

MODELO MATEMÁTICO RIGUROSO DE LA PIRÓLISIS DE CAUCHO DE  
LLANTAS USADAS

CAMILO EDUARDO SANDOVAL CUELLAR

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2016

MODELO MATEMÁTICO RIGUROSO DE LA PIRÓLISIS DE CAUCHO DE  
LLANTAS USADAS

CAMILO EDUARDO SANDOVAL CUELLAR

Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico

Director:

MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA

Ing. Química Ph.D.

Codirector:

DEBORA ALCIDA NABARLATZ

Ing. Química Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2016

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	11
1. METODOLOGÍA .....	20
1.1. Programación del modelo .....	20
1.2. Balance de energía en el reactor .....	21
1.3. Reprogramación del modelo incluyendo el balance de energía .....	25
1.4. Optimización del rendimiento de aceites .....	26
2. RESULTADOS .....	27
2.1. Programación del modelo .....	27
2.2. Balance de energía en el reactor .....	31
2.3. Reprogramación del modelo incluyendo el BE .....	32
2.4. Optimización del rendimiento de aceites .....	39
3. CONCLUSIONES .....	42
BIBLIOGRAFÍA .....	43
ANEXOS .....	45

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Información sobre pirólisis de caucho de llantas en la literatura. ....	14
Tabla 2. Caracterización de la llanta.....	16
Tabla 3. Dimensiones del reactor y parámetros de operación.....	16
Tabla 4. Parámetros del balance de energía .....	21
Tabla 5. Composición normalizada del aceite pirolítico (%p).....	22
Tabla 6. Composición en %v del gas pirolítico.....	23
Tabla 7. Parámetros de DSC para el cálculo del calor específico de las muestras de char, llanta y aceite pirolítico según la norma ASTM E1269-11.....	24
Tabla 8. Datos de las muestras de aceite sometidas a análisis DSC .....	24
Tabla 9. Error porcentual en la concentración total del sistema a diferentes valores de n y dt .....	29
Tabla 10. Rendimiento de aceite y gas en %mol calculados con el modelo para doce puntos diferentes.....	30
Tabla 11. Parámetros del balance de energía .....	32
Tabla 12. Rendimiento de aceite y gas en %mol calculados con el modelo al incluir el BE (Ec. 21) para doce puntos diferentes .....	35
Tabla 13. Distribución de rendimiento de aceite con respecto a la temperatura de operación del reactor con tiempo de residencia de gases de 11 s y tiempo de reacción de 25 min.....	41
Tabla 14. Parámetros cinéticos para las reacciones del mecanismo de reacción .	46
Tabla 15. Resultados de las pruebas para flujo de calor hacia el reactor. ....	50
Tabla 16. Masa en mg de las muestras de char y de la muestra de llanta utilizadas en la prueba DSC para el cálculo de calor específico según la norma ASTM E1269-11.....	55
Tabla 17. Resultados de cálculo de calor específico de la llanta y el char según la norma ASTM E1269-11. ....	56
Tabla 18. Resultados de cálculo de calor específico de la llanta y el char según la norma ASTM ASTM E1269-11. ....	58

Tabla 19. Composición normalizada en %p del aceite de pirólisis a diferentes condiciones de temperatura (Sánchez Rodríguez et al., 2014) .....59

Tabla 20. Rendimientos de productos (aceite y gases) en %p obtenidos a partir del modelo BE (Ec. 21) comparado con datos experimentales y ajustados a la curva empírica. ....61

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2. Esquema metodológico .....	20
Figura 3. Esquema del equipo utilizado (Acosta et al., 2015) .....	27
Figura 4. a) Aumento de temperatura del reactor contra tiempo y b) Perfil de concentración molar acumulada de productos finales a 600 ° C y 233NmL/min, simulado con el modelo de Cely (Cely Valderrama, 2015). .....	31
Figura 5. a) Aumento de la temperatura del reactor contra tiempo y b) Perfil de concentración molar acumulada de productos finales a condiciones de 600°C y 233 NmL/min, simulado a partir del modelo BE (Ec. 21). .....	35
Figura 6. Rendimientos de productos (aceite y gases) en %p obtenidos a partir del modelo de Cely (Cely Valderrama, 2015) y del modelo BE (Ec. 21) comparados con datos experimentales (Sánchez Rodríguez et al., 2014) y ajustados a la curva empírica (R. A. Acosta et al., 2013). Rendimiento de aceites a) 116 NmL/min, b) 155NmL/min y c) 233 NmL/min. Rendimiento de gases d) .....	37
Figura 7. Curva de rendimiento de aceites contra temperatura con tiempo de residencia de gases de 11s y tiempo de reacción de 25 min.....	40
Figura 8. Diagrama de flujo para el modelo .....	47
Figura 9. Diagrama de flujo para el modelo BE .....	48
Figura 10. Montaje experimental para la medición del flujo de calor hacia el reactor .....	49
Figura 11. Curva de flujo de calor contra temperatura obtenida por DSC para las muestras de caucho de llanta y char. ....	55
Figura 12. Curva de flujo de calor contra temperatura obtenida por DSC para las muestras de aceite.....	57
Figura 13. Curva de flujo de calor contra temperatura obtenida por DSC para las muestras de aceite para temperaturas superiores a 300°C.....	58
Figura 14. Degradación térmica en atmósfera inerte de nitrógeno por TGA y curva de DTG de la muestra de TR, NR, BR y SBR.....	60

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. MECANISMO DE REACCIÓN APARENTE DEL CAUCHO DE LLANTA Y PARÁMETROS CINÉTICOS .....	45
ANEXO B. ALGORITMO DEL CÓDIGO .....	47
ANEXO C. MONTAJE EXPERIMENTAL .....	49
ANEXO D. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN .....	51
ANEXO E. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL BE (EC. 21).....	55
ANEXO F. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DEL CAUCHO DE LLANTA. ....	60
ANEXO G. RENDIMIENTO MÁSICO DE ACEITE Y GASES .....	61

## RESUMEN

**TÍTULO:** MODELO MATEMÁTICO RIGUROSO DE LA PIRÓLISIS DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS\*

**AUTOR:** CAMILO EDUARDO SANDOVAL CUELLAR\*\*

**PALABRAS CLAVE:** PIRÓLISIS, LECHO FIJO, ERROR PORCENTUAL, MODELO

### **DESCRIPCIÓN:**

Las llantas de automóviles usadas representan un enorme problema ambiental, debido a que tradicionalmente son apiladas en depósitos clandestinos, o quemadas a cielo abierto. Por lo tanto, se ha estudiado la pirólisis del caucho de llanta como una alternativa para tratar este residuo y generar productos (char, aceite y gases), que tengan un valor agregado y que puedan ser aprovechados por la industria. En el presente trabajo, se realizó el balance de energía para el proceso de pirólisis de caucho de llanta en un reactor tubular vertical a lecho fijo escala laboratorio, buscando mejorar un modelo matemático existente al incluir la ecuación obtenida (Ec. 21). Para verificar la mejoría del modelo, se analizaron los rendimientos de aceite y de gases obtenidos por simulación, comparándolos con datos experimentales. Se encontró que para temperaturas de 466, 533 y 600°C, el error porcentual medio entre los rendimientos de aceite simulado y los datos experimentales era inferior al 11%, pero para temperaturas inferiores no se lograba predecir adecuadamente el comportamiento del sistema. Adicionalmente se realizó un estudio paramétrico a fin de establecer las condiciones óptimas de proceso para la obtención de aceite de pirólisis, encontrándose que a 600°C se consigue el mayor rendimiento de este producto.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: María Paola Maradei García, Ing. Química Ph.D.

## ABSTRACT

**HEADLINE:** RIGUROUS MATHEMATICAL MODEL FOR THE USED TIRES RUBBER PYROLYSIS\*

**AUTHOR:** CAMILO EDUARDO SANDOVAL CUELLAR\*\*

**KEYWORDS:** PYROLYSIS, FIXED BED, MEAN PERCENTAGE ERROR, MODEL

### DESCRIPTION:

Used automobile tires represent a huge environmental problem, since they are traditionally stacked in underground deposits, or burned opencast. Therefore, pyrolysis of the used tires rubber has been studied as an alternative to treat this residue and generate products (char, oil and gas), that have a value added and that can be used by the industry. In this work, the energy balance for the pyrolysis process of used tires rubber was made for a laboratory scale fixed bed tubular reactor, looking for improve a model mathematical existing by including the equation obtained (Ec. 21). To verify the improvement of model, the yields of oil and gases obtained by simulation was analyzed by comparing them with experimental data. It was found that for temperatures of 466, 533 and 600° C, the mean percentage error between simulated oil yields and experimental data was less than 11%, but for lower temperatures the behavior of the system wasn't adequately predicted. Additionally a parametric study was conducted in order to establish the optimal conditions of process for obtaining pyrolysis oil, found that at 600 ° C is achieved the best performance of this product.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: María Paola Maradei García, Ing. Química Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

Se estima que para el año 2009, cerca de 800 mil llantas de automóviles se desecharon alrededor del mundo, y se espera que el incremento anual de dicha cantidad sea del 2% en los próximos años<sup>1</sup>. Tal cantidad de residuos implica problemas tanto ambientales como económicos y sanitarios. Sólo en Colombia, según el Ministerio del Medio Ambiente, se generaron 61.000 toneladas de llantas usadas en el 2008, por tal razón, se publicó la Resolución 1457 de 2010, con la cual se obliga a las empresas productoras y comercializadoras de llantas a implementar “Sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas”, y se establecen los requisitos de los mismos. Dentro de ellos, se contempla la búsqueda de alternativas que permitan el aprovechamiento y/o valorización de las llantas usadas. Pese a la legislación existente, los altos costos asociados al manejo de residuos y la falta de conciencia de la población, ocasionan que las llantas sean apiladas en depósitos clandestinos, techos o patios de casas de vivienda y en espacios públicos como lagos, ríos, calles y parques. Adicionalmente, algunos subsectores utilizan inadecuadamente las llantas usadas como fuente de energía para sus procesos productivos, y de la misma forma, grupos ilegales las queman a cielo abierto, generando graves problemas de contaminación atmosférica<sup>2</sup>.

Cuando las llantas son fabricadas, se busca que éstas cuenten con propiedades tales como durabilidad, alta resistencia e inmunidad a la degradación biológica, sin embargo, son estas mismas propiedades las que generan mayor dificultad al momento de reciclar o reprocesar el material<sup>3</sup>. Por lo tanto, es necesario buscar otras alternativas para la gestión de las llantas cuando éstas han terminado su vida útil.

---

<sup>1</sup> BANAR, Müfide, et al. Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). En: Energy Conversion and Management. Octubre, 2012. vol. 62, p.22-30.

<sup>2</sup> COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Op. cit, p. 2.

<sup>3</sup> MUI, Edward L. K.; CHEUNG, W. H y MCKAY, Gordon. Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. En: Journal of Hazardous Materials. Enero, 2010. vol. 175, p. 151-158.

Comúnmente, las llantas son utilizadas para la construcción de parques infantiles, en la elaboración de canchas sintéticas y pistas deportivas, como materia prima para materiales acústicos en edificaciones y en el sector de la construcción como materia prima para pavimentos asfálticos, donde mediante la Resolución 6981 de 2011 de la Secretaría Distrital de Movilidad y la Secretaría Distrital de Medio Ambiente, se espera que para el 2016 materiales provenientes de llantas usadas se utilicen en al menos un 25% de los metros cuadrados de las obras de infraestructura de transporte urbano de Bogotá<sup>4</sup>. Sin embargo, debido al alto poder calorífico que ostentan, resulta sumamente atractivo pensar en utilizar estos residuos como fuente de energía<sup>5</sup>.

Las llantas usadas pueden ser quemadas directamente en un horno de cogeneración. Sin embargo, este proceso puede generar graves problemas ambientales debido a que los gases de combustión pueden estar compuestos por sustancias ácidas como NO<sub>x</sub>, CH<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> y metales pesados como el Zn, etc<sup>6</sup>. Es debido a lo anterior que en las últimas décadas se ha estudiado la pirólisis como alternativa para obtener energía a partir de las llantas usadas (Tabla I).

La pirólisis es la degradación térmica en ausencia de oxígeno de los polímeros de caucho que componen la llanta, lo cual evita la producción de muchos de los compuestos contaminantes que se generan en la combustión<sup>7</sup>. Este tratamiento, rompe las cadenas poliméricas para producir un aceite, un gas y un sólido (char). La pirólisis tiene la ventaja de que potencialmente, todos los productos del proceso pueden ser utilizados: el aceite como combustible o materia prima en la industria

---

<sup>4</sup> BOGOTÁ. SECRETARIA DISTRITAL DE MOVILIDAD y SECRETARIA DISTRITAL DE AMBIENTE. Resolución 6981 (27, diciembre, 2011). Por la cual se dictan lineamientos para el aprovechamiento de llantas y neumáticos usados, y llantas no conforme en el Distrito Capital. Registro Distrital. Bogotá, D.C., 2011. no. 4805. p. 136-140.

<sup>5</sup> YANG, Yongrong; CHEN, Jizhong y ZHAO, Guibin. Technical advance on the pyrolysis of used tires in china. En: China-Japan international academic symposium (6, marzo, 2000: Sendai, Japón). Environmental problem in Chinese Iron-Steelmaking industries and effective technology transfer. Sedai, 2000. p. 84-93.

<sup>6</sup> *Ibid.*, p. 85.

<sup>7</sup> OSPINA, Jaime A. y GIL VILLAD, Stiven. Métodos Para Caracterizar Combustibles Líquidos Y Gaseosos Obtenidos De Llantas En Desuso a Través De Las Normas Astm. En: Lámpsakos. 2011. no. 6, p. 23-31.

química, el char como carbón activado para procesos de adsorción y el gas como combustible para el proceso<sup>8</sup>.

El rendimiento de los productos varía con las condiciones de reacción, siendo así las más significativas: la temperatura, el tiempo de residencia de los gases en el reactor, la velocidad de calentamiento y el tamaño de partícula<sup>9 10 11</sup>. Dependiendo del rango de dichas variables al cual se realice el proceso, se clasifica la pirólisis como rápida, intermedia o lenta. De este modo la pirólisis intermedia es aquella que se da a valores moderados de temperatura (~500°C), tiempo de residencia (~10-30s) y velocidad de calentamiento, encontrándose rendimientos de aceite, char y gas de alrededor de 50, 25 y 25 %p, respectivamente<sup>12</sup>. Es bajo dichas condiciones que Cely<sup>13</sup> desarrolló un modelo cinético basado en un mecanismo de reacción aparente a partir de los polímeros principales presentes en el caucho de la llanta; caucho natural (NR), caucho butadieno (BR) y caucho estireno-butadieno (SBR).

---

<sup>8</sup> KYARI, Mohammed; CUNLIFFE, Adrian y WILLIAMS, Paul T. Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires. En: Energy & Fuels. Mayo, 2005. vol. 19, no.3, p. 1165-1173.

<sup>9</sup> YANG, CHEN y ZHAO. Op. cit, p. 87.

<sup>10</sup> YANG, J; TANGUY, P.A. y ROY, C. Heat transfer, mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle. En: Chemical Engineering Science. Junio, 1995. vol. 50, no. 12, p. 1909-1922.

<sup>11</sup> VECINO MANTILLA, Sebastián, et al. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization. En: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Julio, 2014. vol. 108, p.284-294.

<sup>12</sup> BIRDGWATER. Op. cit, p. 69.

<sup>13</sup> CELY VALDERRAMA, Yeniffer Viviana. Modelo matemático de la pirólisis intermedia de caucho de llantas en un reactor a lecho fijo. Trabajo de Grado Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 74 p.

**Tabla 1. Información sobre pirólisis de caucho de llantas en la literatura.**

<i>Investigadores</i>	<i>Condiciones experimentales</i>			<i>Explicación</i>
	<i>Tipo de reactor</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Velocidad de calentamiento</i>	
<i>Cunliffe y Williams, 1998</i>	Batch	450-600°C	5°C · m <sup>-1</sup>	Aceite con altas concentraciones de PAH principalmente naftaleno, fluoreno y fenantreno y sus derivados alquilados. Se comparó con el contenido de PAH del diésel, el cual mostró un rango similar de PAH pero a concentraciones menores.
<i>Shah et al., 2009</i>	Batch	300-400°C		Se investigó la influencia de un catalizador ácido (SiO <sub>2</sub> ), uno básico (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y una mezcla de ellos sobre la pirólisis de llantas usadas. El rendimiento de los productos se estudió en términos de la temperatura, el tiempo y la cantidad de catalizador. Con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y a 400°C se dio el mayor rendimiento de aceite y menor cantidad de gas.
<i>Zhang et al., 2008</i>	lecho fijo	450-600°C	20°C · m <sup>-1</sup>	La pirólisis convierte las llantas usadas en 3 tipos de productos: un gas, un aceite y un sólido, todos ellos potencialmente reciclables. El gas puede proveer energía para el proceso de pirólisis. El sólido puede ser usado como carbón negro y el aceite mostró tener un poder calorífico alrededor (HHV) de 41-44 MJ/kg.
<i>Rodriguez et al., 2001</i>	Autoclave	300-700°C	15°C · m <sup>-1</sup>	No hay influencia significativa de la temperatura sobre la cantidad y características del producto después de los 500°C. Los líquidos pirolíticos fueron una mezcla de componentes orgánicos C5-C20. El aceite tuvo un HHV de 42 MJ/kg.
<i>Islam et al., 2008</i>	lecho fijo	300-800°C	10 y 60°C · m <sup>-1</sup>	Se pirolizaron llantas de motocicleta para determinar el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en el rendimiento de productos y su composición. El rendimiento máximo de líquidos fue de 49 %p, se obtuvo a una temperatura de 475°C con un tiempo de residencia de 5 s bajo una atmósfera de N <sub>2</sub> . El aceite pirolítico contenía olefinas, especialmente limoneno y aromáticos ligeros, con un HHV de

<i>Ucar et al., 2005</i>	lecho fijo	550-800°C	7°C · m <sup>-1</sup>	42MJ/kg. Se concluyó que el aceite pirolítico puede ser usado como combustible después de aumentar su pureza mediante desulfuración y deshidrogenación. Se pirolizaron llantas de automóviles (PCT) y de camiones (TT). Las propiedades químicas y físicas de los aceites pirolíticos fueron caracterizadas mediante pruebas de GC-FID, GC-MS y H NMR. Se concluyó que el aceite pirolítico del PCT contenía 50% de gasolina, mientras que el de TT 40%. Tras su desulfuración e hidrogenación, el aceite pirolítico de TT puede ser mezclado con gasolina y diésel. El aceite pirolítico de PCT, puede ser utilizado como materia prima en la industria petroquímica.
<i>Gonzales et al., 2001</i>	lecho fijo	300-700°C	20-50°C · m <sup>-1</sup>	La fracción de aceite fue principalmente una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Pueden ser usados como una fuente de químicos refinados o como combustibles.
<i>Li et al., 2004</i>	horno rotatorio	450-650°C	20-50°C · m <sup>-1</sup>	El aceite mostró un rendimiento máximo de 45,1 %p a 500°C. Los aceites pueden ser usados como combustibles líquidos gracias a su poder calorífico de 40-42 MJ/kg, viscosidad de 1,6-3,7 cS y contenido de azufre de 0,97 a 1,54 %p.

Fuente: Banar et al., 2012

Cely propone un modelo matemático para la pirólisis intermedia de caucho de llanta en un reactor tubular vertical a lecho fijo fabricado en acero inoxidable 316L a escala laboratorio que se encuentra en las instalaciones del grupo INTERFASE. El calentamiento de dicho reactor se realiza por medio de una chaqueta de calentamiento eléctrica<sup>14</sup>. Sucediada la reacción, se genera material volátil en la salida, el cual es retirado por arrastre con una corriente de N<sub>2</sub> de alta pureza que garantiza una atmósfera inerte en la zona de reacción. En dicho modelo, no se consideró la posible pérdida de presión en la corriente. El modelo fue validado

<sup>14</sup> ACOSTA, Rolando, *et al.* Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. *En*: Revista de Investigaciones. 2013. vol. 24, no. 1, p. 139-145.

usando datos experimentales que se obtuvieron en el reactor utilizando como materia prima caucho de llanta proveniente de una trituradora comercial de Medellín. La caracterización de dicho caucho se presenta en la Tabla II.

**Tabla 2. Caracterización de la llanta**

<i>Carga del reactor</i>	66,09 g
<i>Concentración de caucho natural</i>	49,46 %p
<i>Concentración de caucho butadieno</i>	15,60 %p
<i>Concentración de caucho estireno</i>	0,35 %p
<i>Negro de humo</i>	34,59 %p
<i>Tamaño de partícula</i>	<1,00 mm
<i>Densidad aparente</i>	347,7 kg · m <sup>-3</sup>
<i>Densidad real</i>	511,9 kg · m <sup>-3</sup>
<i>Porosidad del lecho</i>	0,32

Fuente: Cely Valderrama, 2015

Las dimensiones y otros parámetros de operación del reactor se presentan en la Tabla III.

**Tabla 3. Dimensiones del reactor y parámetros de operación.**

<i>Longitud del reactor</i>	54 cm
<i>Diámetro externo</i>	3,9 cm
<i>Diámetro interno</i>	3,5 cm
<i>Longitud del lecho</i>	20 cm
<i>Potencia del horno</i>	2400 W
<i>Rampa de calentamiento</i>	30°C · min <sup>-1</sup>

Fuente: Acosta et al., 2013

El modelo cinético planteado tiene en cuenta las siguientes suposiciones generales<sup>15</sup>:

- 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 caucho que no reaccionó.

<sup>15</sup> CELY. Op. cit, p. 42.

- Se desprecian las limitaciones difusionales o perfiles térmicos intrapartículas que puedan existir.
- Debido al pequeño diámetro del reactor, el flujo se considera de tipo tapón (no se consideran perfiles radiales).
- Se considera el flujo completamente desarrollado en la longitud de la zona del lecho fijo debido a la alta relación L/D.

Considerando las suposiciones anteriores y el mecanismo de reacción aparente, Cely propone el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para expresar matemáticamente el proceso pirolítico.

$$\text{Caucho Natural (NR)} \quad \frac{\partial C_{NR}}{\partial t} = -k_1 C_{NR}^{n_1} \quad \text{Ec. 1}$$

$$\text{Intermediario (INR)} \quad \frac{\partial C_{INR}}{\partial t} = k_1 C_{NR}^{n_1} - k_2 C_{INR}^{n_2} - k_3 C_{INR}^{n_3} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\text{Líquidos (LNR)} \quad \frac{\partial C_{LNR}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{LNR}}{\partial z} = k_2 C_{INR}^{n_2} \quad \text{Ec. 3}$$

$$\text{Gases (GNR)} \quad \frac{\partial C_{GNR}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{GNR}}{\partial z} = k_3 C_{INR}^{n_3} \quad \text{Ec. 4}$$

$$\text{Caucho butadieno (BR)} \quad \frac{\partial C_{BR}}{\partial t} = -k_4 C_{BR}^{n_4} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\text{Intermediario (IBR)} \quad \frac{\partial C_{IBR}}{\partial t} = k_4 C_{BR}^{n_4} - k_5 C_{IBR}^{n_5} \quad \text{Ec. 6}$$

$$\text{Líquidos (LBR)} \quad \frac{\partial C_{LBR}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{LBR}}{\partial z} = k_5 C_{IBR}^{n_5} \quad \text{Ec. 7}$$

$$\text{Estireno en el caucho (SR)} \quad \frac{\partial C_{SR}}{\partial t} = -k_6 C_{SR}^{n_6} \quad \text{Ec. 8}$$

$$\text{Líquidos (LSR)} \quad \frac{\partial C_{LSR}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{LSR}}{\partial z} = k_6 C_{SR}^{n_6} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $C_j$  es la concentración de la sustancia  $j$ ,  $v_z$  es la velocidad intersticial del fluido de arrastre,  $k_i$  y  $n_i$  se refieren a la constante cinética y al orden de la

reacción respectivamente. Las variables  $t$  y  $z$  son el tiempo y la posición longitudinal en el reactor.

Para el modelo desarrollado, Cely asumió que la entalpía de reacción del caucho de llanta era despreciable y consideró constante la velocidad de calentamiento del lecho<sup>16</sup>, por lo cual, el balance de energía se simplificó a la Ec. 10, donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \beta \quad \text{Ec. 10}$$

El mecanismo de reacción considerado por Cely, así como los parámetros cinéticos del mismo se muestran en el ANEXO A.

El estudio cinético de la pirólisis es de gran importancia para la comprensión del proceso, y crucial para el diseño de reactores y su posterior escalamiento. El modelo desarrollado por Cely demostró tener una buena representación de la influencia de la temperatura en los rendimientos de los productos volátiles en la pirólisis intermedia del caucho de llanta. Sin embargo, éste no logra predecir adecuadamente la influencia del flujo de  $N_2$  a altas temperaturas y altos tiempos de residencia, falencia que se atribuye principalmente a la no inclusión de reacciones de craqueo secundario que puedan presentarse y la suposición de velocidad constante en el fluido de arrastre<sup>17</sup>. Adicionalmente, los resultados no eran cuantitativamente comparables con los datos experimentales pues no se contaba con un valor de peso molecular que permitiera convertir los datos de rendimiento molar a rendimiento en peso. Por otro lado, se considera una versión bastante simplificada del balance de energía en el reactor (Ec. 10), lo cual también puede influir de forma negativa.

El propósito de este trabajo fue incluir dentro del modelo matemático existente un balance de energía riguroso con el fin de mejorar el ajuste de éste a los datos experimentales previamente obtenidos en un reactor a lecho fijo a escala

---

<sup>16</sup> Ibid., p. 43.

<sup>17</sup> Ibid., p. 55-56.

laboratorio. Además, se realizó un estudio paramétrico utilizando el modelo ajustado con el fin de determinar el conjunto de condiciones de operación que permitan obtener la mayor producción de aceites, producto que resulta ser de gran interés para la industria. Para alcanzar los objetivos se recurrió a la literatura y a montajes experimentales con el fin de establecer los parámetros necesarios para el balance de energía. El modelo fue programado en MATLAB®.

Con el fin de tener una referencia confiable, las dimensiones del reactor y condiciones de operación utilizadas en el modelamiento y la programación se mantuvieron con respecto a lo presentado en Tablas II y III.

## 1. METODOLOGÍA

En el siguiente esquema se resume la secuencia metodológica utilizada para desarrollar el presente trabajo. Las actividades se agruparon en cuatro etapas generales: primero, se programó en MATLAB® el modelo de Cely. Segundo, se dedujo una expresión para el balance de energía en el reactor, y se hallaron los valores de los parámetros necesarios para dicha expresión. Tercero, se reprogramó el modelo incluyendo la expresión del balance de energía, además en esta etapa también se comparó la respuesta de ambos modelos. Finalmente, se realizaron los cálculos necesarios para determinar matemáticamente las condiciones de operación que maximizan el rendimiento del producto líquido.



Figura 1. Esquema metodológico

### 1.1. Programación del modelo

El modelo se programó en MATLAB® en su versión R2013a. Para ello fue necesario discretizar los términos diferenciales, de modo que se recurrió al método de las diferencias finitas. El sistema de ecuaciones se resolvió utilizando la función `fsolve` de MATLAB®, la cual funciona para sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales. El sistema se programó de tal forma que para cada paso de tiempo, `fsolve` resolviera las ecuaciones del sistema para la variable  $z$  (longitud del reactor). Dado que se tienen dos etapas en el proceso, una de calentamiento y otra isotérmica, dentro del código se incluyó una línea de decisión que discriminara en cuál de estas etapas se encontraba a un tiempo determinado. Adicionalmente, el sistema de ecuaciones se sometió a un análisis de sensibilidad con el fin de seleccionar el tamaño de paso adecuado, donde éste, se efectuó

iterando el valor del tamaño de paso en el tiempo y el número de particiones del reactor.

El diagrama de flujo del programa se presenta en el ANEXO B.

## 1.2. Balance de energía en el reactor

A partir de la expresión general del balance de energía (Ec. 11<sup>18</sup>), se llegó a una ecuación simplificada según las condiciones de operación y suposiciones hechas sobre el sistema reactivo. Para dicha expresión se determinó la necesidad de asignar valores a los parámetros tal como se tabulan a continuación (Ver Tabla IV).

$$\sum_j \overline{PM}_j C_j C_{p,j} \left( \frac{dT}{dt} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \sum_i (-\Delta H_{r,i}) \gamma_i + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_j \mathbf{J}_j \nabla h_j + \dot{q} \quad \text{Ec. 11}$$

(1)    (2)                    (3)                    (4)                    (5)    (6)

Donde (1) representa el término de acumulación de energía, (2) el flujo convectivo de energía, (3) el calor debido a las reacciones químicas, (4) transporte de calor por conducción, (5) el flujo de energía por difusión molecular y (6) al calor intercambiado entre el sistema y los alrededores.

**Tabla 4. Parámetros del balance de energía**

<i>Nomenclatura</i>	<i>Parámetro</i>
$-\Delta H_i$	<i>Calor de reacción i</i>
$PM_R$	<i>Peso molecular de cauchos (NR, BR y SR)</i>
$PM_L$	<i>Peso molecular de líquidos</i>
$PM_G$	<i>Peso molecular de gases</i>
$C_{p,T}$	<i>Calor específico de la llanta</i>
$C_{p,R}$	<i>Calor específico del caucho</i>
$C_{p,C}$	<i>Calor específico del char</i>
$C_{p,L}$	<i>Calor específico de los líquidos</i>
$C_{p,G}$	<i>Calor específico de los gases</i>
$\dot{q}$	<i>Flujo de calor hacia el reactor</i>

<sup>18</sup> FROMENT, Gilbert F; BISCHOFF, Kenneth B. y WILDE, Juray De. The Modeling of Chemical Reactors. En: Chemical reactor analysis and design. 2 ed. New York: John Wiley, 1979. p. 366-378.

Los parámetros que no se reportaban en la literatura, o que no se reportaban para condiciones similares a las del estudio actual, se calcularon tal como se describe a continuación.

### Peso molecular de líquidos

Según el estudio realizado por Acosta et al., 2015, la composición del producto líquido varía según la temperatura a la cual se lleva a cabo la pirólisis. También se determinó que el tiempo de residencia de los gases puede influir en la composición de los aromáticos en el aceite pirolítico<sup>19</sup>. Por lo tanto, para el cálculo del peso molecular promedio de los líquidos se utilizaron los datos obtenidos por Sánchez y Villamizar<sup>20</sup>, donde se muestra la caracterización de alrededor de 30 a 65 %p de los componentes del aceite pirolítico a diferentes condiciones. Estos datos se presentan normalizados en la Tabla V, así como los pesos moleculares usados para cada compuesto.

Usando el peso molecular de cada compuesto, se ponderó según el porcentaje correspondiente a cada temperatura. Finalmente, el peso molecular del aceite se tomó como el promedio de estos cálculos.

**Tabla 5. Composición normalizada del aceite pirolítico (%p)**

T°C	<i>Limoneno</i>	<i>Benceno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Xileno</i>
400	94,54	0,04	0,29	5,12
466	66,09	0,98	7,68	25,25
533	91,84	0,30	2,21	5,65
600	89,07	0,60	3,26	7,07
PM(g · mol <sup>-1</sup> )	136,24	78,11	92,14	106,16

<sup>19</sup> ACOSTA, Rolando, et al. roduction of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics. En: International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2015. vol. 13, no. 2, p. 189-200.

<sup>20</sup> SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, Yenny Milena y VILLAMIZAR RINCÓN, Diego Fernando. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos. Trabajo de pregrado Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 88 p.

## Peso molecular de los gases

El peso molecular promedio de los gases se calculó ponderando los pesos moleculares de las diferentes sustancias que componen el gas pirolítico, a partir de datos reportados por Kyari et al., 2005. En su estudio, los investigadores evaluaron la influencia del origen de las llantas sobre la composición de los productos y el rendimiento de los mismos, logrando caracterizar el producto gaseoso en un 100%. La siguiente tabla muestra los compuestos y su respectiva concentración en el gas pirolítico en %v.

**Tabla 6. Composición en %v del gas pirolítico.**

	$CO_2$	$CO$	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_8$	$C_3H_6$	$C_4H_{10}$	$C_4H_8/C_4H_6$
<i>Promedio</i>	19,58	8,41	20,80	21,00	9,74	6,92	4,25	3,78	1,01	4,51
<i>SD*</i>	5,35	3,42	5,77	4,89	2,79	3,28	1,11	1,14	0,43	3,98
$PM(g \cdot mol^{-1})$	44,01	28,01	2,02	16,04	30,07	28,05	44,10	42,08	58,12	56,11

\*Desviación estándar

Fuente: Kyari et al., 2005

## Calor específico de llanta, cauchos, char y aceite

Para el cálculo de los calores específicos de las diferentes sustancias se utilizó un equipo TA-DSC Q10 para realizar análisis DSC. Para el caso de la llanta, la prueba se llevó a cabo por duplicado sobre una muestra de llanta triturada obtenida de la empresa mencionada anteriormente. En cuanto al char, el análisis DSC fue realizado también por duplicado sobre dos muestras diferentes obtenidas en el laboratorio de pirólisis del grupo INTERFASE. El calor específico del caucho fue calculado a partir de los datos para el char y la llanta teniendo en cuenta la composición de ésta reportada en la Tabla II. Finalmente, se espera que el efecto de la temperatura sobre la composición del producto líquido de la pirólisis también se evidencie en el calor específico de éste, por lo tanto, el análisis DSC se realizó sobre cuatro muestras diferentes de aceites, cada una obtenida a diferentes condiciones de temperatura. Las pruebas y el cálculo de los calores específicos se hicieron según los estándares de la norma ASTM E1269-11. Los parámetros usados en las pruebas se muestran en la Tabla VII.

**Tabla 7. Parámetros de DSC para el cálculo del calor específico de las muestras de char, llanta y aceite pirolítico según la norma ASTM E1269-11.**

<i>Masa de zafiro</i>	25 mg
<i>Velocidad de calentamiento</i>	20 °C · min <sup>-1</sup>
<i>Rango de temperatura</i>	25-400 °C
<i>Flujo de N<sub>2</sub>*</i>	50 NmL · min <sup>-1</sup>

\*Flujo de nitrógeno medido en condiciones normales (25°C y 1 atm)

Para el cálculo del calor específico, se utilizó la Ec. 12

$$C_{p,m}(T) = C_{p,z}(T) \cdot \frac{D_m(T)W_z}{D_z(T)W_m} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $C_{p,m}(T)$  es el calor específico de la muestra correspondiente a la temperatura  $T$ ,  $C_{p,z}(T)$  el calor específico del zafiro a la misma temperatura,  $D_m(T)$  y  $D_z(T)$  la distancia entre las curvas del blanco y la muestra y el blanco y el zafiro a la temperatura  $T$  respectivamente,  $W_m$  y  $W_z$  la masa de la muestra y de zafiro respectivamente.

Finalmente se calculó el calor específico promedio de cada muestra sobre el rango de temperatura, y posteriormente se promediaron los resultados para cada sustancia.

La masa de cada muestra de aceite utilizada en la prueba ( $m_{DSC}$ ) y las condiciones de pirólisis a las cuales fueron obtenidas se encuentran en la Tabla VIII.

**Tabla 8. Datos de las muestras de aceite sometidas a análisis DSC**

	<i>Aceite#1</i>	<i>Aceite #2</i>	<i>Aceite#3</i>	<i>Aceite#4</i>
<i>Temperatura (°C)</i>	400	466	533	600
<i>Flujo de N<sub>2</sub>(NmL · min<sup>-1</sup>)</i>	233	116	116	155
<i>m<sub>DSC</sub>(g)</i>	6,90E-03	6,20E-03	5,90E-03	8,30E-03

### **Calor específico de los gases**

El calor específico de los gases se calculó como el promedio ponderado del calor específico de cada uno de los componentes del gas pirolítico. Para ello se

utilizaron los datos reportados por Kyari et al., 2005 (Tabla VI). Los calores específicos de los diferentes compuestos se calcularon según la Ec. 13

$$C_{p,i} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3 \quad \text{Ec. 13}$$

Donde  $C_{p,i}$  es el calor específico del compuesto  $i$  y  $A_i, B_i, C_i$  y  $D_i$  son coeficientes tabulados para cada compuesto<sup>21</sup>.

### **Flujo de calor hacia el reactor**

Para el cálculo del flujo de calor ( $\dot{q}$ ), el reactor tubular utilizado por Cely en su tesis de maestría, fue apropiadamente sellado y posteriormente llenado con nitrógeno. A continuación, se inició el calentamiento por medio de la chaqueta de calentamiento, durante el cual, se tabularon los datos de temperatura de la pared contra tiempo transcurrido. La masa de nitrógeno dentro del reactor se calculó a partir de la ecuación de gases ideales, y a partir de los datos registrados, se realiza la derivada numérica  $\frac{dT}{dt}$ . Conocido el calor específico del nitrógeno y la masa de éste, se calcula  $\dot{q}$  a partir del balance de energía (Ec. 14)

$$\dot{q}(t) = mC_p \frac{dT(t)}{dt} \quad \text{Ec. 14}$$

Finalmente se promedian los resultados de cada punto y se toma este valor como el flujo de calor promedio hacia el reactor. El montaje se detalla en el ANEXO C.

### **1.3. Reprogramación del modelo incluyendo el balance de energía**

La ecuación de energía del modelo de Cely (Ec. 10) se reemplazó por la obtenida por el autor (Ver Resultados). El código no fue sustancialmente modificado al incluir esta nueva ecuación, por lo cual la estructura del algoritmo se mantuvo prácticamente inalterada. Sin embargo, se llevó a cabo un nuevo análisis de

---

<sup>21</sup> REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M. y POLING, Bruce E. Appendix A, Property Data Bank. En: The properties of gases and liquids. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 1987. p. 656-732

sensibilidad con el fin de que los tamaños de paso fueran los adecuados para el nuevo sistema de ecuaciones.

Para determinar la validez de los resultados obtenidos por el modelo, se comparó el mismo con los datos reportados en la literatura<sup>22</sup>, así como en el trabajo de Cely<sup>23</sup>, mediante la diferencia porcentual promedio entre los datos; calculada de la siguiente según la Ec. 15

$$\text{diferencia}\% = \frac{|y_{\text{modelo},j} - y_{\text{experimental},j}|}{y_{\text{experimental},j}} \times 100 \quad \text{Ec. 15}$$

Con  $y_{i,j}$  el rendimiento del producto  $j$  obtenido a partir del método  $i$ .

También se calculó la raíz del error cuadrático medio (RECM), de modo que se tuviera otro parámetro de comparación.

#### **1.4. Optimización del rendimiento de aceites**

En el ANEXO D se presenta el planteamiento realizado para el problema de optimización. La temperatura del reactor y el tiempo de residencia de los gases se tomaron como variables de decisión, para las cuales se estableció un intervalo de entre 500 y 720 °C y de entre 1 y 40 s respectivamente. Las ecuaciones del modelo se tomaron como las restricciones del problema y la función objetivo fue la sumatoria de las composiciones de los líquidos de cada caucho (LNR, LBR y SR) a la salida del reactor para el tiempo final. El método de optimización utilizado fue la evaluación directa sobre las funciones para puntos contenidos dentro del rango de las variables de decisión, debido a que las funciones no son convexas lo cual impide la aplicación de métodos numéricos para la solución.

---

<sup>22</sup> ACOSTA. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. Op. cit, p. 142.

<sup>23</sup> CELY. Op. cit, p. 67.

## 2. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para cada una de las etapas descritas anteriormente, y el análisis de los mismos. Algunas consideraciones especiales tuvieron que tomarse durante el desarrollo de algunas de las actividades, dichas consideraciones, se comentan en el apartado correspondiente de cada actividad.

### 2.1. Programación del modelo

En la Figura 2 se presenta un esquema del reactor utilizado para el estudio

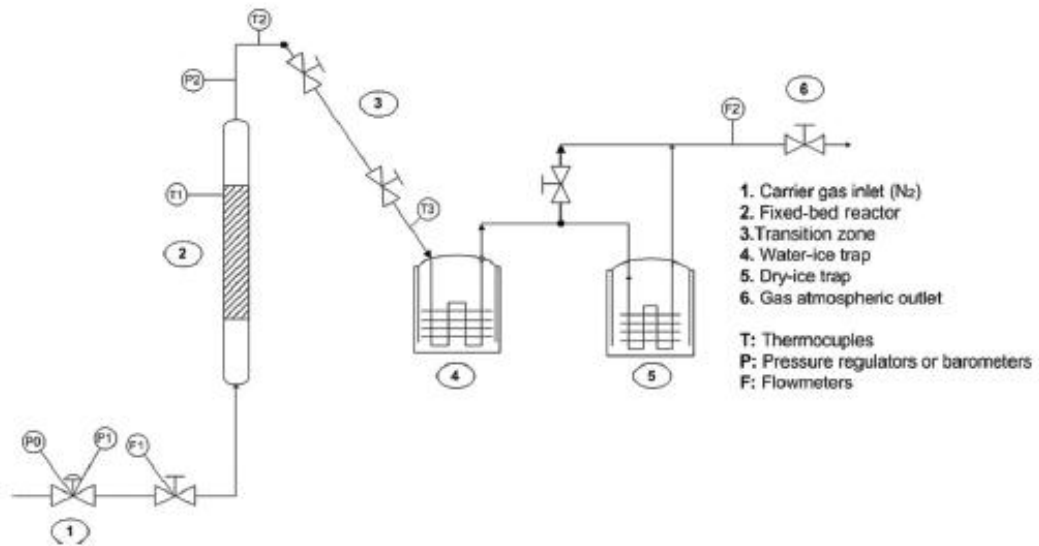


Figura 2. Esquema del equipo utilizado (Acosta et al., 2015)

Se observó que para diferentes tamaños de paso, tanto en  $z$  como en  $t$ , se obtenían fluctuaciones en las curvas de composición de productos contra tiempo, mientras que el comportamiento de los reactivos no mostró ninguna dependencia de estos valores. En la Ec. 16 se presenta el comportamiento de los productos (gases y líquidos).

$$\frac{\partial C_{\text{prod}}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{\text{prod}}}{\partial z} = f(T, C_{\text{reac}}) \quad \text{Ec. 16}$$

Donde  $C_{\text{prod}}$  es la concentración de los productos y  $C_{\text{reac}}$  la concentración de reactivos. Si se discretiza esta expresión, se obtiene la Ec. 17.

$$a_1(C_{\text{prod},i} - C_{\text{prod},i-1}) + a_2(C_{\text{prod},j} - C_{\text{prod},j-1}) = F(T, C_{\text{reac},i,j}) \quad \text{Ec. 17}$$

Con  $a_1 = \frac{1}{dt}$  y  $a_2 = \frac{v_z}{dz}$

Los coeficientes  $a_1$  y  $a_2$  pueden tomarse como el peso relativo de cada término del miembro izquierdo de la igualdad. En MATLAB® la función `fsolve`, utilizada en este trabajo, tiene como argumentos la matriz de inicialización de variables y el conjunto de ecuaciones del sistema. Estas últimas deben estar expresadas de forma homogénea, es decir igualadas a cero. De este modo la función iterará varias combinaciones de variables que hagan que el sistema de ecuaciones sea cero. Por lo tanto si los pesos relativos en la Ec. 17 son muy grandes, el programa asignará valores menores a las concentraciones de productos para que así las ecuaciones cumplan con la restricción. Por lo tanto se buscó la relación  $\frac{a_2}{a_1}$  que permita obtener un resultado para la variable de respuesta dentro de una tolerancia establecida y que garantice que las pruebas a diferentes condiciones sean comparables. Debido a la naturaleza de las reacciones, la cantidad total de moles puede ser considerada constante en el tiempo, por lo tanto, se seleccionó la concentración molar total como la variable de respuesta, tolerando errores porcentuales por debajo de 0,5% (Ec. 18).

$$\text{ERROR}\% = \frac{C_{\text{total,real}} - C_{\text{total,cal}}}{C_{\text{total,real}}} \times 100 \quad \text{Ec. 18}$$

El análisis se realizó fijando la variable  $T$  en 600 °C y con un caudal de gas de arrastre  $Q$  de  $233 \frac{\text{NmL}}{\text{min}}$ . A partir de estos valores, las dimensiones del reactor y la porosidad  $\epsilon$  del lecho, se puede calcular la velocidad axial de los gases. A continuación, suponiendo un número de particiones del reactor igual a  $n$  se calcula  $a_2$  según las Ec. 19 y 20.

$$v_z = Q \frac{T \cdot P_0}{T_0 \cdot P} \cdot \frac{1}{A \cdot \epsilon} \quad \text{Ec. 19}$$

$$a_2 = \frac{dz}{v_z} = \frac{L/n}{v_z} \quad \text{Ec. 20}$$

Donde  $T_0$  y  $P_0$  son condiciones estándar de temperatura y presión,  $A$  es el área transversal del reactor, y  $L$  la longitud del mismo. En la Tabla IX se muestran los resultados del análisis de sensibilidad, donde el tiempo de cómputo también fue monitoreado a fin de establecer que combinación de variables permitía obtener una respuesta aceptable en el menor tiempo.

**Tabla 9. Error porcentual en la concentración total del sistema a diferentes valores de  $n$  y  $dt$**

n	dt (s)					
	0,1	0,05	0,025	$1 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
4	2,10%	1,06%	0,53%	0,22%	-	-
5	-	-	-	-	0,22%	-
10	-	-	-	-	-	0,22%

A partir de los datos de la tabla se calcula una relación  $\frac{a_2}{a_1}$  de aproximadamente  $4 \times 10^{-3}$ , con este valor, es posible calcular el tamaño de paso  $dt$  a partir de la cantidad de particiones  $n$  establecida y para diferentes combinaciones de las variables  $T$  y  $Q$ .

El reactor se dividió en  $n = 5$  partes, pues para este valor se conseguía un buen comportamiento del sistema en un tiempo de cómputo relativamente corto. El programa se corrió para los doce puntos evaluados por Cely obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla X.

Los datos de rendimiento de la Tabla X se dan en %mol, al igual que los reporta Cely. Dichos datos se encuentran dentro del rango reportado por la autora<sup>24</sup>.

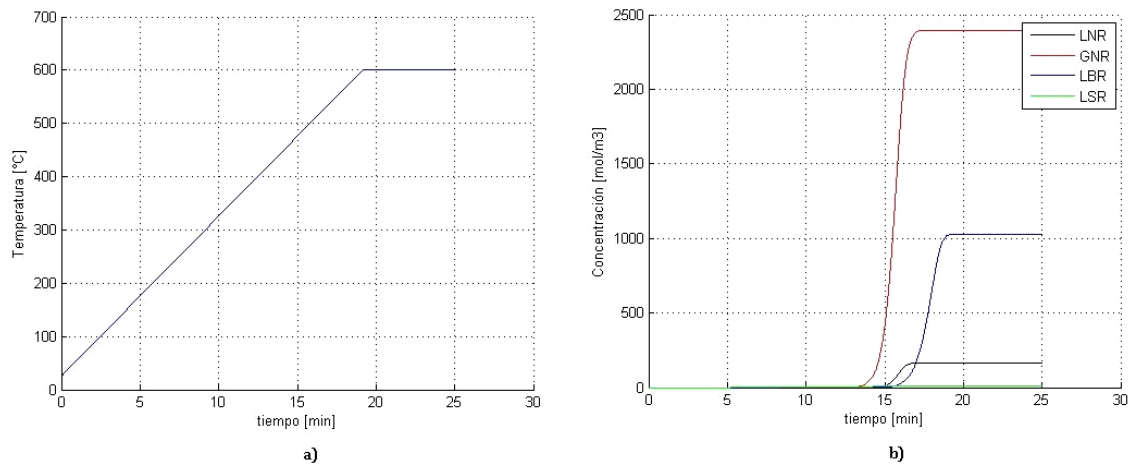
<sup>24</sup> Ibid., p. 67.

**Tabla 10. Rendimiento de aceite y gas en %mol calculados con el modelo para doce puntos diferentes**

T(°C)	Aceite(%mol)			Gas(%mol)		
	Q(NmL · min <sup>-1</sup> )			Q(NmL · min <sup>-1</sup> )		
	116	155	233	116	155	233
400	0,37	0,37	0,37	7,31	7,31	7,31
466	13,56	13,56	13,56	69,75	69,75	69,74
533	31,32	31,36	31,38	66,41	66,48	66,52
600	33,26	33,30	33,32	66,41	66,48	66,52

En el ANEXO B se muestra el algoritmo que utiliza el programa para el cálculo de las incógnitas del modelo. Adicionalmente, se muestran las rutinas utilizadas con el fin de simplificar el código (Figura 7).

En la Figura 3 b) se presenta el perfil de concentración molar obtenido mediante la simulación para los productos (LNR, GNR, LBR, LSR) a  $T = 600^{\circ}\text{C}$  y  $Q = 233 \frac{\text{NmL}}{\text{min}}$ , para los primeros 25 min de la reacción. Se observa que las reacciones de los productos del NR (LNR y GNR) inician alrededor de los 14 min y finalizan poco después de los 15 min, tiempos a los cuales, según la EC. 10, y como se muestra en la Figura 3 a) se tienen temperaturas de entre 425 y más de 500°C. Estos valores concuerdan con los reportados por Cely (Cely Valderrama, 2015). A su vez, las reacciones del BR son controlantes, comenzando a producirse LBR alrededor de los 15 min y terminando de producirse cerca de los 19 min, tiempos a los que corresponden temperaturas de 450 y casi 600°C según Ec. 10.



**Figura 3. a) Aumento de temperatura del reactor contra tiempo y b) Perfil de concentración molar acumulada de productos finales a 600 ° C y 233NmL/min, simulado con el modelo de Cely (Cely Valderrama, 2015).**

## 2.2. Balance de energía en el reactor

Para obtener una expresión para el balance de energía en el reactor se partió de la Ec. 11, haciendo las siguientes suposiciones para simplificar la expresión.

- Al ser el  $N_2$  un gas, su capacidad calorífica es muy baja, y debido a que los flujos utilizados experimentalmente son muy bajos, se considera que la temperatura de la corriente de arrastre es igual a la del sistema en el instante en que entra en él.
- No hay perfil radial de temperatura debido al pequeño diámetro del reactor.
- La temperatura es la misma en todos los puntos del sistema.
- Se desprecia el flujo por difusión debido al tamaño de partícula pequeño respecto a las dimensiones del reactor.

Según las suposiciones anteriores, el gradiente de la temperatura es cero por lo cual los términos (2) y (4) se hacen cero. Adicionalmente se asume nulo el término (5), por lo que realizando el manejo matemático correspondiente y teniendo en cuenta las salidas de los productos, se llega a la Ec. 21 para el balance de energía en el reactor.

$$(m_C C_{p,C} + m_R C_{p,R}) \frac{dT}{dt} = \dot{q} + \sum (-\Delta H_i \gamma_i) V - Q (C_L C_{p,L} + C_G C_{p,G}(T)) T - Q_{C_{N_2}} C_{p,N_2}(T)(T - T_0) \quad \text{Ec. 21}$$

Se asume que la acumulación de energía se da sobre el sólido remanente.  $m_C$ , es la masa del char y  $m_R$  la masa del caucho, la cual varía según la reacción. Aquí,  $x$  es la conversión.

$$m_R = m_{R,0}(1 - x) \quad \text{Ec. 22}$$

El término  $\gamma_i$  se refiere a la velocidad de la reacción  $i$ .

En la Tabla XI se listan los parámetros requeridos por la Ec. 21, detallando la fuente o el método con el cual fue estimado. En el ANEXO E se pueden apreciar con mayor detalle los cálculos realizados.

**Tabla 11. Parámetros del balance de energía**

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Referencia</i>
$-\Delta H_{NR}$	170(kJ · kg <sup>-1</sup> )	Yang y Roy, 1996
$-\Delta H_{BR}$	950(kJ · kg <sup>-1</sup> )	Yang y Roy, 1996
$-\Delta H_{SR}$	160(kJ · kg <sup>-1</sup> )	Yang y Roy, 1996
$C_{p,T}$	1772(J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	DSC/ASTM E1269-11
$C_{p,R}$	1866(J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	Cálculo ponderado*
$C_{p,C}$	1598(J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	DSC/ASTM E1269-11
$C_{p,L}$	1054(J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	DSC/ASTM E1269-11
$C_{p,G}$	$f(T)(J · kg-1 · K-1)^{**}$	Kyari et al., 2005 y Reid et al., 1987***
$PM_L$	131,24(g · mol <sup>-1</sup> )	Acosta et al., 2015 ***
$PM_G$	26,26 (g · mol <sup>-1</sup> )	Kyari et al., 2005***
$\dot{q}$	0,74(W)	Montaje experimental (ANEXO C)

\*A partir de los valores de  $C_{p,T}$  y  $C_{p,C}$  que se calcularon por DSC se calcula  $C_{p,R}$  con ponderando con las composiciones del caucho y las cenizas en la llanta (Tabla II)

\*\*En el ANEXO E se desarrollan los cálculos y se presenta la funcionalidad

\*\*\*En estas referencias no se reportaba el valor del parámetro en sí, sin embargo los datos allí reportados fueron aprovechados para el cálculo pertinente

### 2.3. Reprogramación del modelo incluyendo el BE

El algoritmo de cálculo se mantuvo sin alteraciones mayores. La línea de código correspondiente al aumento de temperatura (Ec. 10) fue reemplazada por la Ec.

21 debidamente discretizada. De la expresión obtenida se despejó la temperatura obteniéndose la Ec. 23.

$$T_{i+1} = \frac{dt}{m_C C_{p,C} + m_R C_{p,R}} \left( \dot{q} + \sum (-\Delta H_i Y_i) V - Q (C_L C_{p,L} + C_G C_{p,G}(T_i)) T_i - Q C_{N_2} C_{p,N_2}(T_i)(T_i - T_0) \right) \quad \text{Ec. 23}$$

Adicionalmente se incluyeron dos subrutinas, las cuales permitieron realizar los cálculos de los calores específicos de gases y de nitrógeno para cada valor de temperatura durante la fase no isotérmica de la reacción. En el ANEXO B se presenta el algoritmo de cálculo usado y las subrutinas asociadas (Ver Figura 7).

Utilizando el valor de  $\dot{q}$  reportado en la Tabla XI, se encontró que el aumento de temperatura se daba muy lentamente, contrario a los  $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  que se esperaban<sup>25</sup>. Al realizar algunos cálculos puntuales, se observó que el flujo de calor no era suficientemente grande como para garantizar que se alcanzaran las temperaturas necesarias para que ocurriera la reacción, por lo tanto, se determinó que el valor encontrado mediante el montaje experimental no representaba adecuadamente el proceso. El flujo de calor fue entonces recalculado a partir de la velocidad de calentamiento reportada para el reactor. De acuerdo al análisis termogravimétrico (TGA) realizado por Cely<sup>26</sup>, la descomposición de la llanta comienza alrededor de los  $170^\circ\text{C}$ , sin embargo, poco antes de alcanzar los  $400^\circ\text{C}$ , la llanta sólo ha perdido alrededor de 10%p de masa (Ver ANEXO F), por lo tanto se puede suponer que los primeros minutos del proceso son netamente de calentamiento, así, la ecuación de energía del reactor podría simplificarse a la Ec. 24.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{q}}{m_T C_{p,T}} \quad \text{Ec. 24}$$

Sustituyendo el término diferencial por  $\beta = 30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} = 0.5\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ , se tiene la Ec. 25.

---

<sup>25</sup> CELY. Op. cit, p. 29.

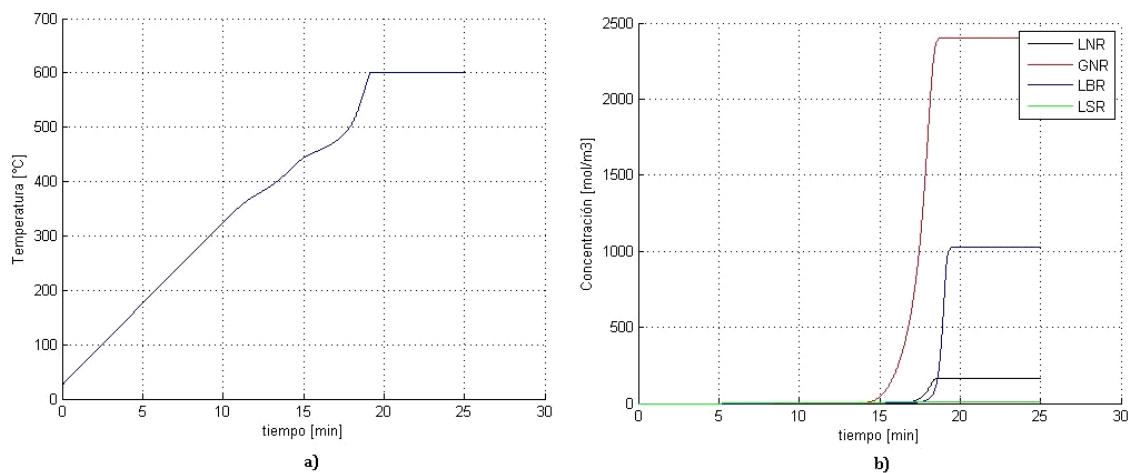
<sup>26</sup> Ibid., p. 33.

$$\dot{q} = \beta m_T C_{p,T} \quad \text{Ec. 25}$$

Lo cual al reemplazar valores permite obtener  $\dot{q} = 58,55 \text{ W}$ , lo cual resulta ser 82 veces más grande que el valor reportado en la Tabla XI. Durante las pruebas realizadas para medir el flujo de calor del horno, se observó que la velocidad de calentamiento se mantenía aproximadamente constante durante las pruebas e igual a  $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , a partir de lo cual se puede suponer que el sistema de control del equipo está programado de tal forma que se garantice dicha velocidad. Es posible que la diferencia entre los dos valores de  $\dot{q}$  se deba a que en las pruebas se utilizó  $\text{N}_2$  en un sistema discontinuo para realizar las mediciones; diferente a lo que realmente sucede en el reactor donde todo el tiempo existe una entrada y salida de nitrógeno de la zona de reacción.

Utilizando  $\dot{q} = 55,55 \text{ W}$  en el código, el sistema mostró un comportamiento más aproximado a lo esperado. En la Figura 4 se muestra el aumento de temperatura del reactor con respecto al tiempo y el perfil de concentración molar para los productos (LNR, GNR, LBR, LSR). Se observa que el incremento de temperatura es aproximadamente lineal hasta poco después de los primeros 10 min de la pirólisis, es decir para temperaturas inferiores a  $350^\circ\text{C}$ , esto posiblemente debido a que a bajas temperaturas los términos de la Ec. 21 relacionados con los calores de reacción y con la salida de productos no son significativos de acuerdo a la cinética del sistema (Ver ANEXO A). A partir de aproximadamente 11 min y hasta alrededor de los 17 min, se observa que la pendiente de la curva comienza a fluctuar, indicando que los términos de reacción y de salida de productos se vuelven más importantes en el balance de energía, lo cual resulta coherente con el aumento de la velocidad de las reacciones y de la concentración de productos a esas temperaturas. Después de los 17 min (aproximadamente), las reacciones del NR y el SR ya se han producido y alrededor de los 20 min el BR también se ha agotado de acuerdo con la Figura 4. b), por lo tanto,  $\gamma_i$  tiende a cero anulando el término de calor de reacción en la Ec. 21, de modo que el término de flujo de calor se hace más importante, lo que explicaría el aumento de pendiente en la curva.

Una vez alcanzada la temperatura final, el algoritmo de cálculo hace la temperatura una constante igual a la temperatura final (Ver Figura 8), por lo cual la curva se vuelve una recta horizontal.



**Figura 4. a) Aumento de la temperatura del reactor contra tiempo y b) Perfil de concentración molar acumulada de productos finales a condiciones de 600°C y 233 NmL/min, simulado a partir del modelo BE (Ec. 21).**

En la Tabla XII se muestran los rendimientos obtenidos para los mismos doce puntos evaluados anteriormente. Al comparar los datos presentados en la Tabla X con los de la Tabla XII se obtiene que la raíz de la diferencia cuadrática media entre los datos es de 0,77%mol para el aceite y de 0,12%mol para los gases. En relación a los rendimientos obtenidos, estos valores resultan pequeños, en especial para los gases donde el rendimiento alcanza el orden de alrededor de 70%mol. No obstante, para una temperatura de 533 °C, se observa una variación de aproximadamente 2%mol en los rendimientos de aceite entre ambos modelos.

**Tabla 12. Rendimiento de aceite y gas en %mol calculados con el modelo al incluir el BE (Ec. 21) para doce puntos diferentes**

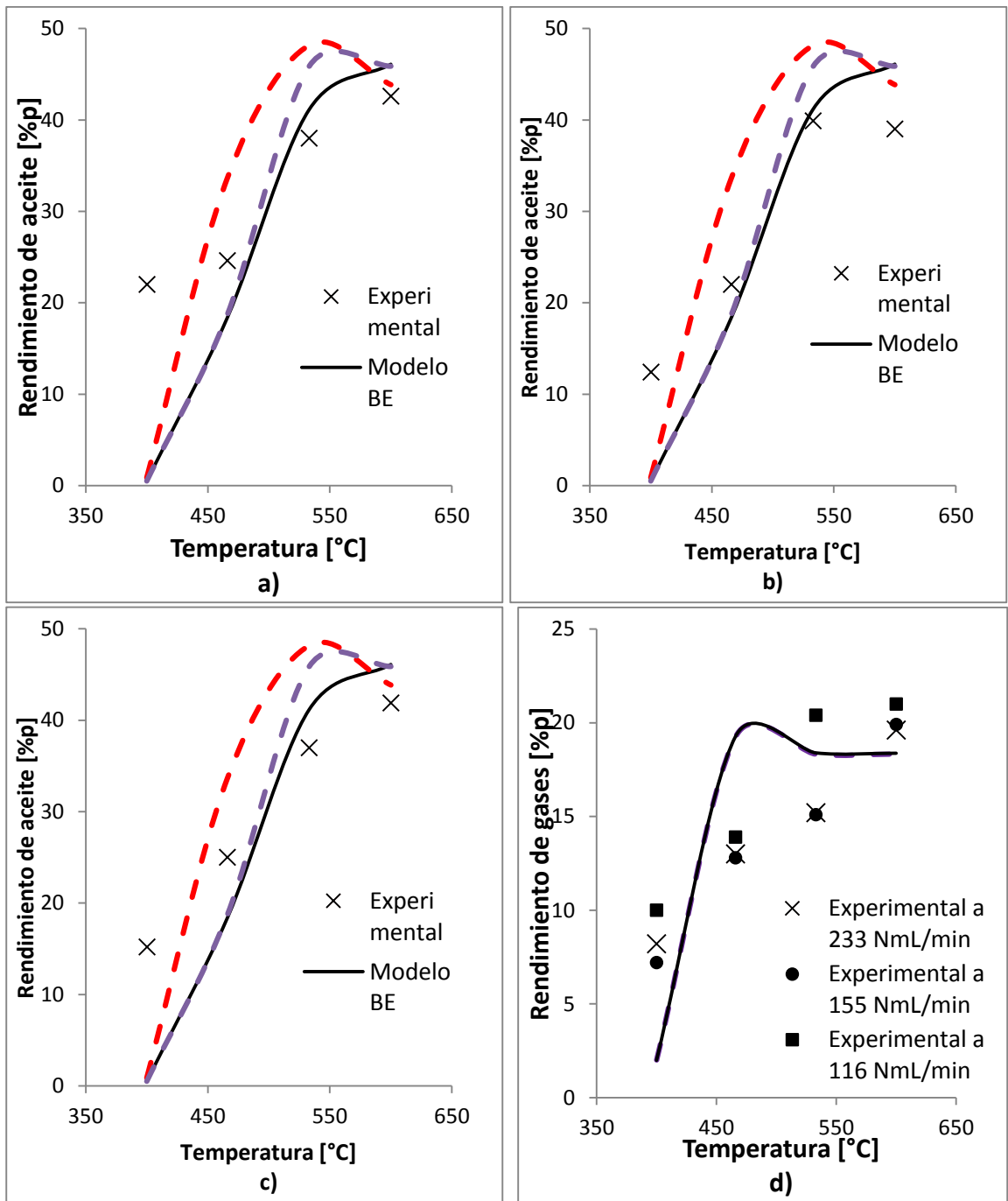
	Aceite(%mol)			Gas(%mol)		
	Q(NmL · min <sup>-1</sup> )			Q(NmL · min <sup>-1</sup> )		
T(°C)	116	155	233	116	155	233
400	0,37	0,37	0,37	7,23	7,23	7,23

466	13,32	13,32	13,32	69,84	69,84	69,84
533	29,81	29,83	29,84	66,64	66,64	66,64
600	33,41	33,42	33,42	66,57	66,57	66,57

Utilizando los pesos moleculares hallados para los productos (Tabla XI), es posible realizar la conversión de los rendimientos obtenidos a %p de modo que sean comparables con los datos experimentales reportados en la literatura para los mismo puntos<sup>27</sup>. Por otro lado, Acosta et al., 2013, desarrolló una ecuación empírica para determinar el rendimiento de aceite a partir de condiciones de operación establecidas con un factor  $R^2$  de 89,9%. En la Figura 5 se presentan las curvas para los rendimientos en %p de productos (aceite y gases) simulados a partir del modelo de Cely<sup>28</sup> y del modelo BE (Ec. 21) en función de la temperatura, y se comparan con los datos experimentales medidos por Sánchez y Villamizar, así como con el rendimiento de aceite calculado con la ecuación de Acosta. En el ANEXO G se presentan los datos utilizados para elaborar las gráficas.

<sup>27</sup> SÁNCHEZ y VILLAMIZAR. Op. cit, p. 28.

<sup>28</sup> CELY. Op. cit, p. 67.



**Figura 5. Rendimientos de productos (aceite y gases) en %p obtenidos a partir del modelo de Cely (Cely Valderrama, 2015) y del modelo BE (Ec. 21) comparados con datos experimentales (Sánchez Rodríguez et al., 2014) y ajustados a la curva empírica (R. A. Acosta et al., 2013). Rendimiento de aceites a) 116 NmL/min, b) 155NmL/min y c) 233 NmL/min. Rendimiento de gases d)**

En el caso del aceite, se observa que los porcentajes de rendimiento simulados resultan bastante alejados de los rendimientos experimentales para una temperatura de 400°C, posiblemente debido a las falencias del modelo para predecir el comportamiento del sistema a valores bajos de temperatura, tal como se mencionó anteriormente. También se observa que para un flujo de gas de arrastre de 116 NmL/min se tiene una diferencia importante en el rendimiento simulado para una temperatura de 600°C, lo cual puede estar relacionado a la no inclusión de reacciones de craqueo secundarias<sup>29</sup>. Al comparar los datos del modelo BE para el aceite con los calculados con la ecuación de Acosta<sup>30</sup>, se aprecia que para temperaturas intermedias (466 y 533°C) existe un gran desfase entre estos. Para los gases, se observa que el modelo BE logra aproximarse a los datos a 600°C, mientras que para temperaturas inferiores se tiene mayor error. Respecto al modelo de Cely, no se observó una diferencia apreciable en las curvas de rendimiento de gases, tal como se ve en la Figura 5 d), mientras que para los datos de aceite se encontró que a 533°C, los dos modelos mostraban diferencia en los rendimientos, siendo el modelo BE el que mayor ajuste tiene respecto a los rendimientos experimentales. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que existe una propagación del error debido a cada uno de los cálculos hechos para hallar los parámetros del modelo, en especial aquellos relacionados con el BE (Tabla XI).

Se espera que el modelo se ajuste mejor a los datos experimentales a temperaturas altas<sup>31</sup>. Al comparar el rendimiento de aceite y de gases calculado con el modelo BE con los datos experimentales de Sánchez y Villamizar para temperaturas de 466, 533 y 600 °C, se encontró que la diferencia porcentual promedio entre los datos es de 10,47% para el aceite y de 17,34% para los gases. Al calcular la raíz del error cuadrático medio (RECM) para los mismos datos, se

---

<sup>29</sup> Ibid., p. 55-56.

<sup>30</sup> ACOSTA. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. Op. cit, p. 142.

<sup>31</sup> CELY. Op. cit, p. 55-56.

obtiene un valor de 4,77%p para el aceite y de 4,03%p para los gases. Así mismo, se realizaron los cálculos pertinentes para los rendimientos obtenidos con la ecuación de Acosta, en este caso, se halló que la diferencia porcentual promedio entre los datos es de 14,89% y la RECM de 8,84%p al comparar el rendimiento de aceite obtenido a partir el modelo BE con el obtenido con la ecuación de Acosta para temperaturas de 466, 533 y 600°C.

#### **2.4. Optimización del rendimiento de aceites**

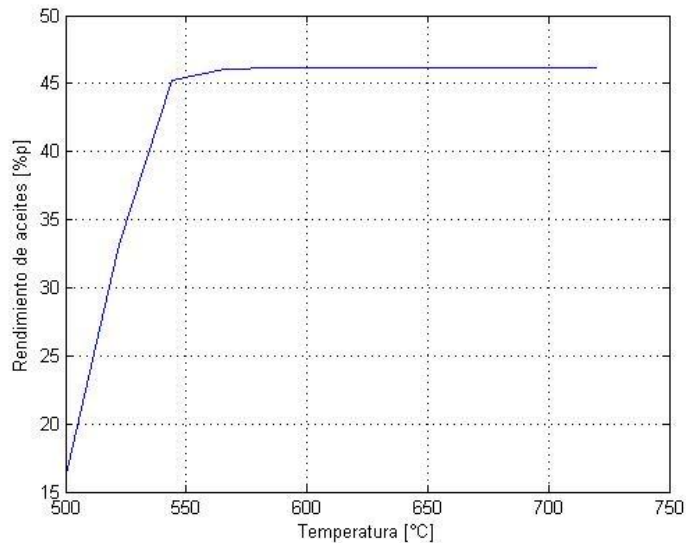
A partir de los cálculos realizados se determinó que la temperatura es la variable que más influye en el rendimiento de aceites, tal como se reporta en la literatura<sup>32</sup><sup>33</sup><sup>34</sup>. Por lo tanto, en el proceso de optimización, se buscó fijar una temperatura óptima en primer lugar, y a continuación, hallar el tiempo de residencia óptimo para ese valor de temperatura. Se realizó un barrido sobre un rango de temperaturas entre 500 y 720°C para un flujo de N<sub>2</sub> fijo a 233 NmL · min<sup>-1</sup> que corresponde a un tiempo de residencia de gases de aproximadamente 11 s, los cálculos se realizaron para 25 min de pirólisis. La Figura 6 muestra el comportamiento obtenido. Se observa que el rendimiento de aceites tiende a estabilizarse alrededor de 46%p para temperaturas superiores a 580°C lo cual concuerda con lo reportado por Acosta et al., 2015. Resulta de interés entonces hallar la temperatura a la cual puede afirmarse que no existe un aumento significativo del rendimiento, dicho valor, será la temperatura óptima de pirólisis.

---

<sup>32</sup> Ibid., p. 49.

<sup>33</sup> ACOSTA. Op cit, p.142-144.

<sup>34</sup> RAJ, Edwin R.; KENNEDY, Z. R. y PILLAI, B. C. Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. *En: Energy Conversion and Management*. Marzo, 2013. vol. 67, no. 67, p. 145-151.



**Figura 6. Curva de rendimiento de aceites contra temperatura con tiempo de residencia de gases de 11s y tiempo de reacción de 25 min**

En la Tabla XIV se muestran los datos obtenidos para el rendimiento de aceites para las temperaturas evaluadas, así como el incremento porcentual entre puntos consecutivos. Se realizó la simulación para temperaturas entre 500 y 720 °C con un aumento de 22°C. Se encontró que entre 588 y 610°C se da un aumento menor al 0,1% en el rendimiento de aceites, es decir que solo se obtienen 0,02 g de aceite adicionales por un aumento de temperatura de 22°C. De lo anterior puede asumirse que un valor intermedio entre ambas temperaturas representaría adecuadamente el punto de estabilización de la gráfica, por lo tanto se asume 600°C como la temperatura de operación óptima.

Fijando una temperatura de operación de 600°C, se prosiguió a realizar el barrido para determinar el tiempo de residencia de gases óptimo. Se realizó la simulación para tiempos de residencia entre 1 y 40 s con incrementos de 5 s, sin embargo, no se encontró ninguna variación entre los resultados. Se esperaba que el modelo no representara una influencia significativa del tiempo de residencia de gases (así como del flujo de gas de arrastre) en el rendimiento de aceites, pero la influencia fue nula para las condiciones evaluadas, lo anterior quizás debido a que el modelo

no considera reacciones de craqueo secundarias, las cuales podrías llevar a una caída en el rendimiento de aceites a tiempo de residencia bajos puesto que la salida de estos del reactor no sería suficientemente rápida como para evitar que reaccionaran.

**Tabla 13. Distribución de rendimiento de aceite con respecto a la temperatura de operación del reactor con tiempo de residencia de gases de 11 s y tiempo de reacción de 25 min**

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Rendimiento de aceites (%p)</i>	<i>Incremento porcentual del rendimiento</i>
500	16,07	-
522	33,16	106,4
544	45,27	36,53
566	46,09	1,801
588	46,14	0,105
610	46,18	0,093
632	46,18	-
654	46,18	-
676	46,18	-
698	46,18	-
720	46,18	-

### 3. CONCLUSIONES

Al incluir el balance de energía (Ec. 21) en el modelo existente, se logró un ajuste a los datos experimentales con un error porcentual medio inferior al 11% respecto a los puntos evaluados con excepción de las temperaturas de 400°C. Sin embargo, no se encontró una diferencia apreciable entre los rendimientos simulados a una misma temperatura a diferentes flujos de gas de arrastre.

La inclusión del balance de energía no basta para que el modelo se ajuste exitosamente a los datos experimentales dentro del rango evaluado. Las principales diferencias se observaron a 400°C y 116 NmL/min, lo cual se atribuye a las reacciones de craqueo secundario que no se tienen en cuenta. En el caso de los gases de pirólisis, el ajuste del modelo a los datos experimentales se da con un error porcentual promedio de aproximadamente 17%

Se logra cierta mejoría al incluir el balance de energía en el modelo con respecto al propuesto por Cely, 2015 para temperaturas intermedias (466 y 533°C). Adicionalmente, durante la deducción de la expresión para el balance de energía fue necesario calcular algunos parámetros del mismo y propiedades de las materias primas y de los productos que resultan de gran importancia en el entendimiento del proceso.

Finalmente, se encontró que a 600°C se obtiene el mayor rendimiento de aceites donde a temperaturas mayores no se evidenció un aumento significativo en el rendimiento, por lo cual, la energía adicional no se aprovechará en la producción. En el caso del tiempo de residencia de gases en el reactor, no fue posible reportar un valor óptimo dado que no se observó ninguna variación en el rendimiento de aceite con respecto a esta variable.

## BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, Rolando, et al. Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirólisis intermedia de caucho de llantas usadas. En: Revista de Investigaciones. 2013. vol. 24, no. 1, p. 139-145.

ACOSTA, Rolando, et al. roduction of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics. En: International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2015. vol. 13, no. 2, p. 189-200.

BANAR, Müfide, et al. Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). En: Energy Conversion and Management. Octubre, 2012. vol. 62, p.22-30.

BOGOTÁ. SECRETARIA DISTRITAL DE MOVILIDAD y SECRETARIA DISTRITAL DE AMBIENTE. Resolución 6981 (27, diciembre, 2011). Por la cual se dictan lineamientos para el aprovechamiento de llantas y neumáticos usados, y llantas no conforme en el Distrito Capital. Registro Distrital. Bogotá, D.C., 2011. no. 4805. p. 136-140.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. En: Biomass and Bioenergy. Marzo, 2012. vol. 38, p. 68-94.

CELY VALDERRAMA, Yeniffer Viviana. Modelo matemático de la pirólisis intermedia de caucho de llantas en un reactor a lecho fijo. Trabajo de Grado Magister en Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015. 74 p.

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1457 (29, julio, 2010). Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Llantas Usadas y se adoptan otras disposiciones. Diario Oficial. Bogotá, D.C., 2010. no. 47786. p. 1-10.

FROMENT, Gilbert F; BISCHOFF, Kenneth B. y WILDE, Juray De. The Modeling of Chemical Reactors. En: Chemical reactor analysis and design. 2 ed. New York: John Wiley, 1979. p. 366-378.

KYARI, Mohammed; CUNLIFFE, Adrian y WILLIAMS, Paul T. Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires. En: Energy & Fuels. Mayo, 2005. vol. 19, no.3, p. 1165-1173.

MUI, Edward L. K.; CHEUNG, W. H y MCKAY, Gordon. Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. En: Journal of Hazardous Materials. Enero, 2010. vol. 175, p. 151-158.

OSPINA, Jaime A. y GIL VILLAD, Stiven. Métodos Para Caracterizar Combustibles Líquidos Y Gaseosos Obtenidos De Llantas En Desuso a Través De Las Normas Astm. En: Lámpsakos. 2011. no. 6, p. 23-31.

RAJ, Edwin R.; KENNEDY, Z. R. y PILLAI, B. C. Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. En: Energy Conversion and Management. Marzo, 2013. vol. 67, no. 67, p. 145-151.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M. y POLING, Bruce E. Appendix A, Property Data Bank. En: The properties of gases and liquids. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 1987. p. 656-732.

SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, Yenny Milena y VILLAMIZAR RINCÓN, Diego Fernando. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos. Trabajo de pre-grado Ingeniería Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014. 88 p.

VECINO MANTILLA, Sebastián, et al. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization. En: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Julio, 2014. vol. 108, p.284-294.

YANG, J. y ROY, C. A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers. En: Thermochimica Acta. Octubre, 1996. vol. 288, no. 1, p. 155-168.

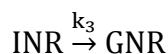
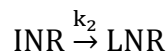
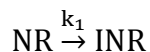
YANG, J; TANGUY, P.A. y ROY, C. Heat transfer, mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle. En: Chemical Engineering Science. Junio, 1995. vol. 50, no. 12, p. 1909-1922.

YANG, Yongrong; CHEN, Jizhong y ZHAO, Guibin. Technical advance on the pyrolysis of used tires in china. En: China-Japan international academic symposium (6, marzo, 2000: Sendai, Japón). Environmental problem in Chinese Iron-Steelmaking industries and effective technology transfer. Sedai, 2000. p. 84-93.

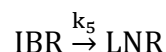
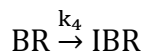
## ANEXOS

### ANEXO A. MECANISMO DE REACCIÓN APARENTE DEL CAUCHO DE LLANTA Y PARÁMETROS CINÉTICOS

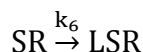
El mecanismo propuesto por Cely<sup>35</sup> comprende las siguientes seis ecuaciones



Donde NR se refiere al caucho natural, INR el intermedio de la reacción del NR, LNR y GNR los productos líquido y gaseoso respectivamente.



Donde BR, IBR y LBR son el caucho butadieno, el intermediario de la reacción del caucho butadieno y el producto líquido de la reacción, respectivamente.



Donde SR y LSR, se refieren al caucho estireno y al producto líquido de la reacción del mismo.

El término  $k_i$  se refiere a la constante cinética de la reacción  $i$ . La cinética de cada reacción se establece a partir de los parámetros obtenidos en el estudio realizado por Cely<sup>36</sup>. En la Tabla XV se presentan los parámetros para cada reacción.  $k_0$  es el factor pre-exponencial de la expresión de Arrhenius,  $E_a$  es la energía de activación, y  $n_i$  es el orden de la reacción  $i$ .

---

<sup>35</sup> CELY. Op. cit, p. 38-39.

<sup>36</sup> Ibid., p. 31.

**Tabla 14. Parámetros cinéticos para las reacciones del mecanismo de reacción**

<i>Reacción</i>	$k_0$	$E_a$ (kJ/mol)	$n_i$
1	$6,97 \times 10^{12}$	217,33	1,77
2	$3,69 \times 10^{34}$	589,73	1,90
3	$9,99 \times 10^{19}$	333,13	1,32
4	$4,01 \times 10^{13}$	228,88	1,25
5	$1,07 \times 10^{17}$	295,81	0,94
6	$3,31 \times 10^{16}$	255,99	1,43

**Fuente: Cely Valderrama, 2015**

## ANEXO B. ALGORITMO DEL CÓDIGO

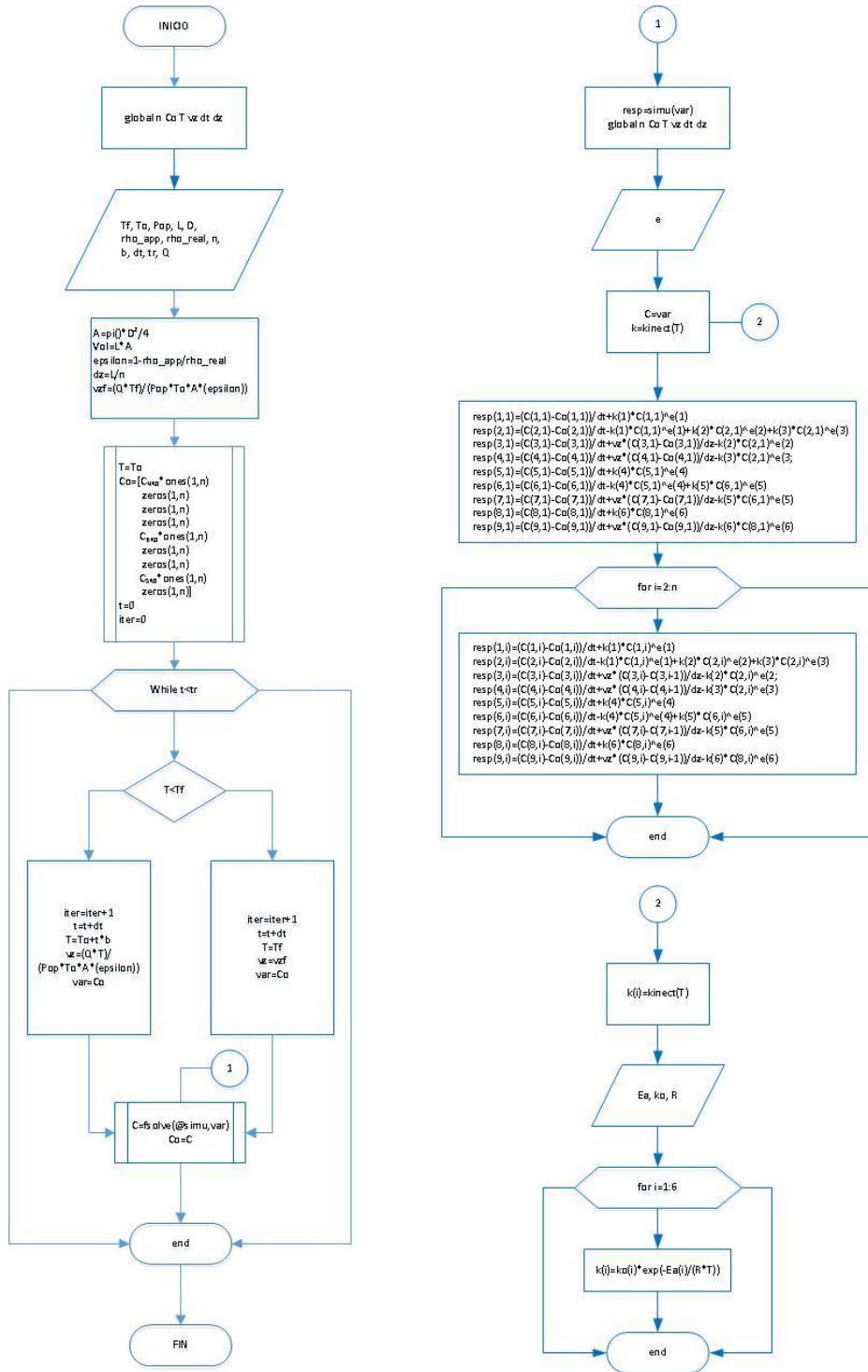


Figura 7. Diagrama de flujo para el modelo

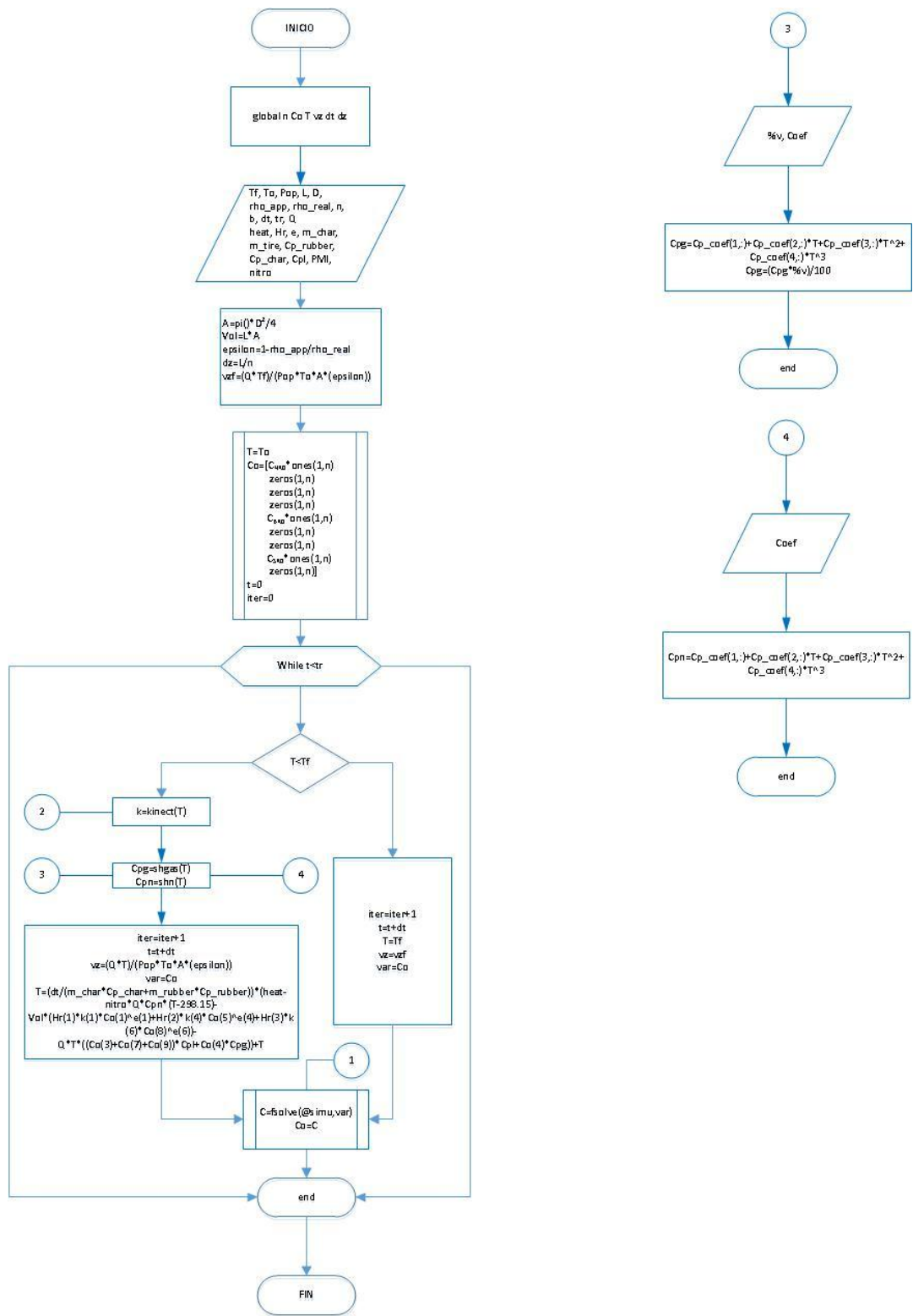
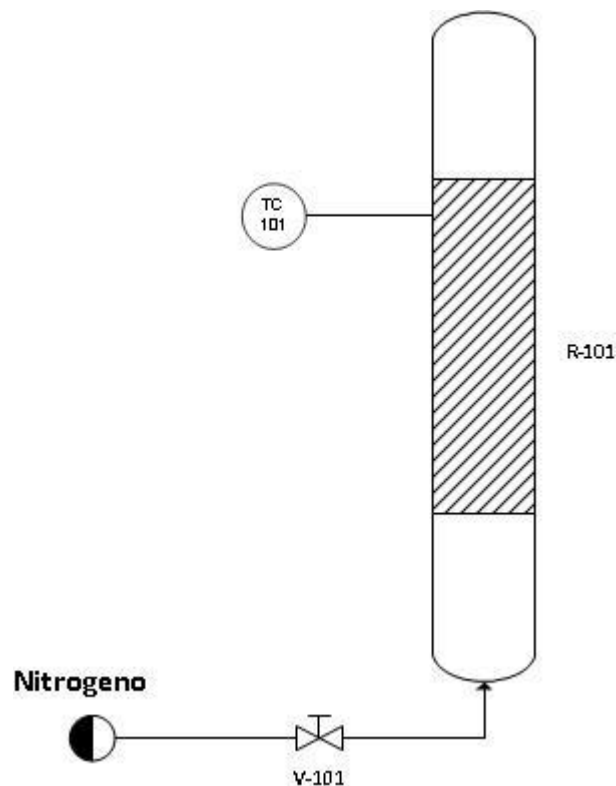


Figura 8. Diagrama de flujo para el modelo BE

## ANEXO C. MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Figura 9 se muestra el montaje utilizado para realizar las pruebas a partir de las cuales se calculo el flujo de calor hacia el reactor. R-101 es el reactor de pirólisis, V-101 es una válvula manual con la cual se da paso al gas y TC 101 es el controlador de temperatura. Para cada prueba, este equipo fue llenado con N<sub>2</sub> después de haber sido purgado tres veces con mismo gas. El equipo posee un tablero electrónico en el cual es posible fijar la temperatura a la cual se quiere llegar.



**Figura 9. Montaje experimental para la medición del flujo de calor hacia el reactor**

Se realizaron tres pruebas, donde en cada una se estableció una temperatura final de 600°C y se dejó operar al equipo durante 1 hora, durante la cual se tomaron datos de temperatura de la pared cada 2 minutos. En las tres pruebas se observó que el aumento de temperatura se daba durante los primeros 14 minutos, tiempo después del cual la curva de control se estabilizaba. Por lo tanto se utilizaron los

datos de los primeros 14 minutos para realizar el cálculo de flujo de calor, así, para cada punto medido se calculó  $\dot{q}$  según Ec. 13. A continuación los datos se promediaron. En la Tabla XVI se muestran los datos obtenidos.

**Tabla 15. Resultados de las pruebas para flujo de calor hacia el reactor.**

t	<i>Prueba 1</i>				<i>Prueba 2</i>				<i>Prueba 3</i>			
	T	$C_p$	dT/dt	$\dot{q}$	T	$C_p$	dT/dt	$\dot{q}$	T	$C_p$	dT/dt	$\dot{q}$
min	K	$\frac{J}{\text{mol} \cdot K}$	$\frac{K}{\text{min}}$	W	K	$\frac{J}{\text{mol} \cdot K}$	$\frac{K}{\text{min}}$	W	K	$\frac{J}{\text{mol} \cdot K}$	$\frac{K}{\text{min}}$	W
0	303,15	29,17	-	-	298,15	29,18	-	-	303,15	29,17	-	-
2	462,15	29,45	79,50	1,76	449,15	29,40	75,50	1,67	437,15	29,36	67,00	1,48
4	544,15	29,82	41,00	0,92	546,15	29,83	48,50	1,09	546,15	29,83	54,50	1,22
6	606,15	30,17	31,00	0,70	614,15	30,22	34,00	0,77	613,15	30,21	33,50	0,76
8	653,15	30,47	23,50	0,54	663,15	30,53	24,50	0,56	663,15	30,53	25,00	0,57
10	690,15	30,71	18,50	0,43	701,15	30,78	19,00	0,44	703,15	30,80	20,00	0,46
12	723,15	30,93	16,50	0,38	736,15	31,02	17,50	0,41	740,15	31,05	18,50	0,43
14	754,15	31,15	15,50	0,36	768,15	31,25	16,00	0,38	766,15	31,23	13,00	0,30
		<i>Promedio</i>		0,73		<i>Promedio</i>		0,76		<i>Promedio</i>		0,75

Se promediaron los promedios de cada prueba y ese valor se tomó como el flujo de calor promedio hacia el reactor, el cual se encuentra reportado en la Tabla XI.

## ANEXO D. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN

### D1. CONJUNTOS

$$R_x = \{1, 2, \dots, 6\}$$

$$S = \{NR, INR, LNR, GNR, BR, IBR, LBR, SR, LSR\}$$

$$R_{ub} = \{NR, BR, SR\} \subseteq S$$

$$R_{eac} = \{NR, INR, BR, IBR, SR\} \subseteq S$$

$$P_{rod} = \{LNR, GNR, LBR, SBR\} \subseteq S$$

$$t = \{t_1, t_2, \dots, t_f\}$$

$$z = \left\{ \frac{1L}{n}, \frac{2L}{n}, \dots, L \right\}$$

Sea  $R_x$  el conjunto de las reacciones, indexado con  $r$

Sea  $S$  el conjunto de los diferentes compuestos, indexado con  $s$

Sea  $R_{ub}$  el subconjunto de los diferentes cauchos de la llanta, indexado con  $rub$

Sea  $R_{eac}$  el conjunto de las sustancias que reaccionan, indexado con  $reac$

Sea  $P_{rod}$  el conjunto de los productos de la pirólisis, indexado con  $p$

Sea  $t$  los puntos de tiempo sobre los que se hará la evaluación

Sea  $z$  el conjunto de puntos sobre la longitud  $L$  del reactor sobre los que se hará la evaluación

### D2. PARÁMETROS

$L$	Longitud del reactor (m)
$A$	Área transversal del reactor ( $m^2$ )
$V$	Volumen del reactor ( $m^3$ )
$D_z$	Tamaño de paso en $z$ (m)
$D_t$	Tamaño de paso en $t$ (s)
$T_0$	Temperatura ambiente (K)
$P_{op}$	Presión de operación (bar)
$\epsilon$	Porosidad del lecho
$t_f$	Tiempo de reacción (s)
$N$	Particiones de la longitud del reactor
$k_o(R_x)$	Factor pre-exponencial
$E_a(R_x)$	Energía de activación de la reacción ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$e(Rx)$	Orden de la reacción
$R$	Constante de los gases
$C_0(S, z)$	Concentración inicial de la sustancia $s$ en el punto $z$ del reactor ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\dot{q}$	Flujo de calor promedio (W)
$-\Delta H_r(\text{Rub})$	El calor de reacción ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
$m_{\text{char}}$	Masa del char (kg)
$m_{\text{tira}}$	Masa de llanta (kg)
$C_{p,R}$	Calor específico promedio del caucho de llanta ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$C_{p,T}$	Calor específico promedio de la llanta ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$C_{p,L}$	Calor específico de los líquidos ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$PM_L$	Peso molecular de líquidos ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$PM_R(\text{Rub})$	Peso molecular de los cauchos de la llanta ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$C_{N_2}$	Concentración de nitrógeno ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
%vol	Vector de composición volumétrica de los gases
$\text{Coef}_G = [A, B, C, D]$	Coeficientes para el polinomio del calor específico de los gases
$\text{Coef}_{N_2} = [A, B, C, D]$	Coeficientes para el polinomio del calor específico del nitrógeno

### D3. VARIABLES

$t$	Tiempo (s)
$T_f$	Temperatura del reactor al tiempo $t$ (K)
$T(t)$	Temperatura final (K)
$\tau$	Tiempo de residencia de gases (s)
$Q(t, \tau)$	Flujo volumétrico del gas de arrastre ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$v_z(t, \tau)$	Velocidad intersticial de flujo axial ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$m_R(t)$	Masa de caucho remanente (kg)
$C(S, z, t)$	Concentración de la sustancia s en la longitud z al tiempo t ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$k(Rx, t)$	Constante cinética de la ecuación r al tiempo t $\text{s}^{-1}$
$C_{p,G}(t)$	Calor específico de los gases al tiempo t ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ )
$C_{p,N_2}(t)$	Calor específico de nitrógeno al tiempo t ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ )

#### D4. LÍMITES

$$500 < T_f < 720 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$1 < \tau < 40 \text{ (s)}$$

#### D5. RESTRICCIONES

$$Q(t, \tau, T_f) = \left(\frac{V}{\tau} \cdot \epsilon\right) \left(\frac{T(t)}{T_f}\right) \quad \text{Ec. 26}$$

$$v_z(t, \tau) = \left(\frac{Q(t, \tau)}{A}\right) \left(\frac{1}{\epsilon}\right) \quad \text{Ec. 27}$$

$$k(r, t) = k_0(r) \exp\left(\frac{E_a(r)}{R \cdot T(t)}\right) \quad \text{Ec. 28}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t}(s, z, t) + v_z(t, \tau) \frac{\partial C}{\partial z}(s, z, t) = \sum k(r) C(\text{reac}, z, t)^{e(r)} \quad \text{Ec. 29}$$

$$C_{p,G} = A + BT + CT^2 + DT^3; \text{ con } A, B, C, D \in \text{Coef}_G \quad \text{Ec. 30}$$

$$C_{p,N_2} = A + BT + CT^2 + DT^3; \text{ con } A, B, C, D \in \text{Coef}_{N_2} \quad \text{Ec. 31}$$

$$m_R(t) = \sum_{\text{Rub}} C(\text{rub}, 1, t) PM_R(\text{rub}) \quad \text{Ec. 32}$$

$$C_L = C(\text{LNR}, z, t) + C(\text{LBR}, z, t) + C(\text{LSR}, z, t) \quad \text{Ec. 33}$$

$$C_G = C(\text{GNR}, z, t) \quad \text{Ec. 34}$$

$$\begin{aligned}
 (m_C C_{p,C} + m_R(t) C_{p,R}) \frac{dT}{dt}(t) = \dot{q} + \sum (-\Delta H_r(\text{rub}) k(r, t) C(\text{rub}, t)) V \\
 - Q(t, \tau, T_f) (C_L(z, t) C_{p,L} + C_G(z, t) C_{p,G}(t)) T(t) - Q(t) C_{N_2} C_{p,N_2}(t) (T(t) - T_0)
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 35}$$

## D6. FUNCIÓN OBJETIVO

$$\max z = C_L(L, t_f)
 \tag{Ec. 36}$$

## ANEXO E. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL BE (EC. 21)

### E1. CALOR ESPECÍFICO DE LA LLANTA, CHAR Y CAUCHOS

El análisis DSC se realizó por duplicado para una muestra de llanta obtenida de una trituradora comercial de Medellín, mientras que para el char se tomaron dos muestras obtenidas a diferentes condiciones de operación, para la cuales se realizaron las pruebas por duplicado. En la Tabla XVII se muestran las masas utilizadas para cada prueba.

Tabla 16. Masa en mg de las muestras de char y de la muestra de llanta utilizadas en la prueba DSC para el cálculo de calor específico según la norma ASTM E1269-11.

Zafiro	Llanta #1	Llanta #2	Char P10 #1	Char P10 #2	Char P12 #1	Char P12 #2
25	6,60	5,50	5,50	7,00	5,40	5,40

A partir de los datos anteriores, y utilizando los datos arrojados por el equipo de DSC, se pueden construir las curvas mostradas en la Figura 10.

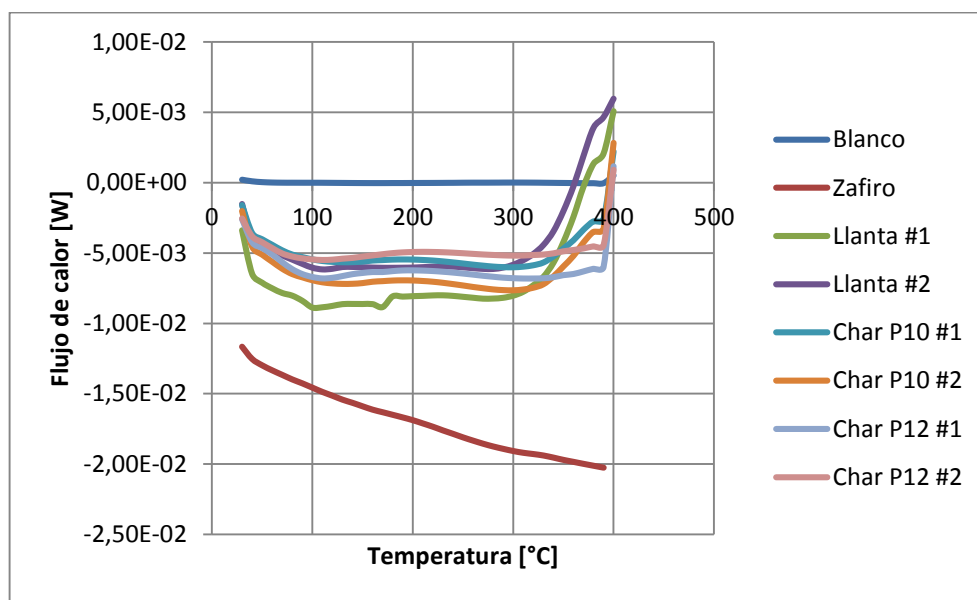


Figura 10. Curva de flujo de calor contra temperatura obtenida por DSC para las muestras de caucho de llanta y char.

Así, se aplica la Ec. 11 y se calcula el calor específico punto a punto. Los resultados se promediaron y se obtuvieron los valores reportados en la Tabla XVIII.

**Tabla 17. Resultados de cálculo de calor específico de la llanta y el char según la norma ASTM E1269-11.**

	<i>Llanta #1</i>	<i>Llanta #2</i>	<i>Char P10 #1</i>	<i>Char P10 #2</i>	<i>Char P12 #1</i>	<i>Char P12 #2</i>
$C_p$ ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	1913,7	1630,4	1549,6	1549,6	1825,9	1466,4
<i>SD</i>	152,7	139,1	92,2	92,7	119,2	88,0
$C_p$ ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	1772		1598			

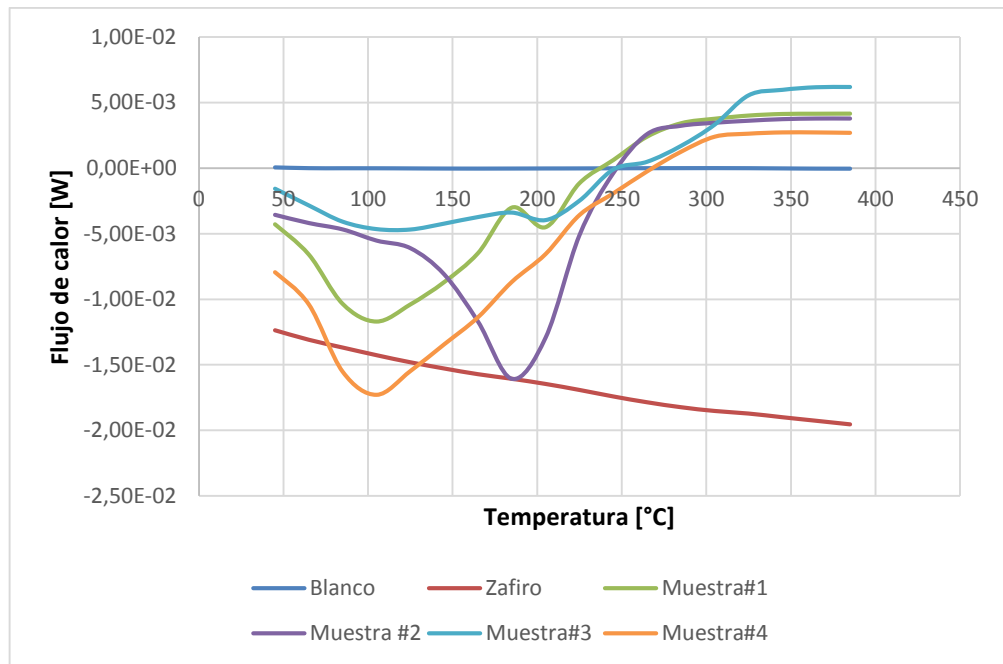
Finalmente, se calculó el calor específico del caucho a partir de la composición de la llanta reportada en la Tabla II ponderando de la siguiente manera:

$$C_{p,R} = \frac{C_{p,T} - C_{p,C}w_C}{w_R} \quad \text{Ec. 37}$$

Donde  $w_C$  y  $w_R$  son la composición másica de char y de caucho en la llanta respectivamente.

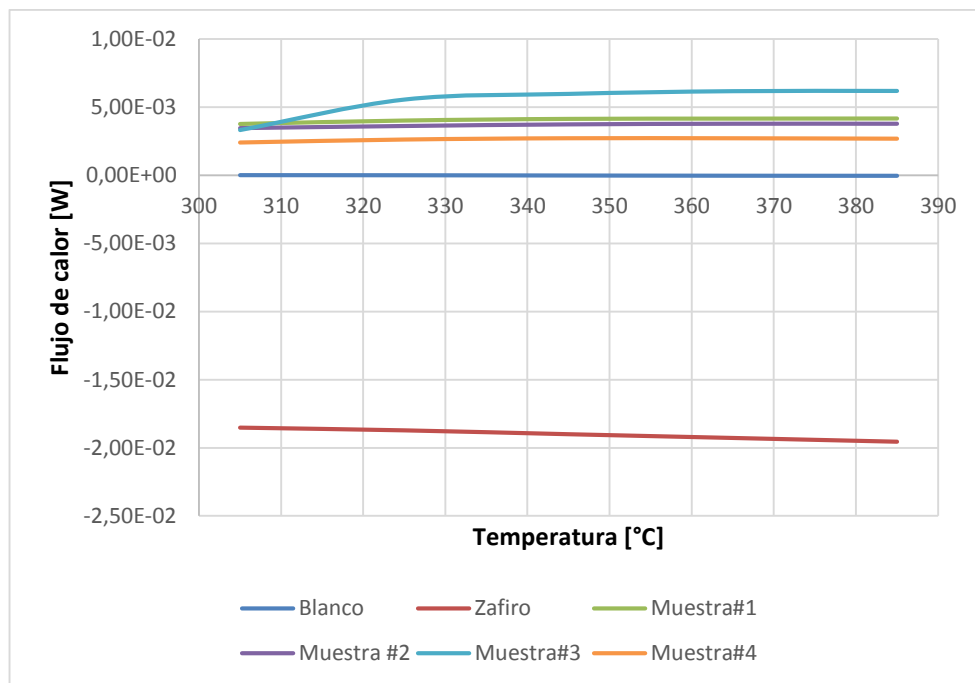
## **E2. CALOR ESPECÍFICO DEL ACEITE**

Para el cálculo del calor específico del aceite se utilizaron los datos reportados en la Tabla VIII y los datos obtenidos por DSC para construir la Figura 11.



**Figura 11. Curva de flujo de calor contra temperatura obtenida por DSC para las muestras de aceite.**

En la Figura se observa una gran variabilidad entre los datos, fluctuaciones que pueden ser atribuidas a cambio de fase en las muestras. Sin embargo, se puede apreciar que las curvas tienden a estabilizarse a temperaturas mayores a 300 °C, por lo tanto, los cálculos se realizaron en estos puntos. En Figura 12 se presentan las curvas DSC para las muestras sobre los 300°C.



**Figura 12. Curva de flujo de calor contra temperatura obtenida por DSC para las muestras de aceite para temperaturas superiores a 300°C.**

Finalmente se obtienen los datos reportados en la Tabla XIX. Si se realiza un promedio aritmético de las muestras se obtiene un valor de  $911,4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para el calor específico del aceite, sin embargo se calcula que la desviación entre los datos es de alrededor del 46% por lo que se puede afirmar que dicho valor no representa adecuadamente los datos. Se optó por realizar un promedio ponderado, pues se espera que el valor calculado sea más representativo. Así, se calculó un calor específico de aceites de  $1054 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Tabla 18. Resultados de cálculo de calor específico de la llanta y el char según la norma ASTM ASTM E1269-11.**

	<i>Muestra#1</i>	<i>Muestra #2</i>	<i>Muestra#3</i>	<i>Muestra#4</i>
$C_p \text{ (J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	853,8	860,5	1469,5	461,9
<i>SD</i>	34,4	32,3	68,4	24,9

### E3. CALOR ESPECÍFICO DE GASES

Para este cálculo se siguió el procedimiento mencionado en la sección de metodología y se halló la siguiente funcionalidad.

$$C_{p,G}(T) = 23,95 + 9,37 \times 10^{-2}T - 4,16 \times 10^{-5}T^2 + 7,43 \times 10^{-9}T^3 \quad \text{Ec. 38}$$

### E4. PESO MOLECULAR DE ACEITE

En la Tabla XX se muestra la composición del aceite de pirólisis (%p) obtenido a diferentes condiciones de temperatura. Los datos fueron normalizados a partir de los reportados por Sánchez y Villamizar (Sánchez Rodríguez et al., 2014).

**Tabla 19. Composición normalizada en %p del aceite de pirólisis a diferentes condiciones de temperatura (Sánchez Rodríguez et al., 2014)**

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Limoneno</i>	<i>Benceno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Xilenos</i>
400	94,54	0,04	0,29	5,12
466	66,09	0,98	7,68	25,25
533	91,84	0,29	2,20	5,65
600	89,07	0,60	3,25	7,07
PM (g · mol <sup>-1</sup> )	136,24	78,11	92,14	106,16

Se calculó el peso molecular del aceite para cada una de las temperaturas ponderando los pesos moleculares de cada sustancia con la composición respectiva. Se obtuvo un peso molecular de aceite igual a 131,24 g · mol<sup>-1</sup> con una desviación estándar entre los datos de 4,46 g · mol<sup>-1</sup>.

### E5. PESO MOLECULAR DE GASES

A partir de las composiciones mostradas en la Tabla VI y utilizando los pesos moleculares de cada compuesto, se ponderó un peso molecular promedio para los gases de pirólisis de 26,26 g · mol<sup>-1</sup> con una desviación estándar de 3,20 g · mol<sup>-1</sup>.

## ANEXO F. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DEL CAUCHO DE LLANTA.

En la Figura 13 se observa que para temperaturas inferiores a 350°C la pérdida de masa en la llanta es menor al 10%p.

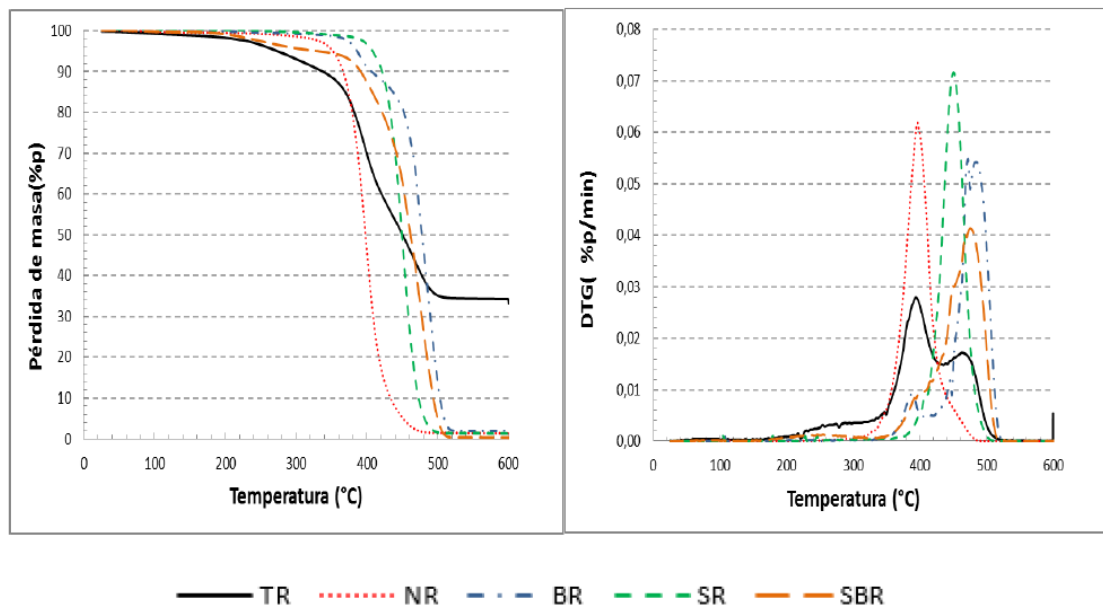


Figura 13. Degradación térmica en atmósfera inerte de nitrógeno por TGA y curva de DTG de la muestra de TR, NR, BR y SBR

## ANEXO G. RENDIMIENTO MÁSSICO DE ACEITE Y GASES

En la Tabla XX se presentan los datos a partir de los cuales se construyeron las curvas presentadas en la Figura 5.

**Tabla 20. Rendimientos de productos (aceite y gases) en %p obtenidos a partir del modelo BE (Ec. 21) comparado con datos experimentales y ajustados a la curva empírica.**

T(°C)	Q(NmL · min <sup>-1</sup> )	Modelo BE (%p)		Sánchez y Villamizar, 2014 (%p)		Acosta et al., 2013 (%p)
		Aceite	Gases	Aceite	Gases	Aceite
400	233	0,51	2,00	22,0±5,0	8,2±1,5	0,88
466		18,37	19,28	24,6±0,3	13,0±1,0	33,63
533		45,73	18,42	38,0±4,0	15,2±0,7	48,17
600		45,94	18,41	42,6±1,0	19,6±0,6	43,86
400	155	0,51	2,00	15,2±0,8	7,2±0,2	0,88
466		18,37	19,28	25,0±2,0	12,8±1,6	33,63
533		45,74	18,42	37,0±3,0	15,1±0,1	48,17
600		45,94	18,41	41,9±0,3	19,9±0,1	43,86
400	116	0,51	2,00	12,4±0,5	10,0±2,7	0,88
466		18,37	19,28	22,0±1,7	13,9±0,4	33,63
533		45,73	18,42	39,9±3,5	20,4±0,3	48,17
600		45,94	18,41	39,0±1,2	21,0±0,6	43,86

**Fuente: Sánchez y Villamizar, 2014; Acosta et al., 2013.**