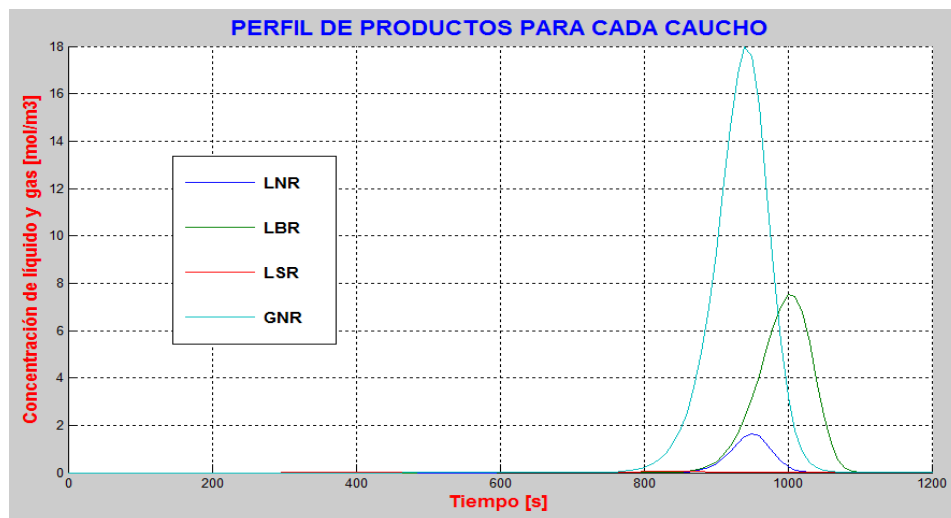


Figura 11. Variación de la concentración de productos líquidos y gases del NR (LNR- GNR), BR (LBR) y SR (LSR) durante la pirólisis de TR (155 Nml/min, 600°C).

Finalmente, con el fin de describir la pirólisis del TR en un reactor de lecho fijo, se presentan los perfiles de concentración de reactivos y productos (**Figura 12**). La concentración de los productos finales presentados corresponde a valores acumulados hasta el tiempo total de reacción (**Figura 11**).

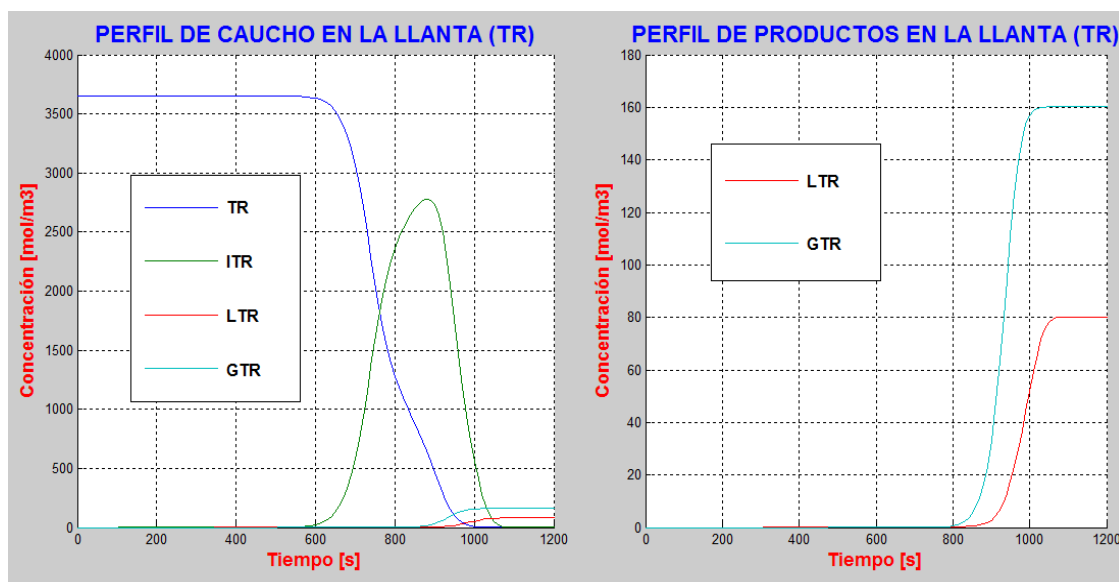


Figura 12. Perfiles de concentración acumulado durante la pirólisis del TR (155 Nml/min, 600°C).

3.4.3 Determinación de variables significativas en el proceso de pirólisis

Con el fin de evaluar si el modelo de lecho fijo propuesto representa correctamente la influencia de las variables de operación sobre el rendimiento de gases y líquidos se realizó un ANOVA. Se consideraron como variables de operación influyentes en el proceso de pirólisis, las sugeridas por la literatura; temperatura y flujo del gas de arrastre [9,16,32,37,67]. Los datos analizados corresponden a los rendimientos de líquidos y gases predichos por el modelo de lecho fijo desarrollado en las condiciones de operación presentadas en la **Tabla 6**.

Se utilizó el software estadístico Statgraphics y se aplicó la función *Forward Selection* para modelos de regresión múltiple, la cual permite determinar modelos ajustados que contienen únicamente las variables de operación más significativas estadísticamente. La ecuación 17 y 18 muestran los modelos de regresión que mejor ajustan para los rendimientos de líquidos y gases, respectivamente. Según se observa, el flujo de gas no parece ser significativo y por lo tanto, no es tenido en cuenta en el modelo final ajustado. El ANOVA para cada modelo es presentado en la **Tabla 12** y los valor-p y t-Statistic para cada variable significativa en la **Tabla 13**.

$$\% Rend_{Liq.} = -58,0203 + 0,155375 * T[^\circ C] \quad (17)$$

$$\% Rend_{Gas.} = -98,6202 + 0,284598 * T[^\circ C] \quad (18)$$

Tabla 12. Análisis de varianza de la Temperatura y flujo de N₂.

Producto	Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón -F	Valor-p
Líquido Ec (17)	Modelo	1611,06	1	1611,06	83,22	0,0000
	Residual	193,593	10	19,3593		
	Total (Corr.)	1804,65	11			
Gas Ec (18)	Modelo	5405,2	1	5405,2	27,57	0,0004
	Residual	1960,81	10	196,081		
	Total (Corr.)	7366,0	11			

Se observa que ambos modelos son significativos a 95% de confianza. Según el análisis realizado, estos modelos (Ec 17 y Ec 18) representan la variabilidad de los datos en un 89,27% y un 73,38%, respectivamente.

Tabla 13. Valor-p y t-Statistic para las regresiones múltiples ajustadas según el ANOVA.

Producto	Parámetro	Estimado	Error estándar	t-Statistic	Valor-p
Líquido Ec 17	Constante	-58,0203	8,60609	-6,74178	0,0001
	Temperatura [°C]	0,155375	0,0170322	9,12243	0,0000
Gas Ec 18	Constante	-98,6202	27,3891	-3,60071	0,0048
	Temperatura [°C]	0,284598	0,0542055	5,25035	0,0004

Por otro lado, se observa que la temperatura es la variable más significativa en los rendimientos de líquidos y gases, estando en concordancia con lo observado experimentalmente por Acosta *et al.* [39] sobre el mismo reactor a lecho fijo simulado en este estudio [39].

La **Figura 13** muestra la influencia de las variables de operación sobre el rendimiento de líquidos y gases usando la metodología de superficie de respuesta, para los datos simulados, usando el modelo de lecho fijo, y los experimentales (Ver **Tabla 6**). Se aclara que esta comparación debe tomarse con precaución puesto que los datos experimentales se encuentran reportados en porcentaje másico, diferente a los datos simulados que se encuentran en porcentaje molar. Por lo tanto, sólo es posible comparar tendencias en la influencia de las variables sobre dichos rendimientos más no valores de estos.

Se evidencia que el modelo desarrollado representa correctamente la influencia de la temperatura sobre los rendimientos de productos (a flujo de N_2 constante), en especial el de los líquidos, caso opuesto a lo observado para el flujo de N_2 (a temperatura constante) donde los rendimientos predichos por el modelo no parecen estar afectados por esta variable contrario a lo observado experimentalmente. Esto puede deberse a que el modelo considera una velocidad de gases constante con el tiempo cuando lo más probable es que esta varíe debido al cambio de porosidad en el lecho producto de la descomposición del sólido. Sin embargo, se pudiera pensar que esta falencia en la predicción de rendimientos a diferentes flujos de N_2 podría no ser significativa para la validación del modelo si se tiene en cuenta que la influencia del flujo de N_2 sobre los rendimientos de productos en las condiciones de operación estudiadas no es estadísticamente significativa, como lo constató experimentalmente Acosta *et al.* [39], quienes trabajaron en este mismo reactor.

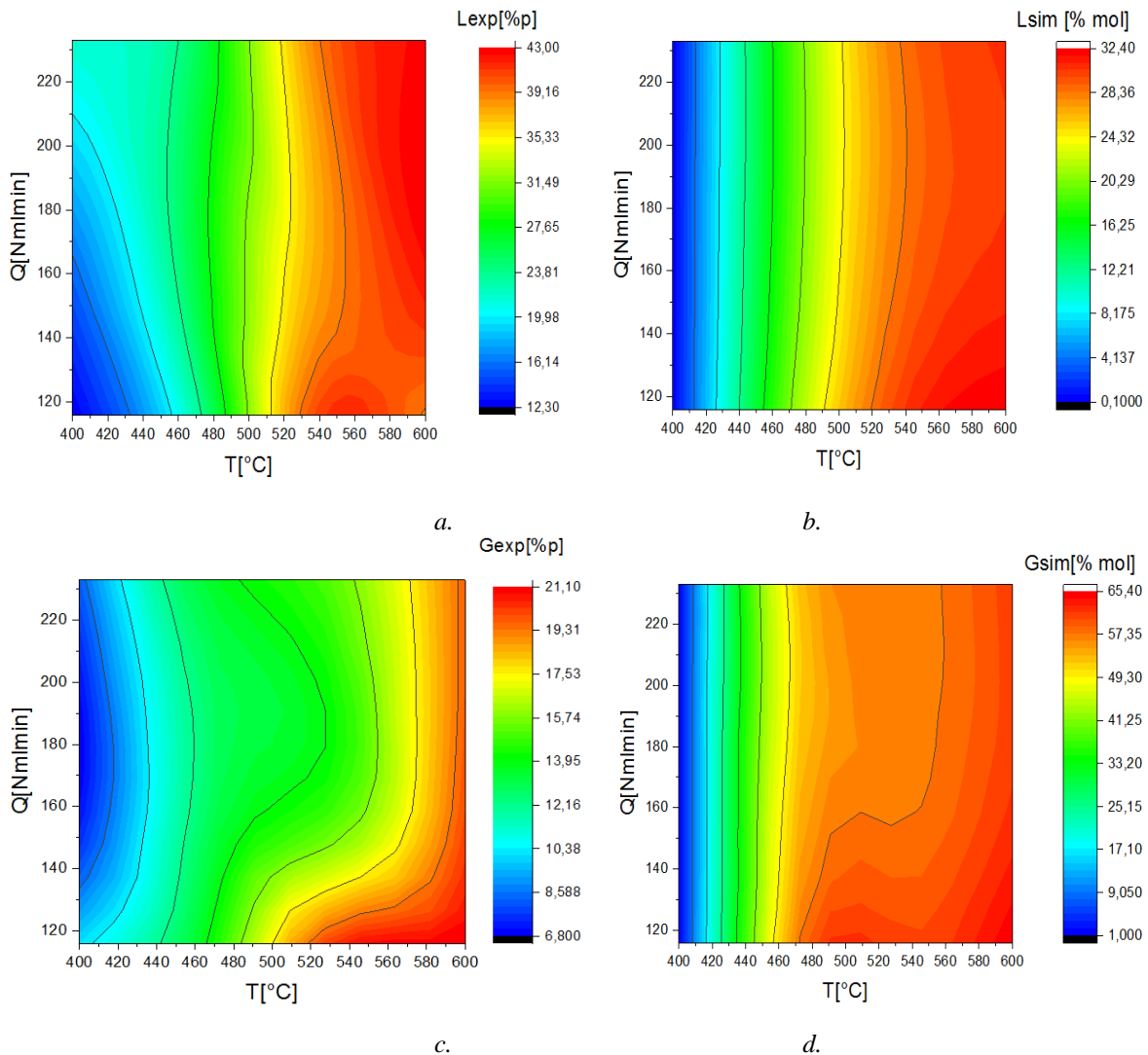


Figura 13. Rendimientos de a) líquidos y c) gas experimental (%p) y del modelo b) líquidos y d) gas (%mol) en función de la temperatura y del flujo de N_2 .

Las diferencias observadas entre los rendimientos de productos predichos por el modelo y los obtenidos experimentalmente a diferentes condiciones de operación puede deberse a la existencia de reacciones de craqueo secundario no tenidas en cuenta en el mecanismo de reacción desarrollado, pero que experimentalmente han sido observadas. De acuerdo con la literatura [32, 68, 69] en procesos de pirólisis se presenta una disminución del rendimiento de líquidos debido a la formación de gases producidos por craqueo térmico de los primeros. Se ha evidenciado que este

craqueo secundario se ve favorecido a altos tiempos de residencia de gases en la zona caliente (sección de reacción) y, principalmente, altas temperaturas. Es precisamente en estas condiciones de temperatura que se observan las mayores diferencias entre los valores simulados y los obtenidos experimentalmente en la **Figura 13**.

Otra explicación posible a las diferencias observadas entre los resultados experimentales y los simulados es considerar una variación en la composición tanto de los líquidos como de los gases en función de la temperatura que afecte el peso molecular de estos. La **Figura 14** muestra un comparativo de los rendimientos obtenidos experimentalmente en porcentaje en peso y los calculados a partir del modelo en porcentaje molar en el rango de condiciones de operación presentado en la **Tabla 6**.

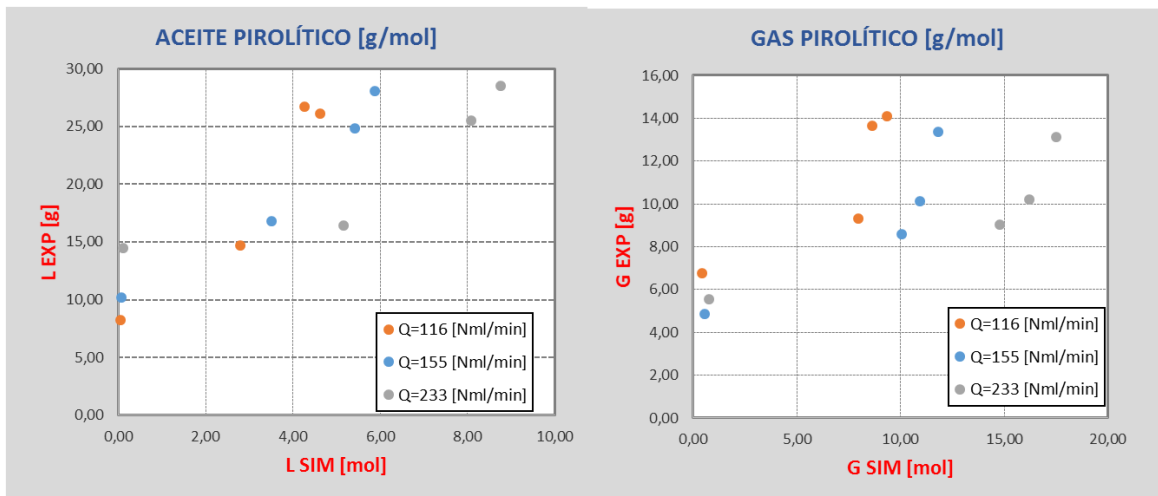


Figura 14. Comparación de experimental [g] vs simulados [mol] del producto.

Se observa que no existe una relación lineal entre ellos lo que deja suponer que el peso molecular puede efectivamente estar variando con la temperatura para un flujo determinado. Según la literatura el peso molecular para líquidos se encuentra en el rango de 40 - 1500 g/mol [37,40,70], y en el caso de los gases podría variar

alrededor de 24 g/mol, según el valor promedio calculado a partir de los datos reportados por González *et al.* [32].

3.4.4 Influencia de la temperatura sobre los rendimientos de productos

La **Figura 15**, presenta el perfil de concentración en función del tiempo predicho por el modelo propuesto para la pirólisis de caucho en la llanta a diferentes temperaturas. Los resultados corresponden a un flujo de N₂ de 233 Nml/min.

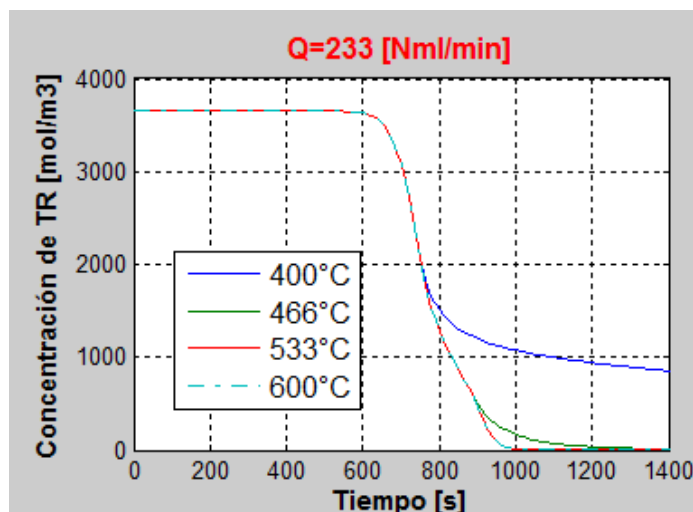


Figura 15. Perfil de concentración del caucho de llanta (TCR) simulado a diferentes temperaturas y a un flujo de N₂ de 233 Nml/min.

De acuerdo con la figura, la descomposición del caucho de llanta sucede casi completamente a temperaturas superiores a 466°C; la temperatura de 400°C aun no es suficiente para lograr la degradación total del caucho en el lapso, concordando con lo observado igualmente en los análisis de DSC y ATG. Aylon *et al.* [15] observaron igualmente que para descomposiciones a temperaturas entre 500°C y 600°C no se presentaba una influencia de la temperatura en la disminución de la concentración de reactivos.

La **Figura 16** al igual que la **Tabla 14 (Anexo C)** muestra la concentración y los rendimientos molares de los productos, respectivamente. Se observa una diferencia apreciable en la producción de gases y líquidos entre 400 y 533 °C, por encima de esta temperatura la concentración de productos permanece invariable. Lo anterior concuerda con autores como Berrueco et al. [69] y Laresgoiti *et al.* [71], quienes en su investigación afirmaron que el rendimiento de líquidos aumenta con la temperatura de 400 a 500°C y que por encima de esta temperatura no se evidencia una influencia significativa en el rendimiento de gases. Igualmente, los autores observaron que aunque no hay un aumento significativo de gases, la variación de la temperatura influye en su composición. Según la literatura [32, 67, 71,72] la máxima fracción de líquidos está de 550-575°C.

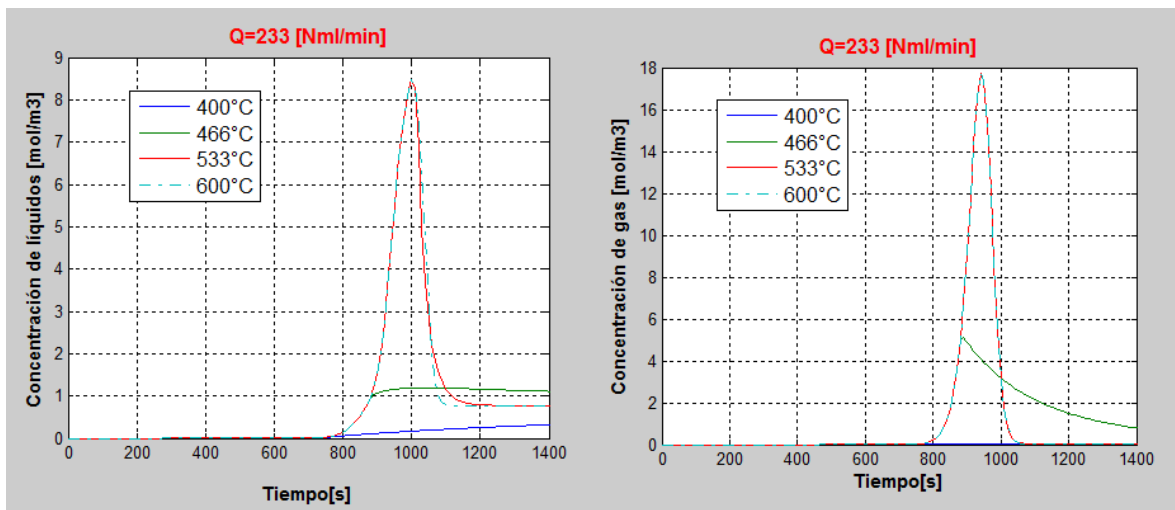


Figura 16. Perfiles de concentración de los productos líquido (LTR) y gas (GTR) simuladas para cada una de las pruebas experimentales de acuerdo al flujo de N₂.

4. CONCLUSIONES

Se propuso un mecanismo de reacción en función de los componentes poliméricos (NR, BR y SR) del caucho de llanta apoyado en técnicas de análisis térmico y se calcularon los parámetros cinéticos asociados. Se identificaron reacciones de ciclización, polimerización y craqueo en cada uno de los tipos de caucho en la llanta. Adicionalmente, en el mecanismo se consideró que la producción de líquidos y gas se debe mayoritariamente a los compuestos poliméricos mientras que la producción del sólido residual se atribuyó al negro de humo e inorgánicos presentes en el caucho y que no se degradan en las condiciones de pirólisis estudiadas.

Se desarrolló un modelo matemático de un reactor de pirólisis a lecho fijo teniendo en cuenta las ecuaciones de momento, masa y energía y el mecanismo de reacción desarrollado, así mismo, se realizó un código en lenguaje de programación para su solución.

La comparación de los resultados arrojados por el modelo y los obtenidos experimentalmente muestra una buena representación de las tendencias esperadas en cuanto a la influencia de la temperatura en los rendimientos de productos, en especial a bajas temperaturas. Las diferencias observadas pueden atribuirse a la no inclusión de reacciones de craqueo secundario en el mecanismo de reacción y/o a la variación del peso molecular de los productos obtenidos con la temperatura.

Por otra parte, se observó que el modelo no logra predecir la influencia de la variación del flujo de gas de arrastre sobre los rendimientos de productos posiblemente debido a la consideración de velocidad de gases constante en función del tiempo a través del lecho de sólido. Sin embargo, teniendo en cuenta que en el rango de flujos estudiado experimentalmente, y simulados en este estudio, se ha evidenciado en otros estudios que su influencia no es estadísticamente significativa,

se podría entonces, considerar que esta falencia del modelo finalmente no penaliza de forma importante las predicciones de rendimientos.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un análisis químico de los productos de pirólisis de TR (líquidos y gases) con el fin de estimar el peso molecular de éstos. Este análisis debe centrarse en la identificación y cuantificación de cada uno de los compuestos presentes tanto en gases como en líquidos.

Se recomienda incluir dentro del mecanismo de reacción propuesto, etapas de craqueo secundario considerado importante a altas temperaturas en los estudios experimentales de pirólisis.

BIBLIOGRAFÍA

Acosta, R. A., Moncada S. J., Gauthier-Maradei P., Nabarlatz, D. A. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. *Rev. Invest. Univ. Quindío*. 24(1): 139-145, 2013.

Adrian M. Cunliffe, Paul T. Williams. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 44: 131–152, 1998.

Aguado R., Olazar M., Vélez D., Arabiourrutia M., Bilbao J. Kinetics of scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73: 290–298, 2005.

Amiya R. T., Jeremy E. M., Drew E. W., Stephen J. E., and Richard J. F. A Novel Approach to Improving the Mechanical Properties in Recycled Vulcanized Natural Rubber and Its Mechanism. *Macromol*. 35: 4616-4627, 2002.

Arrabiourrutia Miriam., Efecto del uso de catalizadores ácidos sobre la distribución de productos en la pirolisis de neumáticos, Universidad del País Vasco, Dpto. de Ingeniería Química, Bilbao España, 2010

ASTM D3452-93. Standard Practice for Rubber—Identification by Pyrolysis-Gas Chromatography. 2002.

ASTM D6370 – 99 Standard Test Method for Rubber—Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA). Reapproved 2009.

Augustine Quek, Rajashekhar Balasubramanian. Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 95: 1 – 13, 2012.

Aylon E., Callen M.S., Lopez J.M., Mastral A.M., Murillo R., Navarro M.V., Stelmach S. Assessment of tire devolatilization kinetics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 74: 259–264, 2005.

B. Danon, P. van der Gryp, C.E. Schwarz, J. F. Gogerns. A review od dipentene (DL-limonene) production from easte tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. Article in press (2015).

B. de B. Darwent. "Bond dissociation energies in simple molecules". National Standars Reference Data System (NSRDS). NSRDS-NBS 31, 52.1970.

Berrueco C., Esperanza E., Mastral F.J., Ceamanos J., García-Bacaicoa P. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 74: 245–253, 2005.

C., Encarnación; Cerezo, Lidia; Urbina, Lidia. Valorización material energética de neumáticos fuera de uso, Informe de vigilancia tecnológica. Fundación para el conocimiento. Madrid. Junio de 2008.

Charpenay, S., Wójtowicz, M. A. and Serio, M. A., Pyrolysis kinetics of the waste-tire constituents: extender oil, natural rubber, butadiene rubber, and styrene-butadiene rubber. *ACS Div. of Fuel Chem. Prepr.* 43 (1): 185–191, 1998.

Chen F., Qian J. Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene. *Fuel*. 81: 2071–2077, 2002.

Chen, K. S., Yeh, R. Z. Kinetics of Thermal Decomposition of Styrene-Butadiene Rubber at Low Heating Rates in Nitrogen and Oxygen. *Combust. Flame*. 108: 408-418, 1997.

Cheung, K.-Y., Lee, K.-L., Lam, K.-L., Lee, C.-W., Hui, C.-W. Integrated kinetics and heat flow modelling to optimise waste tyre pyrolysis at different heating rates. *Fuel Process Technol.* 92: 856–863, 2011.

Choi, S.-S. Characteristics of the pyrolysis patterns of styrene-butadiene rubbers with differing microstructures. *J. of Anal. Appl. Pyrolysis*. 62: 319–330, 2002.

Conesa J.A., Font R., Fullana A., Martín-Gullón I., Aracil I., Gálvez A., Moltó J., Gómez-Rico M.F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 84: 95–102, 2009.

Conesa J.A., Fullana A., Font R., Tire pyrolysis: Evolution of Volatile and Semi-volatile Compounds. *Energ. Fuel*. 409-418, 2000.

Cunliffe A.M, P.T. Williams. Composition of oils derived from the batch pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 44: 131–152, 1998.

Diagnóstico ambiental sobre el manejo actual de llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá. [sitio internet] <http://www.ambientebogota.gov.co/c/document_library/get_file?uuid=2b1br194-bfd7-43d9-9350-11dd98b6f426&groupId=10157>. Consultado enero de 2014.

Dupont C., Boissonnet G., Seiler J-M., Gauthier P., Schweich D. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel*. 86: 32-40, 2007.

EPA (United States Environmental Protection Agency). Guía sobre aplicaciones de reciclaje y gestión de las llantas de desecho en EE.UU. y México. [Consultado 3 junio de 2012]. Sitio internet: < <http://nepis.epa.gov/> > 2010.

F.G. Smith, E.J. Daniels, A.P.S. Teotia. "Testing and evaluating commercial applications of new surface-treated rubber technology utilizing waste tires". *Resour. Conserv. Recy.* 15: 133-144, 1995.

Génie de la réaction chimique, Daniel Schweich. Éditions Tec et Doc. 11: 414, 2001.

Giwa A. and Olanipekun Giwa S. Application of Cranl-Nicolson Finite-Difference method to the solution of the dynamic Model of a reactor. *Inter. J. Adv. Scient. Tech. Res.* Vol. 6, 2013.

González J.F., Encinar JM, Canito J.L., Rodríguez J. J. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 58–59: 667–68 3, 2001.

J. M. Encinar, F. J. Beltran, J. F. Gonzalez, M. J. Moreno J. *Chem. Tech. Biotechnol.* 70: 400-410, 1997.

Jale, H., Taner, E., Nergis, E., Muhammed M. Fares and Sefik S. Pyrolysis mass spectrometric analysis of Styrene-butadiene block and random Copolymers. *Eur. Pol.vm. J.* Vol. 33, No. 2: 199-203, 1997.

Janowska G. and Slusarski L. Thermal properties of Cis-1,4-poly(butadiene). *J. Therm. Anal. Calorim.* 65: 205-212, 2001.

Jasminská N., Brestovic T., Carnogurská M. The effect of temperatura pyrolysis process of used tires on the quality of output products. *Acta Mechanic. Automatic.* 7 (1), 2013.

Kwon E. and Castaldi M. J. An investigation of the thermal degradation mechanisms of a waste tire through chemical analysis including hydrocarbons, benzene derivatives, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at high temperature. Department of Earth & Environmental Engineering [HKSM] Columbia University, New York. 16th Annual North American Waste-to-Energy Conference. Philadelphia, Pennsylvania, USA, May 19-21, 2008.

Kyari M., Cunliffe A., and William. P. T. Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires. *Energ. Fuel.* 19: 1165-1173, 2005.

Lah B., Klinar B., Likozar B. Pyrolysis of natural, butadiene, styrene–butadiene rubber and tyre components: Modelling kinetics and transport phenomena at different heating rates and formulations. *Chem. Eng. Sci.* 87: 1–13, 2013.

Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71: 917–934, 2004.

Leung D.Y.C., Wang C.L. Kinetic modeling of scrap tire pyrolysis. *Energ. Fuel.* 13: 421–427, 1999.

Lopez, G., Aguado, R., Olazar, M., Arabiourrutia, M., Bilbao, J. Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions. *Waste manage.* 29: 2649–2655, 2009.

Luda, M. P., Guaita M., Chiantore, O. Thermal degradation of polybutadiene, 2 a) Overall thermal behaviour of polymers with different microstructures. *Makromol. Chem.* 193: 113-121, 1992.

Marek A. Wojtowicz, Michael A. Serio. Pyrolysis of scrap tires: can it be profitable?. *Chem. Tech.* 10: 48(6), 1996.

Martínez J. D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M. V., Mastral A. M. Waste tyre pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 23: 179–213, 2013.

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. 170311 “Llantas usadas”. Marzo 2011 [Consultado el 15 de septiembre de 2012]. Sitio internet: <<http://www.minambiente.gov.co/contenido/contenido.aspx?conID=7018&catID=1189>>.

Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. “Resolución número 1457, 29 de julio de 2010”. [Consultado el 3 de junio de 2012]. Sitio internet: <http://www.minambiente.gov.co/documentos/normativa/ambiente/resolucion/res_1457_290710.pdf>.

Miranda Guardiola, Rosa del Carmen; Segovia Martinez, Ciro César; Sosa Blanco, César Alberto. Pirólisis de Llantas Usadas- cinética. Facultad de Ciencias Químicas, UANL, México. *Ingenierías.* 9 (32): 8-16, 2006.

Murillo, R., Aylón, E., Navarro, M.V., Callén, M.S., Aranda, A., Mastral, A.M. The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Process. Technol.* 87: 143 – 147, 2006.

Norma ASTM E 2041-03. Estandar method for estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimeter using the Bocharadt and Daniels Method. 2003.

O. Senneca, P, Salatino, P, Chirone, R. A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. *Fuel*. 78: 1575–1581, 1999.

Olazar, M., Gartzzen Lopez, M. A., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J. Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 81: 127–132, 2008.

Ospina A., S. Villada Gil. Métodos para caracterizar combustibles líquidos y gaseosos obtenidos de llantas en desuso a través de las normas ASTM. [Consultado 8 febrero de 2013] Sitio internet: <<http://www.funlam.edu.co/revistas/index.php/lampsakos/article/view/830/798>> Artículo de investigación científica y tecnológica. 2011.

Park, S. and Gloyna E. F. Statistical-study-of-the-liquefaction-of-used-rubber-tyre-in-supercritical-water. *Fuel*. 76(11): 999-1003, 1997.

Paul T. Williams and Serpil Besler. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*. 14 (9): 1277-1283, 1995.

Peterson, J. D., Vyazovkin, S., Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly (propylene). *Macromol. Chem. Phys*. 202: 775–784, 2001.

Plan Energético Nacional. contexto y estrategias 2006-2025. ISBN 978-958-97855-7-7. [Consultado Julio de 2014]. Sitio internet < [http://www.upme.gov.co/Docs/PLAN ENERGETICO NACIONAL 2007.pdf](http://www.upme.gov.co/Docs/PLAN_ENERGETICO_NACIONAL_2007.pdf). >..

Pyrocarbon Material Tornier. 2008. [Consultada en mayo de 2012]. Sitio internet < <http://www.pyrocarbon.com/material.php> >.

Rofiqul Islam M., Parveen, M., Haniu, H. and Islam, M. R. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment. *J. Environ. Eng*. 1(1): 89-96, 2010.

Rostek E. and Biernat K. Thermogravimetry as a research method in the transformation processes of waste rubber and plastic products for energy carriers (wte and wtl processes). *J. Sustain. Develop. Energ. Water Environ. Syst*. 1 (2): 163-171, 2013.

S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens. Kinetics and product distribution of end of life tyres (ELTs) pyrolysis: A novel approach in polyisoprene and CEB thermal cracking. *J. Hazard Mater.* 172: 1690–1694, 2009.

Sánchez Y. M. y Villamizar D. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. 2014.

Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kiln and Kyong Ok Yoff . Kinetics of Nonisothermal Thermal Degradation of Styrene-Butadiene Rubber. *Korean s Chem. Eng.* 16(4): 543-547, 1999.

Seidelt S., Muller-Hagedorn M., Bockhorn H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 75: 11–18, 2006.

Straus S. and Madorsky. Pyrolysis of styrene, acrylate and isoprene polymers in vacuum. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 50: 165-176, 1953.

Tamura, S.; Murakami, K.; Kuwazoe, H. Isothermal degradation of cis-1,4-Polyisoprene Vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* 28: 3467, 1983.

The California Integrate Waste Management Board (CIWMB). Effects of waste tires, waste tire facilities, and waste tire projects on the environment. [Consultado 26 agosto de 2012]. Sitio internet: <<http://www.calrecycle.ca.gov/publications/Documents/Tires%5C43296029.pdf>> 432-96-029. 1996.

TNRC INFORMATION. Composition of a tire. Waste Tire Recycling [Consultado mayo de 2013] Sitio internet: <<http://infohouse.p2ric.org/ref/11/10504/html/intro/tire.htm>>. 1999.

Ucar S., Karagoz S., Ozkan A. R., Yanik J. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. *Fuel.* 84: 1884-1892, 2005.

Vázquez P., L. Pizzio, G. Romanelli, J. Autino, C. Cáceres, M. Blanco. *Applied Catalysis.* 235: 233-240, 2002.

Williams P.T. and Taylor D.T. The molecular weight range of pyrolytic oils derived from tyre waste. *J. Anal. Appl. Py.* 29: 111-128, 1994.

Williams P.T. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Manage.* 33: 1714–1728, 2013.

Y. S. Lee, Won-ki Lee, Seong-Gyu Cho, IL Kim, Chan-Sik Ha. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR systems. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78: 85-94, 2007.

Yang J. and Roy C. A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers. *Thermochim. Acta*. 288: 155-168, 1996.

Yang J. and Roy C. A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers. *Thermochim. Acta*. 288: 155-168, 1996.

Zhang Shouyu, Zhu Tingyu, Xiang Yinhua, Zhang Jianmin, Li Haibin. "Study on the pyrolysis behavior of waste tire". Department of Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China.

ANEXOS

Anexo A. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

El estudio cinético de la descomposición térmica de las muestras de caucho desarrolló de acuerdo al protocolo presentado en la norma ASTM E 2041-03 [53], en la cual se tomó los resultados de las pruebas DSC (**Figura 4**) la cual reporta el flujo de calor la cual llamaremos F_c (W/g), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y tiempo (s), a partir de la curva F_c vs t , el área bajo la curva que se forma representa el calor liberado “Q” (**Figura 17 - Figura 20**) y al fraccionarla podemos obtener el calor parcial “q” de la siguiente forma:

$$\int_{t_0}^{t_f} F_c dt = Q \quad (J/g) \quad (19)$$

$$\int_{t_0}^t F_c dt = q \quad (J/g) \quad (20)$$

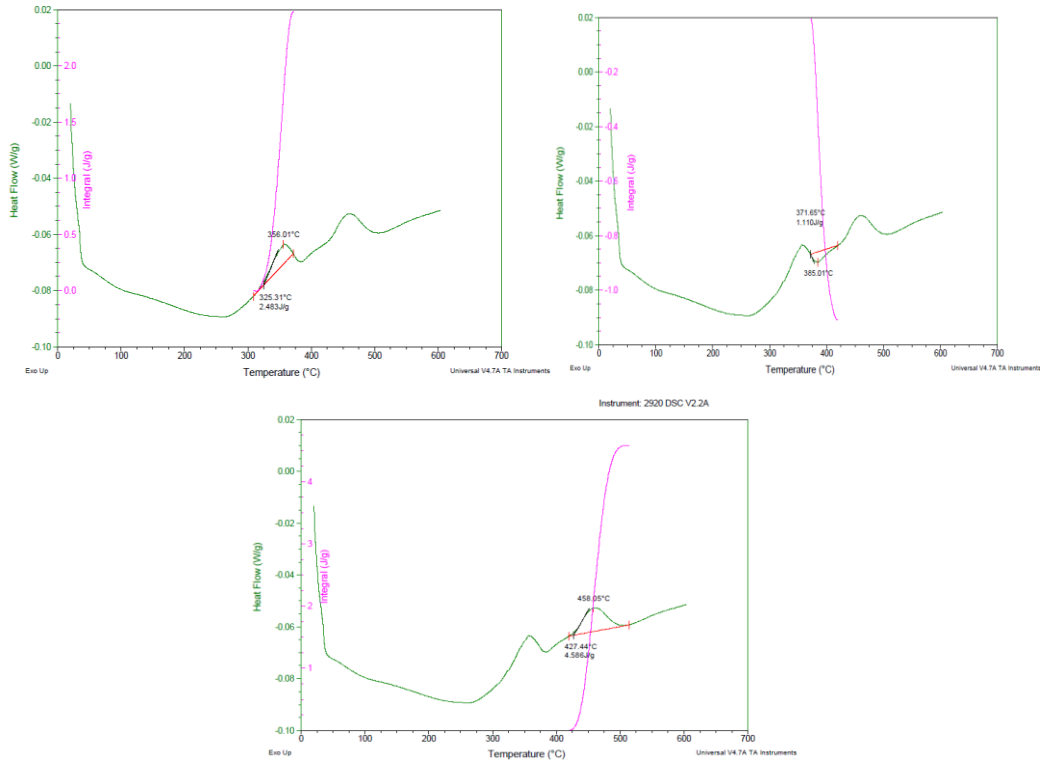


Figura 17. Integración para NR

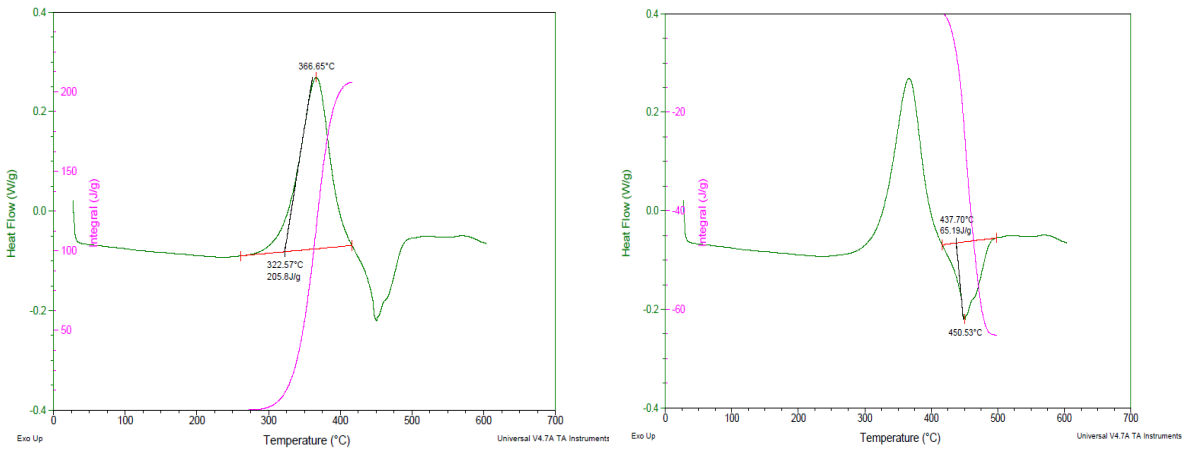


Figura 18. Integración para BR

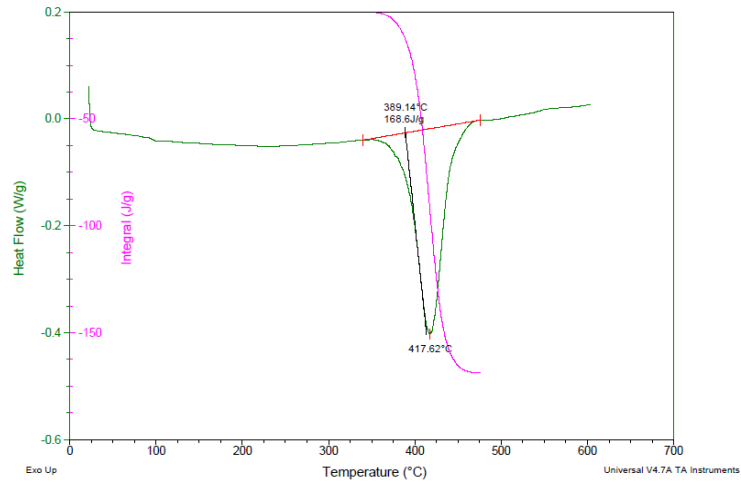


Figura 19. Integración para. SR

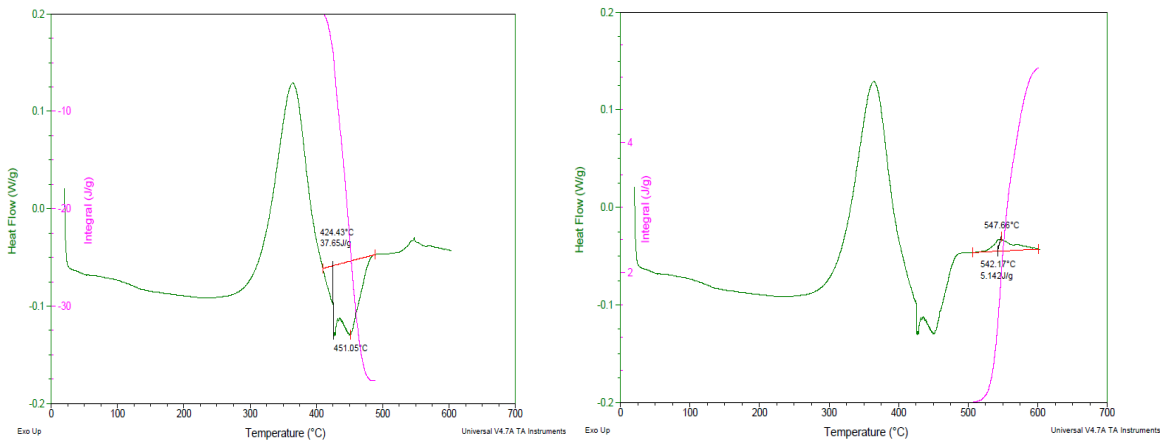
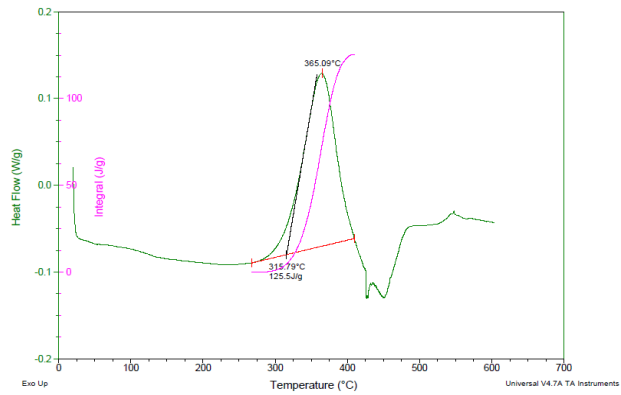


Figura 20. Integración para SBR

Existe una relación de los anteriores términos con la conversión de la muestra, la cual puede ser expresada por:

$$X_i = \frac{q}{Q} = \frac{q M_i}{\Delta H} \quad (21)$$

en la cual, el tercer término M_i corresponde a la masa molecular de la muestra i y ΔH es el calor de reacción definida como $\Delta H = Q M_i$.

Con esto se obtienen datos con los cuales podemos calcular la velocidad de cambio de la conversión en el tiempo (dX/dt) y a partir de éste es posible analizar la velocidad de reacción de descomposición de las muestras, así mismo se crea una base de datos que facilita el cálculo de los parámetros cinéticos k_0 y E_a (a base de datos fue realizada en el software Origin 9.0).

Dentro de los métodos de análisis cinético mediante DSC, se encuentra el de Bochardt-Daniels que permite el cálculo de los parámetros cinéticos para reacciones de orden "n".

$\frac{dC_i}{dt} = k(T) * C_i^n$, puede ser representada en términos de conversión a continuación:

$$\frac{dX}{dt} = C_{i0}^{n-1} * k(T) * (1 - X)^n \quad (22)$$

Donde $k(T)$ es el coeficiente de velocidad a una temperatura T , este método supone un comportamiento tipo Arrhenius para el coeficiente de velocidad, de la siguiente forma:

$$\frac{dX}{dt} = C_{i0}^{n-1} * k_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{R*T}\right) * (1 - X)^n \quad (23)$$

La ecuación 5 se puede reordenar y linealizar de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) = \ln(Z) - \frac{E_a}{R*T} + n * \ln(1 - X) \quad (24)$$

En el cual $Ln(Z) = C_{i_0}^{n-1} * k_0$ y se resuelve utilizando una regresión lineal múltiple de la forma: $y=a+b*x(1)+c* x(2)$.

Anexo B. PROGRAMACIÓN

El código de simulación contiene principalmente:

- Datos experimentales: rendimientos de líquidos, gases, sólidos presentados en la **Tabla 6**.

Datos constantes:

$$R = 8.314 \quad [\text{J/kmol}]$$

$$B = 30/60 \quad [^{\circ}\text{C o K/s}]$$

- Condiciones iniciales: condiciones de operación (temperatura inicial, temperatura final, tiempo, velocidad de calentamiento, volumen o dimensiones del lecho, carga de llanta), los parámetros cinéticos iniciales fueron los presentados en la **Tabla 11** (E_a , K_o y n) obtenidos en cada etapa de descomposición de los cauchos.

Condiciones del lecho fijo

$$V = \pi * \left(\frac{3.5}{2}\right)^2 * 15 \text{ [cm}^3\text{]} \quad \text{Volumen del lecho (de cm}^3\text{ se pasó a m}^3\text{)}$$

$$g_{llanta} = 66,09 \text{ [g]} * 0,001 \left[\frac{\text{kg}}{\text{g}}\right]; \quad \text{Carga de llanta en el reactor [kg]}$$

- Cálculo de concentración inicial (para ello se tuvo en cuenta: porcentaje de cada caucho en la llanta-PyGC/FID (**Tabla 7**) y pesos moleculares.

$$g_{caucho} = 0,6541 * g_{llanta} \text{ [kg]} \quad \text{Caucho de la llanta correspondiente a material volátil 65,41\% = L + G}$$

$$g_{NR} = 0,4946 * g_{llanta} \text{ [kg]} \quad 49,46\% \text{p de NR en la muestra de llanta}$$

$$g_{SR} = 0,0035 * g_{llanta} \text{ [kg]} \quad 0,35\% \text{p de SR en la muestra de llanta}$$

$$g_{BR} = 0,156 * g_{llanta} \text{ [kg]} \quad 15,6\% \text{p de BR en la muestra de llanta}$$

$$g_{Caucho} = g_{NR} + g_{SR} + g_{BR}$$

Pesos moleculares de cada caucho:

$$Mc1 = 66,104 \left[\frac{g}{mol} \right] * 0,001 \left[\frac{kg}{g} \right] \quad [kg/mol] \text{ NR}$$

$$Mc2 = 104,14 \left[\frac{g}{mol} \right] * 0,001 \left[\frac{kg}{g} \right] \quad [kg/mol] \text{ SR}$$

$$Mc3 = 52,076 \left[\frac{g}{mol} \right] * 0,001 \left[\frac{kg}{g} \right] \quad [kg/mol] \text{ BR}$$

Concentraciones iniciales de cauchos:

$$C_{ao_NR} = g_{NR} / (Mc1 * V) \quad [mol/m^3]$$

$$C_{ao_SR} = g_{SR} / (Mc2 * V) \quad [mol/ m^3]$$

$$C_{ao_BR} = g_{BR} / (Mc3 * V) \quad [mol/ m^3]$$

$$v_s = \frac{Q_r}{A_T} = \frac{(Q * (T_f * P_{ref} / (T_{ref} * P_f)))}{\pi * r^2} \quad \text{Velocidad superficial [m/s]}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad \text{Fracción de vacío del lecho}$$

$$v_z = \frac{v_s}{\varepsilon}$$

$$v_z = \frac{(((Q * (T / (298.15 * 2))) / (\pi * (3.5/2)^2)) / (100 * 60))}{(1 - (347.7/511.866))}$$

Condiciones iniciales y de frontera

$\underline{t = 0, z = 0}$ $C_R = C_{R(0,0)} \quad C_{IR} = 0_{(0,0)}$ $C_{LR} = 0_{(0,0)} \quad C_{GR} = 0_{(0,0)}$	$\underline{t = 0, z = L}$ $C_R = C_{R(0,L)} \quad C_{IR} = 0_{(0,L)}$ $C_{LR} = 0_{(0,L)} \quad C_{GR} = 0_{(0,L)}$
$\underline{t = t, z = 0}$ $C_R = C_{R(t,0)} \quad C_{IR} = C_{IR(t,0)}$ $C_{LR} = 0_{(t,0)} \quad C_{GR} = 0_{(t,0)}$	$\underline{t = t, z = L}$ $C_R = C_{R(t,L)} \quad C_{IR} = C_{IR(t,L)}$ $C_{LR} = C_{LR(t,L)} \quad C_{GR} = C_{LR(t,L)}$

Flujo molar para cada componente:

$$\dot{n} = C_j * A_T * v_z \quad j = \text{cauchos, intermedios o productos}$$

Proceso:

- Sistemas de ecuaciones diferenciales de velocidad (para cada componente del caucho de llanta: NR, BR, SR e intermediarios). Solver (ode113, método de orden variable indicado por Adams Bashforth, multipaso- ecuaciones diferenciales).
- Sistemas de ecuaciones diferenciales parciales de velocidad (para cada producto líquido y gas del caucho de llanta: NR, BR, SR). Código basado en el método de Crank-Nicolson.
- Obtención de datos simulados individuales (cauchos, intermedios y productos), unificación de concentraciones resultado y cálculo de rendimientos molares.

CÓDIGO DE PROGRAMADO

```
function iflag=simlibro113_1Ik2k3alldt2()
iflag=0

% %parámetros iniciales1
Ea11_0 =217330.52453;      Ea12_0 = 589731.0046;          Ea13_0 =
333526.13524;
Ko11_0 = 6.97*10^(12);      Ko12_0 = 3.69836*10^(34);          Ko13_0 =
9.99483*10^(19); %NR
n11_0 =1.77;              n12_0 = 1.905875269;          n13_0 =
1.32988;
    Ea21_0 = 255996.6714;
    Ko21_0 = 3.31*10^(16);          %SR
    n21_0 = 1.433;

Ea31_0 = 228881.29559;  Ea32_0 =295811.82281;
Ko31_0 = 4.01765*10^(13);      Ko32_0 = 3.41925*10^(17);
%BR
n31_0 = 1.25;          n32_0 = 1.07538;

theta_0 = [Ea11_0; Ea12_0; Ea13_0; Ko11_0; Ko12_0; Ko13_0; n11_0; n12_0;
n13_0;...
    Ea21_0; Ko21_0; n21_0; ...
    Ea31_0; Ea32_0; Ko31_0; Ko32_0; n31_0; n32_0; MINR;MIBR;MLs];

T= [400; 466; 533; 600; 400; 466; 533; 600; 400; 466; 533; 600];
```

```

%Diferencia de flujos
Qexp=[233; 233; 233; 233; 116; 116; 116; 116; 155; 155; 155;155];
%llamada de los resultado de las funciones o rendimientos calculados
por
%cada prueba
tic
for Texp=T(1,1);
    Q=Qexp(1,1);

[TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,G,TCLR,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P1','A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P1','BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P1','BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P1','BD2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR(:,1),'P1','H2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P1','R2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P1','X2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P1','Y2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P1','Z2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P1','AA2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P1','AB2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P1','AC2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P1','AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P1','AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P1','AK2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P1','AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P1','AM2')
TR1=TR;XNR1=XNR;XSR1=XSR;XBR1=XBR,TLR1=TLR;XTLR1=XTLR;XTGNR1=XTGNR;TL1=TL;
;TG1=TGNR1; TCLR1=TCLR;
    Pcal1=Pcal;TCR1=TCR;
end
disp('aquí bien con e-3')
for Texp=T(2,1);
    Q=Qexp(2,1);
[TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,G,TCLR,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P2','A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P2','BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P2','BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P2','BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P2','R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P2','X2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P2','Z2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P2','Y2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P2','AA2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P2','AB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P2','AC2')

```

```

        xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P2','AI2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P2','AJ2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P2','AK2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P2','AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P2','AM2')
TR2=TR;XNR2=XNR;XSR2=XSR;XBR2=XBR,TLR2=TLR;XTLR2=XTLR;XTGNR2=XTGNR;TL2=TL
;TG2=TGNR1;    TCLR2=TCLR;
Pcal2=Pcal;TCR2=TCR;
end
disp('aquí bien con e-3')
for Texp=T(3,1);
    Q=Qexp(3,1);

[TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,TCLR,G,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P3','A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P3','BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P3','BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P3','BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P3','R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P3','X2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P3','Z2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P3','Y2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P3','AA2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P3','AB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P3','AC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P3','AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P3','AJ2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P3','AK2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P3','AL2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P3','AM2')

TR3=TR;XNR3=XNR;XSR3=XSR;XBR3=XBR,TLR3=TLR;XTLR3=XTLR;XTGNR3=XTGNR;TL3=TL
;TG3=TGNR1;    TCLR3=TCLR;
Pcal3=Pcal;TCR3=TCR;
end
disp('aquí bien con e-3')
for Texp=T(4,1);
    Q=Qexp(4,1);

[TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,G,TCLR,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P4','A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P4','BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P4','BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P4','BD2')

```

```

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR(:,1),'P4','H2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P4','R2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P4','X2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P4','Z2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P4','Y2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P4','AA2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P4','AB2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P4','AC2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P4','AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P4','AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P4','AK2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P4','AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P4','AM2')

TR4=TR;XNR4=XNR;XSR4=XSR;XBR4=XBR,TLR4=TLR;XTLR4=XTLR;XTGNR4=XTGNR;TL4=TL
;TG4=TGNR1;TCLR4=TCLR;
Pcal4=Pcal;TCR4=TCR;
end

for Texp=T(5,1);
Q=Qexp(5,1);

[TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,G,TCLR,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P5','A2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P5','BB2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P5','BC2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P5','BD2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P5','R2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P5','X2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P5','Z2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P5','Y2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P5','AA2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P5','AB2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P5','AC2')
xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P5','AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P5','AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P5','AK2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P5','AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P5','AM2')

TR5=TR;XNR5=XNR;XSR5=XSR;XBR5=XBR,TLR5=TLR;XTLR5=XTLR;XTGNR5=XTGNR;TL5=TL
;TG5=TGNR1;TCLR5=TCLR;
Pcal5=Pcal;TCR5=TCR;

```

```

end

for Texp=T(6,1);
    Q=Qexp(6,1);
[TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,G,TCLR,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P6','A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P6','BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P6','BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P6','BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P6','R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P6','X2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P6','Z2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P6','Y2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P6','AA2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P6','AB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P6','AC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P6','AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P6','AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P6','AK2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P6','AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P6','AM2')
TR6=TR;XNR6=XNR;XSR6=XSR;XBR6=XBR,TLR6=TLR;XTLR6=XTLR;XTGNR6=XTGNR;TL6=TL
;TG6=TGNR1;    TCLR6=TCLR;
Pcal6=Pcal;TCR6=TCR;
end

for Texp=T(7,1);
    Q=Qexp(7,1);

[TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,TCLR,G,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P7','A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P7','BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P7','BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P7','BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P7','R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P7','X2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P7','Z2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P7','Y2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P7','AA2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P7','AB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P7','AC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P7','AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P7','AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P7','AK2')

```

```

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmBRL, 'P7', 'AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmSRL, 'P7', 'AM2')

TR7=TR; XNR7=XNR; XSR7=XSR; XBR7=XBR, TLR7=TLR; XTLR7=XTLR; XTGNR7=XTGNR; TL7=TL
; TG7=TG NR1; TCLR7=TCLR;
Pcal7=Pcal; TCR7=TCR;
end

for Texp=T(8,1);
    Q=Qexp(8,1);
[TR, XNR, XSR, XBR, TLR, XTLR, TG NR1, XTG NR, TL, L123, G, TCLR, Pcal, TCR, QmNRL, QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0, Texp, Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TR, 'P8', 'A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XNR, 'P8', 'BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XSR, 'P8', 'BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XBR, 'P8', 'BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TLR, 'P8', 'R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTLR, 'P8', 'X2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTG NR, 'P8', 'Z2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TG NR1, 'P8', 'Y2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', Pcal, 'P8', 'AA2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', L123, 'P8', 'AB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', G, 'P8', 'AC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TCR, 'P8', 'AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TG NR1, 'P8', 'AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmNRL, 'P8', 'AK2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmBRL, 'P8', 'AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmSRL, 'P8', 'AM2')
TR8=TR; XNR8=XNR; XSR8=XSR; XBR8=XBR, TLR8=TLR; XTLR8=XTLR; XTG NR8=XTG NR; TL8=TL
; TG8=TG NR1; TCLR8=TCLR;
Pcal8=Pcal; TCR8=TCR;
end

for Texp=T(9,1);
    Q=Qexp(9,1);
[TR, XNR, XSR, XBR, TLR, XTLR, TG NR1, XTG NR, TL, L123, G, TCLR, Pcal, TCR, QmNRL, QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0, Texp, Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TR, 'P9', 'A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XNR, 'P9', 'BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XSR, 'P9', 'BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XBR, 'P9', 'BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TLR, 'P9', 'R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTLR, 'P9', 'X2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTG NR, 'P9', 'Z2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TG NR1, 'P9', 'Y2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', Pcal, 'P9', 'AA2')

```

```

        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P9','AB2')
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P9','AC2')
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P9','AI2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P9','AJ2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P9','AK2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P9','AL2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P9','AM2')
TR9=TR;XNR9=XNR;XSR9=XSR;XBR9=XBR,TLR9=TLR;XTLR9=XTLR;XTGNR9=XTGNR;TL9=TL
;TG9=TGNR1;    TCLR9=TCLR;
Pcal9=Pcal;TCR9=TCR;
end

for Texp=T(10,1);
    Q=Qexp(10,1);
    [TR,XNR,XSR,XBR,TLR,XTLR,TGNR1,XTGNR,TL,L123,G,TCLR,Pcal,TCR,QmNRL,QmBRL,
    QmSRL]=simrubbers(theta_0,Texp,Q)
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TR,'P10','A2')
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XNR,'P10','BB2')
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XSR,'P10','BC2')
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XBR,'P10','BD2')
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TLR,'P10','R2')
        xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTLR,'P10','X2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',XTGNR,'P10','Z2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P10','Y2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',Pcal,'P10','AA2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',L123,'P10','AB2')
    xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',G,'P10','AC2')
    xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TCR,'P10','AI2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P10','AJ2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P10','AK2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P10','AL2')

xlsxwrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P10','AM2')
TR10=TR;XNR10=XNR;XSR10=XSR;XBR10=XBR,TLR10=TLR;XTLR10=XTLR;XTGNR10=XTGNR
;TL10=TL;TG10=TGNR1;    TCLR10=TCLR;
Pcal10=Pcal;TCR10=TCR;
end

for Texp=T(11,1);
    Q=Qexp(11,1);

```

```

[TR, XNR, XSR, XBR, TLR, XTLR, TGNR1, XTGNR, TL, L123, G, TCLR, Pcal, TCR, QmNRL, QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0, Texp, Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TR, 'P11', 'A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XNR, 'P11', 'BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XSR, 'P11', 'BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XBR, 'P11', 'BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TLR, 'P11', 'R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTLR, 'P11', 'X2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTGNR, 'P11', 'Z2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TGNR1, 'P11', 'Y2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', Pcal, 'P11', 'AA2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', L123, 'P11', 'AB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', G, 'P11', 'AC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TCR, 'P11', 'AI2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TGNR1, 'P11', 'AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmNRL, 'P11', 'AK2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmBRL, 'P11', 'AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', QmSRL, 'P11', 'AM2')
TR11=TR; XNR11=XNR; XSR11=XSR; XBR11=XBR, TLR11=TLR; XTLR11=XTLR; XTGNR11=XTGNR
; TL11=TL; TG11=TGNR1;    TCLR11=TCLR;
Pcal11=Pcal; TCR11=TCR;
end

for Texp=T(12,1);
    Q=Qexp(12,1);
[TR, XNR, XSR, XBR, TLR, XTLR, TGNR1, XTGNR, TL, L123, G, TCLR, Pcal, TCR, QmNRL, QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0, Texp, Q)
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TR, 'P12', 'A2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XNR, 'P12', 'BB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XSR, 'P12', 'BC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XBR, 'P12', 'BD2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TLR, 'P12', 'R2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTLR, 'P12', 'X2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', XTGNR, 'P12', 'Z2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TGNR1, 'P12', 'Y2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', Pcal, 'P12', 'AA2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', L123, 'P12', 'AB2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', G, 'P12', 'AC2')
    xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx', TCR, 'P12', 'AI2')

```

```

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',TGNR1,'P12','AJ2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmNRL,'P12','AK2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmBRL,'P12','AL2')

xlswrite('resultadosimrubber113_1Pk2k3alldtdz2.xlsx',QmSRL,'P12','AM2')
TR12=TR;XNR12=XNR;XSR12=XSR;XBR12=XBR,TLR12=TLR;XTLR12=XTLR;XTGNR12=XTGNR
;TL12=TL;TG12=TGNR1; TCLR12=TCLR;
Pcal12=Pcal;TCR12=TCR;
end
figure
hold on
subplot (2,3,1)
plot(TR1(:,1),TLR1,TR2(:,1),TLR2,TR3(:,1),TLR3,TR4(:,1),TLR4)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCLac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Q=233 [Nml/min]','fontsize',10,'color','r')
legend('400°C ','466°C','533°C','600°C')

subplot (2,3,2)
plot(TR9(:,1),TLR9,TR10(:,1),TLR10,TR11(:,1),TLR11,TR12(:,1),TLR12)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCLac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Q=155[Nml/min]','fontsize',10,'color','r')
legend('400°C ','466°C','533°C','600°C')

hold on
subplot (2,3,3)
plot(TR5(:,1),TLR5,TR6(:,1),TLR6,TR7(:,1),TLR7,TR8(:,1),TLR8)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCLac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Q=116[Nml/min]','fontsize',10,'color','r')
legend('400°C ','466°C','533°C','600°C')
hold on
subplot (2,3,4)
plot(TR1(:,1),TG1,TR2(:,1),TG2,TR3(:,1),TG3,TR4(:,1),TG4)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCGac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Q=233 [Nml/min]','fontsize',10,'color','r')
legend('400°C ','466°C','533°C','600°C')
hold on
subplot (2,3,5)
plot(TR9(:,1),TG9,TR10(:,1),TG10,TR11(:,1),TG11,TR12(:,1),TG12)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCGac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Q=155[Nml/min]','fontsize',10,'color','r')

```

```

legend('400°C ', '466°C ', '533°C ', '600°C ')
hold on
subplot (2,3,6)
plot(TR5(:,1),TG5,TR6(:,1),TG6,TR7(:,1),TG7,TR8(:,1),TG8)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize',10, 'color','k')
ylabel('TCGac [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color','k')
title('Q=116[Nml/min]', 'fontsize',10, 'color','r')
legend('400°C ', '466°C ', '533°C ', '600°C ')

```

```

figure
hold on
subplot (2,4,1)
plot(TR5(:,1),TLR5,TR9(:,1),TLR9,TR1(:,1),TLR1)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize',10, 'color','k')
ylabel('TCLac [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color','k')
title('T=400[°C]', 'fontsize',10, 'color','r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min] ', '233[Nml/min] ')

```

```

subplot (2,4,2)
plot(TR6(:,1),TLR6,TR10(:,1),TLR10,TR2(:,1),TLR2)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize',10, 'color','k')
ylabel('TCLac [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color','k')
title('T=466[°C]', 'fontsize',10, 'color','r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min] ', '233[Nml/min] ')

```

```

hold on
subplot (2,4,3)
plot(TR7(:,1),TLR7,TR11(:,1),TLR11,TR3(:,1),TLR3)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize',10, 'color','k')
ylabel('TCLac [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color','k')
title('T=533[°C]', 'fontsize',10, 'color','r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min] ', '233[Nml/min] ')

```

```

hold on
subplot (2,4,4)
plot(TR8(:,1),TLR8,TR12(:,1),TLR12,TR4(:,1),TLR4)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize',10, 'color','k')
ylabel('TCLac [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color','k')
title('T=600[°C]', 'fontsize',10, 'color','r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min] ', '233[Nml/min] ')

```

```

hold on
subplot (2,4,5)
plot(TR5(:,1),TG5,TR9(:,1),TG9,TR1(:,1),TG1)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize',10, 'color','k')
ylabel('TCGac [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color','k')
title('T=400[°C]', 'fontsize',10, 'color','r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min] ', '233[Nml/min] ')

```

```

subplot (2,4,6)
plot (TR6 (:,1),TG6,TR10 (:,1),TG10,TR2 (:,1),TG2)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCGac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('T=466[°C]','fontsize',10,'color','r')
legend('116[Nml/min] ','155[Nml/min]','233[Nml/min]')

hold on
subplot (2,4,7)
plot (TR7 (:,1),TG7,TR11 (:,1),TG11,TR3 (:,1),TG3)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCGac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('T=533[°C]','fontsize',10,'color','r')
legend('116[Nml/min] ','155[Nml/min]','233[Nml/min]')
hold on
subplot (2,4,8)
plot (TR8 (:,1),TG8,TR12 (:,1),TG12,TR4 (:,1),TG4)
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCGac [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('T=600[°C]','fontsize',10,'color','r')
legend('116[Nml/min] ','155[Nml/min]','233[Nml/min]')

%concentraciones LIQUIDO GAS
figure
hold on
subplot (2,3,1)
plot (TR1 (:,1),TR1 (:,16),TR2 (:,1),TR2 (:,16),TR3 (:,1),TR3 (:,16),TR4 (:,1),TR
4 (:,16))
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCL [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Q=233 [Nml/min]','fontsize',10,'color','r')
legend('400°C ','466°C ','533°C ','600°C')

subplot (2,3,2)
plot (TR9 (:,1),TR9 (:,16),TR10 (:,1),TR10 (:,16),TR11 (:,1),TR11 (:,16),TR12 (:,
1),TR12 (:,16))
grid on;
xlabel('Time[s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('TCL [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Q=155[Nml/min]','fontsize',10,'color','r')
legend('400°C ','466°C ','533°C ','600°C')

hold on
subplot (2,3,3)
plot (TR5 (:,1),TR5 (:,16),TR6 (:,1),TR6 (:,16),TR7 (:,1),TR7 (:,16),TR8 (:,1),TR
8 (:,16))
grid on;

```

```

xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCL [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=116[Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')
hold on
subplot (2,3,4)
plot(TR1(:,1), TR1(:,13), TR2(:,1), TR2(:,13), TR3(:,1), TR3(:,13), TR4(:,1), TR
4(:,13))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCG [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=233 [Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')
hold on
subplot (2,3,5)
plot(TR9(:,1), TR9(:,13), TR10(:,1), TR10(:,13), TR11(:,1), TR11(:,13), TR12(:,
1), TR12(:,13))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCG [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=155[Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')
hold on
subplot (2,3,6)
plot(TR5(:,1), TR5(:,13), TR6(:,1), TR6(:,13), TR7(:,1), TR7(:,13), TR8(:,1), TR
8(:,13))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCG [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=116[Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')

figure
hold on
subplot (2,4,1)
plot(TR5(:,1), TR5(:,16), TR9(:,1), TR9(:,16), TR1(:,1), TR1(:,16))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCL [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=400[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

subplot (2,4,2)
plot(TR6(:,1), TR6(:,16), TR10(:,1), TR10(:,16), TR2(:,1), TR2(:,16))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCL [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=466[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

hold on
subplot (2,4,3)
plot(TR7(:,1), TR7(:,16), TR11(:,1), TR11(:,16), TR3(:,1), TR3(:,16))

```

```

grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCL [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=533[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')
hold on
subplot (2,4,4)
plot(TR8(:,1), TR8(:,16), TR12(:,1), TR12(:,16), TR4(:,1), TR4(:,16))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCL [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=600[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')
hold on
subplot (2,4,5)
plot(TR5(:,1), TR5(:,13), TR9(:,1), TR9(:,13), TR1(:,1), TR1(:,13))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCG [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=400[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

subplot (2,4,6)
plot(TR6(:,1), TR6(:,13), TR10(:,1), TR10(:,13), TR2(:,1), TR2(:,13))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCG [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=466[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

hold on
subplot (2,4,7)
plot(TR7(:,1), TR7(:,13), TR11(:,1), TR11(:,13), TR3(:,1), TR3(:,13))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCG [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=533[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')
hold on
subplot (2,4,8)
plot(TR8(:,1), TR8(:,13), TR12(:,1), TR12(:,13), TR4(:,1), TR4(:,13))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCG [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=600[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

%concentraciones CAUCHOS E INTERMEDIOS
figure
hold on
subplot (2,3,1)
plot(TR1(:,1), TCR1, TR2(:,1), TCR2, TR3(:,1), TCR3, TR4(:,1), TCR4)
grid on;

```

```

xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCR [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=233 [Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')

subplot (2,3,2)
plot(TR9(:,1), TCR9, TR10(:,1), TCR10, TR11(:,1), TCR11, TR12(:,1), TCR12)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCR [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=155 [Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')

hold on
subplot (2,3,3)
plot(TR5(:,1), TCR5, TR6(:,1), TCR6, TR7(:,1), TCR7, TR8(:,1), TCR8)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCR [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=116 [Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')
hold on
subplot (2,3,4)
plot(TR1(:,1), TR1(:,17), TR2(:,1), TR2(:,17), TR3(:,1), TR3(:,17), TR4(:,1), TR
4(:,17))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCI [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=233 [Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')
hold on
subplot (2,3,5)
plot(TR9(:,1), TR9(:,17), TR10(:,1), TR10(:,17), TR11(:,1), TR11(:,17), TR12(:,
1), TR12(:,17))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCI [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=155 [Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')
hold on
subplot (2,3,6)
plot(TR5(:,1), TR5(:,17), TR6(:,1), TR6(:,17), TR7(:,1), TR7(:,17), TR8(:,1), TR
8(:,17))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCI [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('Q=116 [Nml/min]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('400°C ', '466°C', '533°C', '600°C')

figure
hold on
subplot (2,4,1)
plot(TR5(:,1), TCR5, TR9(:,1), TCR9, TR1(:,1), TCR1)

```

```

grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCR [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=400[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

subplot (2,4,2)
plot(TR6(:,1), TCR6, TR10(:,1), TCR10, TR2(:,1), TCR2)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCR [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=466[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

hold on
subplot (2,4,3)
plot(TR7(:,1), TCR7, TR11(:,1), TCR11, TR3(:,1), TCR3)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCR [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=533[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')
hold on
subplot (2,4,4)
plot(TR8(:,1), TCR8, TR12(:,1), TCR12, TR4(:,1), TCR4)
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCR [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=600[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')
hold on
subplot (2,4,5)
plot(TR5(:,1), TR5(:,17), TR9(:,1), TR9(:,17), TR1(:,1), TR1(:,17))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCI [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=400[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

subplot (2,4,6)
plot(TR6(:,1), TR6(:,17), TR10(:,1), TR10(:,17), TR2(:,1), TR2(:,17))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCI [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=466[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

hold on
subplot (2,4,7)
plot(TR7(:,1), TR7(:,17), TR11(:,1), TR11(:,17), TR3(:,1), TR3(:,17))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')

```

```

ylabel('TCI [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=533[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')
hold on
subplot (2,4,8)
plot(TR8(:,1),TR8(:,17),TR12(:,1),TR12(:,17),TR4(:,1),TR4(:,17))
grid on;
xlabel('Time[s]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
ylabel('TCI [mol/m3]', 'fontsize', 10, 'color', 'k')
title('T=600[°C]', 'fontsize', 10, 'color', 'r')
legend('116[Nml/min] ', '155[Nml/min]', '233[Nml/min]')

Rcals=[Pcal1; Pcal2; Pcal3; Pcal4; Pcal5; Pcal6; Pcal7; Pcal8;
Pcal9; Pcal10; Pcal11; Pcal12]

function
[TR, XNR, XSR, XBR, TLR, XTLR, TGNR1, XTGNR, TL, L123, G, TCLR, Pcal, TCR, QmNRL, QmBRL,
QmSRL]=simrubbers(theta_0, Texp, Q)

%Cálculo de las concentraciones de cada reactivo.
%pesos moléculares de cada caucho
Mc1=66.104*0.001; %kg/mol Isopreno
Mc2=104.14*0.001; %kg/mol Estireno
Mc3=52.076*0.001; %kg/mol Butadieno

%DATOS EXPERIMENTALES

B=30/60; %°C or K/min a K/s
R=8.314; %J/K.mol
tT= (Texp+273.15-298.15)/B; % tiempo en que llega a la T deseada
tf=120*60;%tiempo de reacción en s (2h);
delta_t=10;% min En s
V= pi*(3.5/2)^2*20*10^-6;% volumen del lecho=%pi*r^2*h...[m3]
kg_llanta=66.9065*0.001;% carga de llanta en el reactor [kg]

%CONDICIONES DEL LECHO FIJO
% Participación de cada componente en la llanta %porcentajes
segun análisis próximo
kg_caucho=0.6541*kg_llanta;%correspondiente a materia
volátil=65.41%=L+G=caucho de la llanta[kg]
kg_NR=0.49460*kg_llanta;% 49.46% de NR en la muestra de llanta
[kg]
kg_SR=0.003560*kg_llanta;% 1.42% de SR en la muestra de llanta
[kg]
kg_BR=0.15549*kg_llanta;% 34.59% de BR en la muestra de llanta
[kg]
kgRo=kg_NR+kg_SR+kg_BR; %[kg]

```

```

Cao_NR=kg_NR/ (Mc1*V); %mol/m3
Cao_SR=kg_SR/ (Mc2*V); %mol/m3
Cao_BR=kg_BR/ (Mc3*V); %mol/m3
Ro=Cao_NR+Cao_SR+Cao_BR;

%CONCENTRACIONES INICIALES
%reactivos
CNR(1) = Cao_NR
CSR(1) = Cao_SR
CBR(1) = Cao_BR
% Intermedios
f1(1)=0
f2(1)=0

CINR(1) = 0
CIBR(1) = 0
%productos
CLNR(1) = 0
CLSR(1) = 0
CLBR(1) = 0
CGNR(1) = 0
%productos acumulados
LNR(1) = 0
LSR(1) = 0
LBR(1) = 0
GNR(1) = 0
%CONDICIONES INICIALES
T(1)=298.15; %K
t(1)=0;
% vectores respuesta
LNR=0;
GNR=0;
LBR=0;
LSR=0;

%NR
valK1=[];
valK2=[];
valK3=[];
%SR
valK4=[];
%BR
valK5=[];
valK6=[];
valt=[];% columna tiempo
valT=[];% columna temperatura
valCNR=[];% columna concentración NR
valCSR=[];% columna concentración NR
valCBR=[];% columna concentración NR
valoresCINR = [];
valoresCIBR=[];

```

```

valoresCLNR = [];
valoresCGNR=[];
valoresCLBR=[];
valoresCLSR=[];

for i=1:tf/delta_t
    t(i+1)=t(i)+delta_t
    if t(i+1)>=tT
        T(i+1)=Texp+273.15
    else
        T(i+1)=(B*t(i+1))+T(1)
    end
%Cálculo de la matriz mas larga redimensión de matrices y calculo de
todas
%las K
%NR
K1(i+1)=theta_0(4)*exp(-theta_0(1)/(R*(T(i+1))))
K2(i+1)=theta_0(5)*exp(-theta_0(2)/(R*(T(i+1))))
K3(i+1)=theta_0(6)*exp(-theta_0(3)/(R*(T(i+1))))
%SR
K4(i+1)=theta_0(11)*exp(-theta_0(10)/(R*(T(i+1))))
%BR
K5(i+1)=theta_0(15)*exp(-theta_0(13)/(R*(T(i+1))))
K6(i+1)=theta_0(16)*exp(-theta_0(14)/(R*(T(i+1))))

%Solución de ecuaciones de velocidad presentes en la descomposición
%de cada caucho
% CALCULO DE RECTIVOS E INTERMEDIOS
%reactivos
tspan12=[t(i),t(i+1)];
x_R0=[ T(i);CNR(i);CINR(i);CBR(i);CIBR(i);CSR(i)];
x_dotNR= @(t,x)fnNR(t,x,theta_0,R,B,i,K1,K2,K3,K4,K5,K6,tT);
[t_traj,x_traj] = odel13(x_dotNR,tspan12,x_R0);

    t_trajNR1=t_traj;x_trajNR1=x_traj;
    CR1=[t_trajNR1,x_trajNR1]
CR=CR1(length(CR1),:)
    CNR(i+1) = CR(:,3)
    CSR(i+1) = CR(:,7)
    CBR(i+1) = CR(:,5)

    % Intermedios

    %PROBLEMA INTEGRAL INDETERMINADA
    %syms CINR1
    CINR(i+1)=CR(:,4)
    CIBR(i+1)=CR(:,6)

%Solución de ecuaciones de velocidad para la producción de Liquido y Gas

nz = 5;
L = 20/100;

```

```

vz = (((Q*(T(i+1)))/(298.15*2))/(pi*(3.5/2)^2))/(100*60)/(1-
(347.7/511.866));

    Ct0G = LBR(1);
Cz0G = Ct0G;
Xa = 0.99;
Cz1G = (1-Xa)*Cz0G;
dz = L/(nz-1);
dt = t(i+1)-t(i);

c1G = -(dt*vz)/(4*dz);
c2G = 1;
c3G = (dt*vz)/(4*dz);
c4G = ((dt*vz)/(4*dz));
c5G = 1;
c6G = - (dt*vz)/(4*dz);
c7G= K6(i+1)*(CIBR(i+1))^theta_0(18);
c0G = -c1G;
cnG = -c3G;

for j = 1:nz
    zG(j) = (j-1)*dz;
    Cb(j,1) = zG(j)*Ct0G;
end

if (1<i) && (i<tf)
    Cb(1,i) = Cz0G;
    Cb(nz,i) = Cz1G;
    UliG = Cb(1,i);
    UnziG = Cb(nz,i);
end

for j = 2:nz-1
    AG(j) = c1G;
    DG(j) = c2G;
    BZG(j) = c3G;
end

AG(nz-1) = 0;
BZG(2) = 0;

AG = AG(:,2:nz-1);
DG = ones(size(AG));
BZG = BZG(:,2:nz-1);

EG(1) = 0;
FG(1) = DG(1);
for j = 2:nz-2
    EG(j) = BZG(j)/FG(j-1);
    FG(j) = DG(j)-EG(j)*AG(j-1);

```

```

end

if 2<i && i<tf
    RzG(1) = c4G*Cb(1,i)+c5G*Cb(2,i)+c6G*Cb(3,i)+c0G*U1iG+c7G;
    for j = 2:nz-3
        RzG(j) = c4G*Cb(j,i)+c5G*Cb(j+1,i)+c6G*Cb(j+2,i)+c7G;
    end
    RzG(nz-2) = c4G*Cb(nz-2,i)+c5G*Cb(nz-1,i)+c6G*Cb(nz,i)+cnG*UnziG+c7G;

    pG(1) = RzG(1);
    for j = 2:nz-2
        pG(j) = RzG(j)-EG(j)*pG(j-1);
    end

    uG(nz-2) = pG(nz-2)/FG(nz-2);
    for j = nz-3:-1:1
        uG(j) = (pG(j) - AG(j)*uG(j+1))/FG(j);
        Cb(2:nz-1,i) = uG;
    end
end

CBL = Cb'

CLBR(i+1)=CBL(end,end-1)
LBR(i+1)= LBR(i)+CBL(end,end-1)

Ct0 = LNR(1);
Cz0 = Ct0;
Xa = 0.99;
Cz1 = (1-Xa)*Cz0;
dz = L/(nz-1);
dt = t(i+1)-t(i);

c1 = -(dt*vz)/(4*dz);
c2 = 1;
c3 = (dt*vz)/(4*dz);
c4 = ((dt*vz)/(4*dz));
c5 = 1;
c6 = - (dt*vz)/(4*dz);
c7= K2(i+1)*(CINR(i+1))^theta_0(8);
c0 = -c1;
cn = -c3;

for j = 1:nz
    z(j) = (j-1)*dz;
    C(j,1) = z(j)*Ct0;
end

```

```

if (1<i) && (i<tf)
    C(1,i) = Cz0;
    C(nz,i) = Cz1;
    U1i = C(1,i);
    Unzi = C(nz,i);
end

for j = 2:nz-1
    A(j) = c1;
    D(j) = c2;
    BZ(j) = c3;
end

A(nz-1) = 0;
BZ(2) = 0;

A = A(:,2:nz-1);
D = ones(size(A));
BZ = BZ(:,2:nz-1);

E(1) = 0;
F(1) = D(1);
for j = 2:nz-2
    E(j) = BZ(j)/F(j-1);
    F(j) = D(j)-E(j)*A(j-1);
end

if 2<i && i<tf
    Rz(1) = c4*C(1,i)+c5*C(2,i)+c6*C(3,i)+c0*U1i+c7;
    for j = 2:nz-3
        Rz(j) = c4*C(j,i)+c5*C(j+1,i)+c6*C(j+2,i)+c7;
    end
    Rz(nz-2) = c4*C(nz-2,i)+c5*C(nz-1,i)+c6*C(nz,i)+cn*Unzi+c7;

    p(1) = Rz(1);
    for j = 2:nz-2
        p(j) = Rz(j)-E(j)*p(j-1);
    end

    u(nz-2) = p(nz-2)/F(nz-2);
    for j = nz-3:-1:1
        u(j) = (p(j) - A(j)*u(j+1))/F(j);
        C(2:nz-1,i) = u;
    end
end

CNL = C'

CLNR(i+1)=CNL(end,end-1)

```

```

LNR(i+1)=LNR(i)+CNL(end,end-1)

Ct0G = GNR(1);
Cz0G = Ct0;
Xa = 0.99;
Cz1G = (1-Xa)*Cz0;
dz = L/(nz-1);
dt = t(i+1)-t(i);

c1G = -(dt*vz)/(4*dz);
c2G = 1;
c3G = (dt*vz)/(4*dz);
c4G = ((dt*vz)/(4*dz));
c5G = 1;
c6G = - (dt*vz)/(4*dz);
c7G= K3(i+1)*(CINR(i+1))^theta_0(9);
c0G = -c1G;
cnG = -c3G;

for j = 1:nz
    zG(j) = (j-1)*dz;
    CG(j,1) = zG(j)*Ct0G;
end

if (1<i) && (i<tf)
    CG(1,i) = Cz0G;
    CG(nz,i) = Cz1G;
    UliG = CG(1,i);
    UnziG = CG(nz,i);
end

for j = 2:nz-1
    AG(j) = c1G;
    DG(j) = c2G;
    BZG(j) = c3G;
end

AG(nz-1) = 0;
BZG(2) = 0;

AG = AG(:,2:nz-1);
DG = ones(size(AG));
BZG = BZG(:,2:nz-1);

EG(1) = 0;
FG(1) = DG(1);
for j = 2:nz-2
    EG(j) = BZG(j)/FG(j-1);
    FG(j) = DG(j)-EG(j)*AG(j-1);
end

```

```

if 2<i && i<tf
    RzG(1) = c4G*CG(1,i)+c5G*CG(2,i)+c6G*CG(3,i)+c0G*U1iG+c7G;
    for j = 2:nz-3
        RzG(j) = c4G*CG(j,i)+c5G*CG(j+1,i)+c6G*CG(j+2,i)+c7G;
    end
    RzG(nz-2) = c4G*CG(nz-2,i)+c5G*CG(nz-1,i)+c6G*CG(nz,i)+cnG*UnziG+c7G;

    pG(1) = RzG(1);
for j = 2:nz-2
    pG(j) = RzG(j)-EG(j)*pG(j-1);
end

    uG(nz-2) = pG(nz-2)/FG(nz-2);
for j = nz-3:-1:1
    uG(j) = (p(j) - AG(j)*uG(j+1))/FG(j);
    CG(2:nz-1,i) = uG;
end
end

CNG = CG'

CGNR(i+1)=CNG(end,end-1)
GNR(i+1)= GNR(i)+CNG(end,end-1)

Ct0G1 = LSR(1);
Cz0G1 = Ct0G1;
Xa = 0.99;
Cz1G = (1-Xa)*Cz0G1;
dz = L/(nz-1);
dt = t(i+1)-t(i);

c1G = -(dt*vz)/(4*dz);
c2G = 1;
c3G = (dt*vz)/(4*dz);
c4G = ((dt*vz)/(4*dz));
c5G = 1;
c6G = - (dt*vz)/(4*dz);
c7G= K4(i+1)*(CSR(i+1))^theta_0(12);
c0G = -c1G;
cnG = -c3G;

for j = 1:nz
    zG(j) = (j-1)*dz;
    bG(j,1) = zG(j)*Ct0G;
end

if (1<i) && (i<tf)
    bG(1,i) = Cz0G;
    bG(nz,i) = Cz1G;
    U1iG = bG(1,i);
    UnziG = bG(nz,i);
end

```

```

for j = 2:nz-1
    AG(j) = c1G;
    DG(j) = c2G;
    BZG(j) = c3G;
end

AG(nz-1) = 0;
BZG(2) = 0;

AG = AG(:,2:nz-1);
DG = ones(size(AG));
BZG = BZG(:,2:nz-1);

EG(1) = 0;
FG(1) = DG(1);
for j = 2:nz-2
    EG(j) = BZG(j)/FG(j-1);
    FG(j) = DG(j)-EG(j)*AG(j-1);
end

if 2<i && i<tf
    RzG(1) = c4G*bG(1,i)+c5G*bG(2,i)+c6G*bG(3,i)+c0G*U1iG+c7G;
    for j = 2:nz-3
        RzG(j) = c4G*bG(j,i)+c5G*bG(j+1,i)+c6G*bG(j+2,i)+c7G;
    end
    RzG(nz-2) = c4G*bG(nz-2,i)+c5G*bG(nz-1,i)+c6G*bG(nz,i)+cnG*UnziG+c7G;

    pG(1) = RzG(1);
    for j = 2:nz-2
        pG(j) = RzG(j)-EG(j)*pG(j-1);
    end

    uG(nz-2) = pG(nz-2)/FG(nz-2);
    for j = nz-3:-1:1
        uG(j) = (pG(j) - AG(j)*uG(j+1))/FG(j);
        bG(2:nz-1,i) = uG;
    end
end
%
% % tzC = [0 z; t' C']
CSL = bG'
% v=size(CNL)
%LNR(i+1)=CNL(v(1),v(1,2))
CLSR(i+1)=CSL(end,end-1)
LSR(i+1)=LSR(i)+CSL(end,end-1)

LL=[LBR(end,end) LNR(end,end) GNR(end,end) LSR(end,end)]
end

%NR
k1=K1(1,:)';
k2=K2(1,:)';

```

```

k3=K3(1,:);
%SR
k4=K4(1,:);
%BR
k5=K5(1,:);
k6=K6(1,:);

Tt=t(1,size(t));%t
Tt1=t(1,:);
TT=T(1,size(T));%T
TT1=T(1,:);

figure
hold on
plot(TT1,k1,TT1,k2,TT1,k3,TT1,k4,TT1,k5,TT1,k6)
grid on;
xlabel('Temperature [K]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('K [s-1]','fontsize',10,'color','k')
title('RATE CONSTANT PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('K1_NR','K2_NR','K3_NR','K1_SR','K1_BR','K2_BR')

```

```

TCNR=CNR(1,size(CNR));%NR
TCNR1=CNR(1,:);
TINR=CINR(1,size(CINR));%INR
TINR1=CINR(1,:);
TCLNR=CLNR(1,size(CLNR));%CLNR
TCLNR1=CLNR(1,:);
TCGNR=CGNR(1,size(CGNR));%CLNR
TCGNR1=CGNR(1,:);
TCBR=CBR(1,size(CBR));%BR
TCBR1=CBR(1,:);
TIBR=CIBR(1,size(CIBR));%IBR
TIBR1=CIBR(1,:);
TCLBR=CLBR(1,size(CLBR));%CLBR
TCLBR1=CLBR(1,:);
TCSR=CSR(1,size(CSR));%SR
TCSR1=CSR(1,:);
TCLSR=CLSR(1,size(CLSR));%CLSR
TCLSR1=CLSR(1,:);
TLNR=LNR(1,size(LNR));%LNR
TLNR1=LNR(1,:);
TGNR=GNR(1,size(GNR));%GNR
TGNR1=GNR(1,:);
TLBR=LBR(1,size(LBR));%LBR
TLBR1=LBR(1,:);
TLSR=LSR(1,size(LSR));%LSR
TLSR1=LSR(1,:);

```

```

figure
hold on
plot(Tt1,TCNR1,Tt1,TCBR1,Tt1,TCSR1)

```

```

grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',12,'color','r')
ylabel(' R [mol/m3]','fontsize',12,'color','r')
title('RUBBER's PROFILE','fontsize',12,'color','b')
legend('NR','BR','SR')
figure
hold on
plot(Tt1,TINR1,Tt1,TIBR1)
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',12,'color','r')
ylabel(' I [mol/m3]','fontsize',12,'color','r')
title('INTERMEDIATE's PROFILE','fontsize',12,'color','b')
legend('INR','IBR','LBR')
figure
hold on
plot(Tt1,TCLNR1,Tt1,TCLBR1,Tt1,TCLSR1,Tt1,TCGNR1)
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',12,'color','r')
ylabel(' L and G [mol/m3]','fontsize',12,'color','r')
title('PRODUCT's PROFILE','fontsize',12,'color','b')
legend('LNR','LBR','LSR','GNR')

for i=1:size(Tt1)
    CLR(i)=TCLNR1(i,1)+TCLBR1(i,1)+TLNR1(i,1);
end

TCLR=CLR(:)
for i=1:size(Tt1)
    CIR(i)=TINR1(i,1)+TIBR1(i,1);
end

TCIR=CIR(:)

for i=1:size(Tt1)
    CR(i)=TCNR1(i,1)+TCBR1(i,1)+TCSR1(i,1);
end

TCR=CR(:)

figure
hold on
plot(Tt1,TCR,Tt1,TCIR,Tt1,TCLR,Tt1,TCGNR1)
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',12,'color','r')
ylabel(' L and G [mol/m3]','fontsize',12,'color','r')
title(' PROFILES','fontsize',12,'color','b')
legend('TR','IR','LR','GR')
[TT1 TLNR1 TLBR1 TLSR1]

```

```

TR=[Tt1 TT1 TCNR1 TINR1 TLNR1 TCBR1 TIBR1 TLBR1 TCSR1 TLSR1 TGNR1
TCLNR1 TCGNR1 TCLBR1 TCLSR1 TCLR TCIR]

%CONVERSION DE CAUCHOS
for i=1:length(TCNR1)
    xNR(i)=TCNR1(i,1)/Cao_NR;
end
XNR=xNR(:)
for i=1:length(TCSR1)
    xSR(i)=TCSR1(i,1)/Cao_SR;
end
XSR=xSR(:)
for i=1:length(TCBR1)
    xBR(i)=TCBR1(i,1)/Cao_BR;
end
XBR=xBR(:)
TC=TR(:,2)-273.15
PXNR=XNR*100
PXSR=XSR*100
PXBR=XBR*100
xlswrite('COMPARACION Graficas TG vs SIM.xlsx',TC,'SIM','BN2')
xlswrite('COMPARACION Graficas TG vs SIM.xlsx',PXNR,'SIM','BO2')
xlswrite('COMPARACION Graficas TG vs SIM.xlsx',PXSR,'SIM','BP2')
xlswrite('COMPARACION Graficas TG vs SIM.xlsx',PXBR,'SIM','BQ2')

% Grafico de NR,BR,SR, vs T,t
figure
hold on
subplot (3,3,1)
plot(TT1,TCNR1,TT1,TCSR1,TT1,TCBR1)
grid on;
xlabel('Temperature [K]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('NR,SR,BR [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('RUBBER´s DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('T vs NR','T vsSR','T vs BR')

hold on
subplot (3,3,3)
plot(Tt1,TCNR1,Tt1,TCSR1,Tt1,TCBR1)
%plot(t_trajNR1,x_trajNR1(:,2),t_trajSR1,x_trajSR1(:,2),t_trajBR1,x_trajB
R1(:,2))
grid on
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('NR,SR,BR [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('RUBBER´s DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('NR','SR','BR')
hold on
subplot (3,3,4)
plotyy(Tt1,TCNR1,Tt1,TT1,'plot')
grid on
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','k')

```

```

ylabel('NR [mol/m3]','fontsize',10,'color','b')
title('NR DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')
hold on
subplot (3,3,5)
plotyy(Tt1,TCSR1,Tt1,TT1,'plot')
grid on
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('SR [mol/m3]','fontsize',10,'color','b')
title('SR DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')
hold on
subplot (3,3,6)
[ax, h1, h2]=plotyy(Tt1,TCBR1,Tt1,TT1,'plot')
grid on
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','k')
set(get(ax(1), 'Ylabel'), 'String', 'BR [mol/L]');
set(get(ax(2), 'Ylabel'), 'String', 'T [K]');
title(' BR DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')

subplot (3,3,7)
plot(TT1,TCNR1)
grid on;
xlabel('Temperature [K]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('NR [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('RUBBER's DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('T vs NR')
subplot (3,3,8)
plot(TT1,TCSR1)
grid on;
xlabel('Temperature [K]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('SR [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('RUBBER's DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('T vsSR')
subplot (3,3,9)
plot(TT1,TCBR1)
grid on;
xlabel('Temperature [K]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('BR [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('RUBBER's DECOMPOSITION PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('T vs BR')
%intermedios
figure
subplot (1,2,1)
plot(TT1,TINR1)
grid on;
xlabel('Temperature [K]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('NR [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('Intermediate RUBBER's PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('T vs INR')
subplot (1,2,2)
plot(TT1,TIBR1)
grid on;
xlabel('Temperature [K]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('BR [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')

```

```

title(' Intermediate RUBBER's PROFILE','fontsize',10,'color','r')
legend('T vs IBR')

```

```

figure
hold on
subplot (1,3,1)
plot(Tt1,TCLNR1,Tt1,TCGNR1)
grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid - GasProfile','fontsize',10,'color','b')
legend('LNR','GNR')
hold on
subplot (1,3,2)
plot(Tt1,TCLBR1)
grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('LBR')
hold on
subplot (1,3,3)
plot(Tt1,TCLSR1)
grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('LSR')

```

```

figure
hold on
subplot (1,3,1)
plot(Tt1,TCNR1,Tt1,TINR1,Tt1,TCLNR1,Tt1,TCGNR1)
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid - Gas Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('NR','INR','LNR','GNR')
hold on
subplot (1,3,2)
plot(Tt1,TCBR1,Tt1,TIBR1,Tt1,TCLBR1)
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid-Gas Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('BR','IBR','LBR')
hold on
subplot (1,3,3)
plot(Tt1,TCSR1,Tt1,TCLSR1)
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid Profile','fontsize',10,'color','b')

```

```

legend('SR', 'LSR')

figure
hold on
plot(TT1,TCNR1,TT1,TCSR1,TT1,TCBR1)
grid on;
xlabel('Temperature [K]', 'fontsize',10, 'color', 'r')
ylabel(' (NR,SR,BR) ', 'fontsize',10, 'color', 'r')
title('Perfil de Temperatura', 'fontsize',10, 'color', 'b')
legend('T vs NR', 'T vsSR', 'T vs BR')

%% % CONVErSION
figure
subplot (1,2,1)
hold on
plot(TT1,XNR,TT1,XSR,TT1,XBR)
grid on;
xlabel('Temperature [K]', 'fontsize',10, 'color', 'r')
ylabel('X(NR,SR,BR)', 'fontsize',10, 'color', 'r')
title('', 'fontsize',10, 'color', 'b')
legend('T vs NR', 'T vsSR', 'T vs BR')
subplot (1,2,2)
hold on
plot(Tt1,XNR,Tt1,XSR,Tt1,XBR)
grid on;
xlabel('Time [s]', 'fontsize',10, 'color', 'r')
ylabel('X(NR,SR,BR)', 'fontsize',10, 'color', 'r')
title('', 'fontsize',10, 'color', 'b')
legend('t vs NR', 't vsSR', 't vs BR')
[ax, h1, h2]=plotyy(Tt1,XNR,Tt1,TT1, 'plot')
grid on
xlabel('Time [s]', 'fontsize',10, 'color', 'k')
set(get(ax(1), 'Ylabel'), 'String', 'X(NR,SR,BR)');
set(get(ax(2), 'Ylabel'), 'String', 'T [K]');

figure
hold on
subplot (1,3,1)
plot(Tt1,TCNR1,Tt1,TINR1,Tt1,TLNR1,Tt1,TGNR1)
grid on;
xlabel('Time [s]', 'fontsize',10, 'color', 'r')
ylabel(' L [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color', 'r')
title('Liquid - Gas Profile', 'fontsize',10, 'color', 'b')
legend('NR', 'INR', 'LNR', 'GNR')
hold on
subplot (1,3,2)
plot(Tt1,TCBR1,Tt1,TIBR1,Tt1,TLBR1)
grid on;
xlabel('Time [s]', 'fontsize',10, 'color', 'r')
ylabel(' L [mol/m3]', 'fontsize',10, 'color', 'r')
title('Liquid-Gas Profile', 'fontsize',10, 'color', 'b')
legend('BR', 'IBR', 'LBR')
hold on

```

```

subplot (1,3,3)
plot(Tt1,TCSR1,Tt1,TLR1)
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('SR','LSR')

figure
hold on
subplot (1,3,1)
plot(TT1,TCNR1,TT1,TINR1,TT1,TLNR1,TT1,TGNR1)
grid on;
xlabel('Temp [K]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid - Gas Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('NR','INR','LNR','GNR')
hold on
subplot (1,3,2)
plot(TT1,TCBR1,TT1,TIBR1,TT1,TLBR1)
grid on;
xlabel('Temp [K]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid-Gas Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('BR','IBR','LBR')
hold on
subplot (1,3,3)
plot(TT1,TCSR1,TT1,TLR1)
grid on;
xlabel('Temp [K]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('SR','LSR')

figure
hold on
subplot (1,3,1)
plot(Tt1,TLNR1,Tt1,TGNR1)
grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid - GasProfile','fontsize',10,'color','b')
legend('LNR','GNR')
hold on
subplot (1,3,2)
plot(Tt1,TLBR1)
grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('LBR')
hold on
subplot (1,3,3)

```

```

plot(Tt1,TLsr1)
grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid Profile','fontsize',10,'color','b')
legend('LSR')

% flujos molares de los cauchos Qm=Concentracion*Areatransv.*Vz
for i=1:size(TLNR1)
    vzNR(i)=((Q*(TT1(i,1))/(298.15*2))/(pi*(3.5/2)^2))/(100*60)/(1-
(347.7/511.866));
    QNR(i)=TCNR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzNR(i);
    QINR(i)=TINR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzNR(i);
    QNR1(i)=TLNR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzNR(i);
    QNR2(i)=TGNR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzNR(i);
end
QmNR=QNR(1,:);
QmINR=QINR(1,:);
QmNRL=QNR1(1,:);
QmNRG=QNR2(1,:);
for i=1:size(TLBR1)
    vzBR(i)=((Q*(TT1(i,1))/(298.15*2))/(pi*(3.5/2)^2))/(100*60)/(1-
(347.7/511.866));
    QBR(i)=TCBR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzBR(i);
    QIBR(i)=TIBR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzBR(i);
    QBRL(i)=TLBR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzBR(i);
end
QmBR=QBR(1,:);
QmIBR=QIBR(1,:);
QmBRL=QBRL(1,:);
for i=1:size(TLSR1)
    vzSR(i)=((Q*(TT1(i,1))/(298.15*2))/(pi*(3.5/2)^2))/(100*60)/(1-
(347.7/511.866));
    QSR(i)=TCSR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzSR(i);
    QSRL(i)=TLSR1(i,1)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzSR(i);
end
QmSR=QSR(1,:);
QmSRL=QSRL(1,:);

for i=1:size(Tt1)
    LR(i)=TLNR1(i,1)+TLBR1(i,1)+TLsr1(i,1);
end

TLR=LR(:)

figure
hold on
plot(Tt1,TCR,Tt1,TCIR,Tt1,TLR,Tt1,TGNR1)
grid on;

```

```

xlabel('Time [s]','fontsize',12,'color','r')
ylabel(' L and G [mol/m3]','fontsize',12,'color','r')
title('TR PROFILE','fontsize',12,'color','b')
legend('TR','IR','LR','GR')

for i=1:size(TLR)

vzTLR(i)=(((Q*(TT1(i,1))/(298.15*2))/(pi*(3.5/2)^2))/(100*60))/(1-
(347.7/511.866));
QTLR(i)=TLR(i)*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzTLR(i);

RR(i)=(TCNR1(i,1)+TCBR1(i,1)+TCSR1(i,1))*(pi*(3.5/2)^2)*0.0001*vzTLR(i);
end
QmTLR=QTLR(1,:);
QmRR=RR(1,:);
QI=(trapz(Tt1(:,1),QmINR))+trapz(Tt1(:,1),QmIBR));
QL=trapz(Tt1(:,1),QmTLR);
QG=trapz(Tt1(:,1),QmNRG);
N1= trapz(Tt1(:,1),TLNR1(:,1));
N2=trapz(Tt1(:,1),TLBR1(:,1));
N3=trapz(Tt1(:,1),TLNR1(:,1));
Q1= trapz(Tt1(:,1),QmNR);
Q2=trapz(Tt1(:,1),QmBR);
Q3=trapz(Tt1(:,1),QmSR);
L1= trapz(Tt1(:,1),QmNRL);
L2=trapz(Tt1(:,1),QmBRL);
L3=trapz(Tt1(:,1),QmSRL);
R1= trapz(Tt1(:,1),TCNR1(:,1));
R2=trapz(Tt1(:,1),TCNR1(:,1));
R3=trapz(Tt1(:,1),TCSR1(:,1));
for i=1:size(Tt1)
CmRs(i)=TCNR1(i,1)+TCBR1(i,1)+TCSR1(i,1);
CmIRs(i)=TINR1(i,1)+TIBR1(i,1);
QmRs(i)=QmNR(i,1)+QmBR(i,1)+QmSR(i,1);
QmIRs(i)=QmINR(i,1)+QmIBR(i,1);
end
CmR=CmRs(:)
CmIR=CmIRs(:)
QmR=QmRs(:)
QmIR=QmIRs(:)
CIT=trapz(Tt1(:,1),CmIR);
format long
RT=[(trapz(Tt1(:,1),QmR));(trapz(Tt1(:,1),CmR))]
IT=[(trapz(Tt1(:,1),QmINR));
(trapz(Tt1(:,1),QmIBR));(trapz(Tt1(:,1),CmIR))]
LT=[trapz(Tt1(:,1),QmTLR);(trapz(Tt1(:,1),TLR))]
GT=[trapz(Tt1(:,1),QmNRG);(trapz(Tt1(:,1),TGNR1))];

L123=[Q1;Q2;Q3;RT;QI;IT;QL;L1;L2;L3;(L1+L2+L3);LT;QG];
G=[R1;R2;R3;(R1+R2+R3);N1;N2;N3;(N1+N2+N3);GT];

```

```

figure
subplot (1,2,1)
plot(Tt1(:,1),QmRR(:,1),Tt1(:,1),QmIR(:,1),Tt1(:,1),QmTLR(:,1),Tt1(:,1),Q
mNRG(:,1))
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('Qm [mol/s]','fontsize',10,'color','k')
title('Molar flux','fontsize',10,'color','r')
legend('rubber´s','Intermediate´s','Liquid','gas')
subplot (1,2,2)
plot(Tt1(:,1),CmR(:,1),Tt1(:,1),CmIR(:,1),Tt1(:,1),TLR(:,1),Tt1(:,1),TGNR
1(:,1))
grid on;
xlabel('Time [s]','fontsize',10,'color','k')
ylabel('C [mol/m3]','fontsize',10,'color','k')
title('concentration','fontsize',10,'color','r')
legend('rubber´s','Intermediate´s','Liquid','gas')

```

```
% Fracciones molares
```

```

for i=1:length(Tt1)
    xtL(i,1)=Tt1(i,1)
    xTL(i,1)=TT1(i,1)
    xTLR(i)=TLR(i)/Ro;
end
tL=xtL(:)
TL=xTL(:)
XTLR=xTLR(:)
for i=1:length(TGNR1)
    xTGNR1(i)=TGNR1(i)/Ro;
end
XTGNR=xTGNR1(:)
figure
hold on
subplot (2,2,1)
plot(TT1,TLR)
grid on;
xlabel('temperature [K]','fontsize',10,'color','r')
ylabel('L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid-rubber pyrolysis profile','fontsize',10,'color','b')
legend('LR')
subplot (2,2,2)
plot(Tt1,TLR)
grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel('L [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Liquid-rubber pyrolysis profile','fontsize',10,'color','b')
legend('LR')
subplot (2,2,3)
plot(TT1,TGNR1)

```

```

        grid on;
xlabel('temperature [K]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' G [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Gas-rubber pyrolysis profile','fontsize',10,'color','b')
legend('GR')
subplot (2,2,4)
    plot(Tt1,TGNR1)
    grid on;
xlabel('time [s]','fontsize',10,'color','r')
ylabel(' G [mol/m3]','fontsize',10,'color','r')
title('Gas-rubber pyrolysis profile','fontsize',10,'color','b')
legend('GR')

function x_dotNR = fnNR(t,x,theta_0,R,B,i,K1,K2,K3,K4,K5,K6,tT);
K1(i+1)=theta_0(4)*exp(-theta_0(1)/(R*(x(1))))
K2(i+1)=theta_0(5)*exp(-theta_0(2)/(R*(x(1))))
K3(i+1)=theta_0(6)*exp(-theta_0(3)/(R*(x(1))))
%SR
K4(i+1)=theta_0(11)*exp(-theta_0(10)/(R*(x(1))))
%BR
K5(i+1)=theta_0(15)*exp(-theta_0(13)/(R*(x(1))))
K6(i+1)=theta_0(16)*exp(-theta_0(14)/(R*(x(1))))
%orden n
x_dotNR=zeros(6,1);
    if t>=tT
        x_dotNR(1)=0;
    else
x_dotNR(1)=B;
    end
    x_dotNR(2)=-K1(i+1)*x(2)^theta_0(7);
x_dotNR(3)=(K1(i+1)*x(2)^theta_0(7))-(K2(i+1)*x(3)^theta_0(8))-
(K3(i+1)*x(3)^theta_0(9));
x_dotNR(4)=-K5(i+1)*x(4)^theta_0(17);
x_dotNR(5)=(K5(i+1)*x(4)^theta_0(17))-(K6(i+1)*x(5)^theta_0(18));
x_dotNR(6)=-K4(i+1)*x(6)^theta_0(12);

return;

```

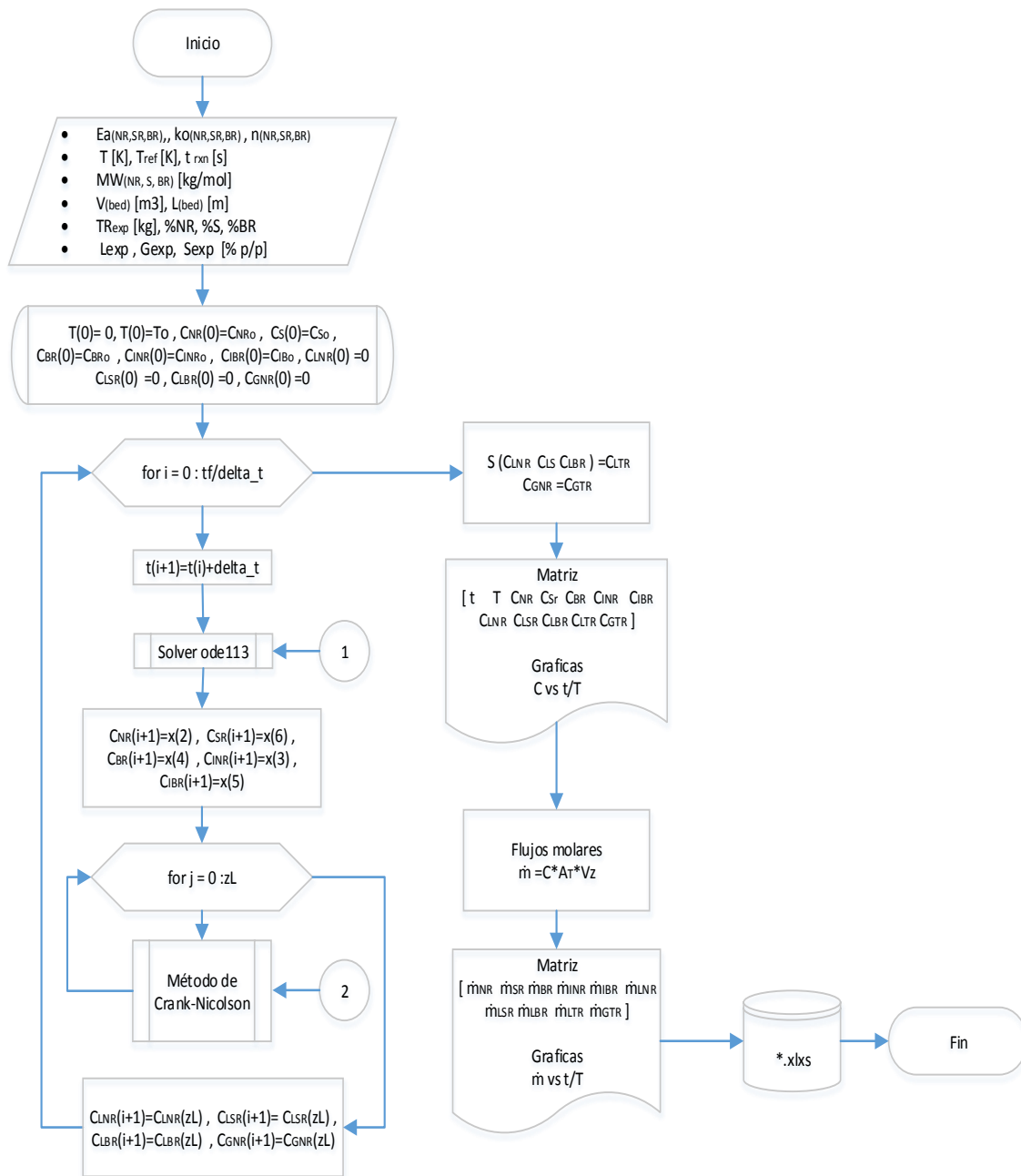


Figura 21. Diagrama general de programación para el modelamiento de la pirolisis de TR a partir de sus componentes (NR, SR y BR)

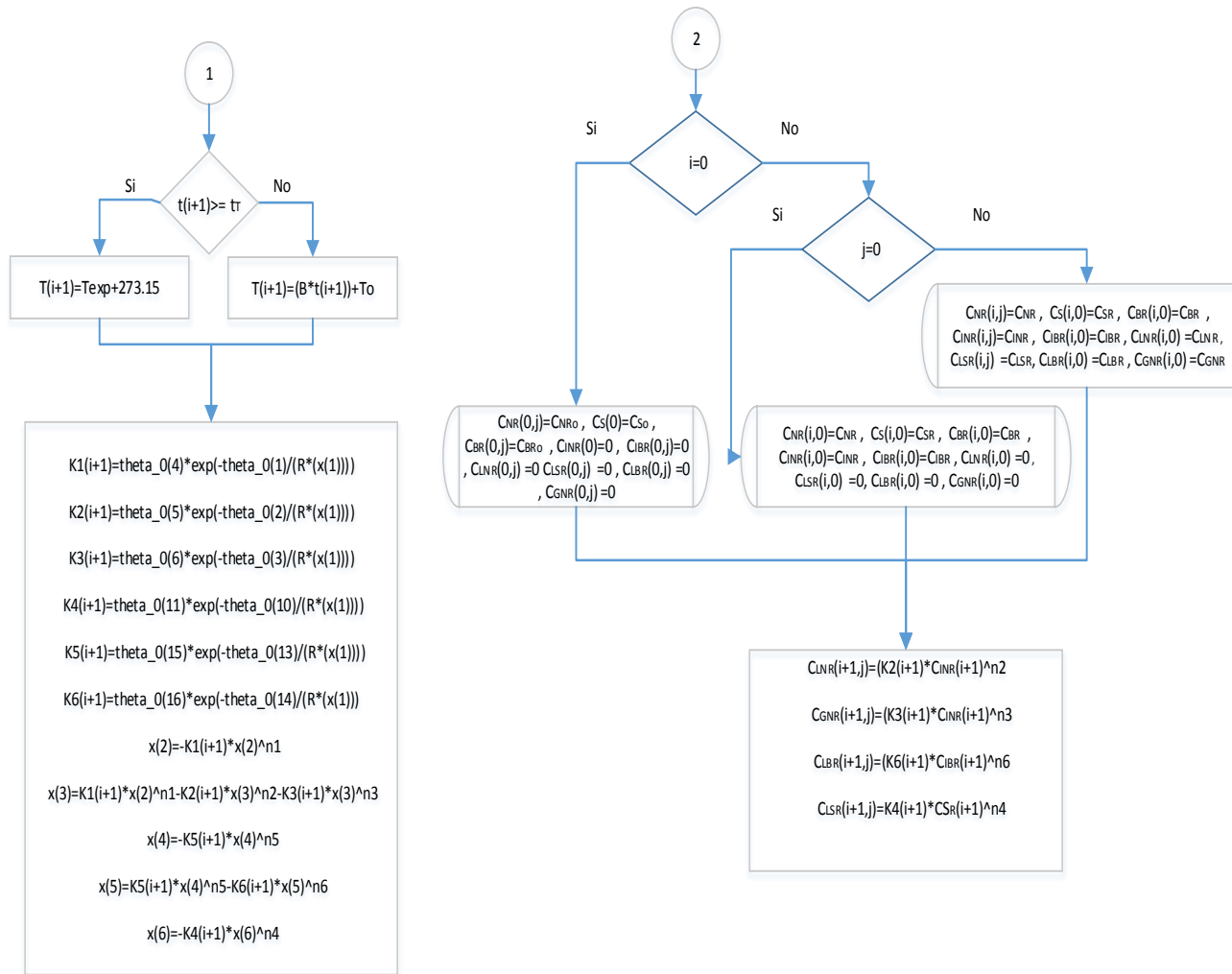


Figura 22. Diagramas complementarios de programación para el modelamiento de la pirolisis de TR a partir de sus componentes (NR, SR y BR)

Anexo C. RENDIMIENTO MOLAR DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DEL MODELO

Se calculó los rendimientos molares de cada prueba simulada en el modelo (**Tabla 14**). El análisis de varianza (**Tabla 12**) se desarrolló por medio de Statgraphics (software estadístico) aplicando modelo ajustado. El valor-p obtenido entre las variables tiene mayor efecto sobre el rendimiento siendo menor o igual 0,05 (estadísticamente, 95% de nivel de confianza).

Tabla 14. Rendimiento molar de los productos obtenidos del modelo

PRUEBA	PRUEBAS Y CONDICIONES		Modelo	
	TEMPERATURA [°C]	FLUJO N ₂ [ml/min]	líquido %mol	gas %mol
1	400		0,08	0,58
2	466		9,95	31,80
3	533	116	18,15	36,53
4	600		19,67	39,45
5	400		0,09	0,64
6	466		10,78	34,45
7	533	155	19,28	39,15
8	600		20,87	42,29
9	400		0,08	0,60
10	466		10,18	32,53
11	533	233,3	18,31	37,08
12	600		19,83	40,05

REFERENCIAS

- [1] Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. “Resolución número 1457, 29 de julio de 2010”. [Consultado el 3 de junio de 2012]. Sitio internet: <http://www.minambiente.gov.co/documentos/normativa/ambiente/resolucion/res_1457_290710.pdf>.
- [2] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. 170311 “Llantas usadas”. Marzo 2011 [Consultado el 15 de septiembre de 2012]. Sitio internet: <<http://www.minambiente.gov.co/contenido/contenido.aspx?conID=7018&catID=1189>>.
- [3] Plan Energético Nacional. contexto y estrategias 2006-2025. ISBN 978-958-97855-7-7. [Consultado Julio de 2014]. Sitio internet <[http://www.upme.gov.co/Docs/PLAN ENERGETICO NACIONAL 2007.pdf](http://www.upme.gov.co/Docs/PLAN_ENERGETICO_NACIONAL_2007.pdf)>..
- [4] Diagnóstico ambiental sobre el manejo actual de llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Santa Fe de Bogotá. [sitio internet] <http://www.ambientebogota.gov.co/c/document_library/get_file?uuid=2b1br194-bfd7-43d9-9350-11dd98b6f426&groupId=10157>. Consultado enero de 2014.
- [5] Arrabiorrutia Miriam., Efecto del uso de catalizadores ácidos sobre la distribución de productos en la pirolisis de neumáticos, Universidad del País Vasco, Dpto. de Ingeniería Química, Bilbao España, 2010
- [6] Vázquez P., L. Pizzio, G. Romanelli, J. Autino, C. Cáceres, M. Blanco. *Applied Catalysis*. 235: 233-240, 2002.
- [7] Conesa J.A., Font R., Fullana A., Martín-Gullón I., Aracil I., Gálvez A., Moltó J., Gómez-Rico M.F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 84: 95–102, 2009.
- [8] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens. Kinetics and product distribution of end of life tyres (ELTs) pyrolysis: A novel approach in polyisoprene and CEB thermal cracking. *J. Hazard Mater*. 172: 1690–1694, 2009.
- [9] Paul T. Williams and Serpil Besler. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*. 14 (9): 1277-1283, 1995.
- [10] Adrian M. Cunliffe, Paul T. Williams. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 44: 131–152, 1998.

-
- [11] Charpenay, S., Wójtowicz, M. A. and Serio, M. A., Pyrolysis kinetics of the waste-tire constituents: extender oil, natural rubber, butadiene rubber, and styrene-butadiene rubber. *ACS Div. of Fuel Chem. Prepr.* 43 (1): 185–191, 1998.
- [12] Miranda Guardiola, Rosa del Carmen; Segovia Martinez, Ciro César; Sosa Blanco, César Alberto. Pirólisis de Llantas Usadas- cinética. Facultad de Ciencias Químicas, UANL, México. *Ingenierías.* 9 (32): 8-16, 2006.
- [13] Augustine Quek, Rajashekhar Balasubramanian. Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 95: 1 – 13, 2012.
- [14] Kyari M., Cunliffe A., and William. P. T. Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires. *Energ. Fuel.* 19: 1165-1173, 2005.
- [15] Aylon E., Callen M.S., Lopez J.M., Mastral A.M., Murillo R., Navarro M.V., Stelmach S. Assessment of tire devolatilization kinetics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74: 259–264, 2005.
- [16] Ucar S., Karagoz S., Ozkan A. R., Yanik J. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. *Fuel.* 84: 1884-1892, 2005.
- [17] Zhang Shouyu, Zhu Tingyu, Xiang Yinhua, Zhang Jianmin, Li Haibin. “Study on the pyrolysis behavior of waste tire”. Department of Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China.
- [18] Leung D.Y.C., Wang C.L. Kinetic modeling of scrap tire pyrolysis. *Energ. Fuel.* 13: 421–427, 1999.
- [19] Olazar, M., Gartzzen Lopez, M. A., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J. Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 81: 127–132, 2008.
- [20] O. Senneca, P, Salatino, P, Chirone, R. A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. *Fuel.* 78: 1575–1581, 1999.
- [21] C., Encarnación; Cerezo, Lidia; Urbina, Lidia. Valorización material energética de neumáticos fuera de uso, Informe de vigilancia tecnológica. Fundación para el conocimiento. Madrid. Junio de 2008.
- [22] F.G. Smith, E.J. Daniels, A.P.S. Teotia. “Testing and evaluating commercial applications of new surface-treated rubber technology utilizing waste tires”. *Resour. Conserv. Recy.* 15: 133-144, 1995.

-
- [23] EPA (United States Environmental Protection Agency). Guía sobre aplicaciones de reciclaje y gestión de las llantas de desecho en EE.UU. y México. [Consultado 3 junio de 2012]. Sitio internet: < <http://nepis.epa.gov/> > 2010.
- [24] The California Integrate Waste Management Board (CIWMB). Effects of waste tires, waste tire facilities, and waste tire projects on the environment. [Consultado 26 agosto de 2012]. Sitio internet: <<http://www.calrecycle.ca.gov/publications/Documents/Tires%5C43296029.pdf>> 432-96-029. 1996.
- [25]. A. Ospina, S. Villada Gil. Métodos para caracterizar combustibles líquidos y gaseosos obtenidos de llantas en desuso a través de las normas ASTM. [Consultado 8 febrero de 2013] Sitio internet: <<http://www.funlam.edu.co/revistas/index.php/lampsakos/article/view/830/798>> Artículo de investigación científica y tecnológica. 2011.
- [26] Y. S. Lee, Won-ki Lee, Seong-Gyu Cho, IL Kim, Chan-Sik Ha. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR systems. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78: 85-94, 2007.
- [27] ASTM D3452-93. Standard Practice for Rubber—Identification by Pyrolysis-Gas Chromatography. 2002.
- [28] ASTM D6370 – 99 Standard Test Method for Rubber—Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA). Reapproved 2009.
- [29] Park, S. and Gloyna E. F. Statistical-study-of-the-liquefaction-of-used-rubber-tyre-in-supercritical-water. *Fuel*. 76(11): 999-1003, 1997.
- [30] Cheung, K.-Y., Lee, K.-L., Lam, K.-L., Lee, C.-W., Hui, C.-W. Integrated kinetics and heat flow modelling to optimise waste tyre pyrolysis at different heating rates. *Fuel Process Technol.* 92: 856–863, 2011.
- [31] Aguado R., Olazar M., Vélez D., Arabiourrutia M., Bilbao J. Kinetics of scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73: 290–298, 2005.
- [32] González J.F., Encinar JM, Canito J.L., Rodríguez J. J. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 58–59: 667–683, 2001.

-
- [33] Seidelt S., Muller-Hagedorn M., Bockhorn H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 75: 11–18, 2006.
- [34] Conesa J.A., Fullana A., Font R., Tire pyrolysis: Evolution of Volatile and Semi-volatile Compounds. *Energ. Fuel*. 409-418, 2000.
- [35] Murillo, R., Aylón, E., Navarro, M.V., Callén, M.S., Aranda, A., Mastral, A.M. The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Process. Technol.* 87: 143 – 147, 2006.
- [36] Lopez, G., Aguado, R., Olazar, M., Arabiourrutia, M., Bilbao, J. Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions. *Waste manage.* 29: 2649–2655, 2009.
- [37] A.M. Cunliffe, P.T. Williams. Composition of oils derived from the batch pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 44: 131–152, 1998.
- [38] J. M. Encinar, F. J. Beltran, J. F. Gonzalez, M. J. Moreno J. *Chem. Tech. Biotechnol.* 70: 400-410, 1997.
- [39] Acosta, R. A., Moncada S. J., Gauthier-Maradei P., Nabarlatz, D. A. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. *Rev. Invest. Univ. Quindio*. 24(1): 139-145, 2013.
- [40] Marek A. Wojtowicz, Michael A. Serio. Pyrolysis of scrap tires: can it be profitable?. *Chem. Tech.* 10: 48(6), 1996.
- [41] Kwon E. and Castaldi M. J. An investigation of the thermal degradation mechanisms of a waste tire through chemical analysis including hydrocarbons, benzene derivatives, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at high temperature. Department of Earth & Environmental Engineering [HKSM] Columbia University, New York. 16th Annual North American Waste-to-Energy Conference. Philadelphia, Pennsylvania, USA, May 19-21, 2008.
- [42] Rofiqul Islam M., Parveen, M., Haniu, H. and Islam, M. R. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment. *J. Environ. Eng.* 1(1): 89-96, 2010.
- [43] Peterson, J. D., Vyazovkin, S., Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly (propylene). *Macromol. Chem. Phys.* 202: 775–784, 2001.

-
- [44] Jale, H., Taner, E., Nergis, E., Muhammed M. Fares and Sefik S. Pyrolysis mass spectrometric analysis of Styrene-butadiene block and random Copolymers. *Eur. Pol.vm. J.* Vol. 33, No. 2: 199-203, 1997.
- [45] Janowska G. and Slusarski L. Thermal properties of Cis-1,4-poly(butadiene). *J. Therm. Anal. Calorim.* 65: 205-212, 2001.
- [46] Choi, S.-S. Characteristics of the pyrolysis patterns of styrene-butadiene rubbers with differing microstructures. *J. of Anal. Appl. Pyrolysis.* 62: 319–330, 2002.
- [47] Luda, M. P., Guaita M., Chiantore, O. Thermal degradation of polybutadiene, 2 a) Overall thermal behaviour of polymers with different microstructures. *Makromol. Chem.* 193: 113-121, 1992.
- [48] Chen F., Qian J. Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene. *Fuel.* 81: 2071–2077, 2002.
- [49] Straus S. and Madorsky. Pyrolysis of styrene, acrylate and isoprene polymers in vacuum. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 50: 165-176, 1953.
- [50] Tamura, S.; Murakami, K.; Kuwazoe, H. Isothermal degradation of cis-1,4-Polyisoprene Vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* 28: 3467, 1983.
- [51] Chen, K. S., Yeh, R. Z. Kinetics of Thermal Decomposition of Styrene-Butadiene Rubber at Low Heating Rates in Nitrogen and Oxygen. *Combust. Flame.* 108: 408-418, 1997.
- [52] Pyrocarbon Material Tornier. 2008. [Consultada en mayo de 2012]. Sitio internet < <http://www.pyrocarbon.com/material.php> >.
- [53] Norma ASTM E 2041-03. Estandar method for estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimeter using the Bocharadt and Daniels Method. 2003.
- [54] Giwa A. and Olanipekun Giwa S. Application of Cranl-Nicolson Finite-Difference method to the solution of the dynamic Model of a reactor. *Inter. J. Adv. Scient. Tech. Res.* Vol. 6, 2013.
- [55] Sánchez Y. M. y Villamizar D. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. 2014.

-
- [56] TNRC INFORMATION. Composition of a tire. Waste Tire Recycling [Consultado mayo de 2013] Sitio internet: <<http://infohouse.p2ric.org/ref/11/10504/html/intro/tire.htm>>. 1999.
- [57] Amiya R. T., Jeremy E. M., Drew E. W., Stephen J. E., and Richard J. F. A Novel Approach to Improving the Mechanical Properties in Recycled Vulcanized Natural Rubber and Its Mechanism. *Macromol.* 35: 4616-4627, 2002.
- [58] B. de B. Darwent. "Bond dissociation energies in simple molecules". National Standards Reference Data System (NSRDS). NSRDS-NBS 31, 52.1970.
- [59] B. Danon, P. van der Gryp, C.E. Schwarz, J. F. Gogerns. A review of dipentene (DL-limonene) production from waste tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. Article in press (2015).
- [60] Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kiln and Kyong Ok Yoff . Kinetics of Nonisothermal Thermal Degradation of Styrene-Butadiene Rubber. *Korean s Chem. Eng.* 16(4): 543-547, 1999.
- [61] Lah B., Klinar B., Likozar B. Pyrolysis of natural, butadiene, styrene-butadiene rubber and tyre components: Modelling kinetics and transport phenomena at different heating rates and formulations. *Chem. Eng. Sci.* 87: 1-13, 2013.
- [62] Dupont C., Boissonnet G., Seiler J-M., Gauthier P., Schweich D. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel.* 86: 32-40, 2007.
- [63] Génie de la réaction chimique, Daniel Schweich. Éditions Tec et Doc. 11: 414, 2001.
- [64] Yang J. and Roy C. A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers. *Thermochim. Acta.* 288: 155-168, 1996.
- [65] Yang J. and Roy C. A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers. *Thermochim. Acta.* 288: 155-168, 1996.
- [66] Rostek E. and Biernat K. Thermogravimetry as a research method in the transformation processes of waste rubber and plastic products for energy carriers (wte and wtl processes). *J. Sustain. Develop. Energ. Water Environ. Syst.* 1 (2): 163-171, 2013.
- [67] Jasminská N., Brestovic T., Carnogurská M. The effect of temperature pyrolysis process of used tires on the quality of output products. *Acta Mechanic. Automatic.* 7 (1), 2013.

-
- [68] Williams P.T. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Manage.* 33: 1714–1728, 2013.
- [69] Berrueco C., Esperanza E., Mastral F.J., Ceamanos J., García-Bacaicoa P. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74: 245–253, 2005.
- [70] Williams P.T. and Taylor D.T. The molecular weight range of pyrolytic oils derived from tyre waste. *J. Anal. Appl. Py.* 29: 111-128, 1994.
- [71] Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 71: 917–934, 2004.
- [72] Martínez J. D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M. V., Mastral A. M. Waste tyre pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 23: 179–213, 2013.